



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS DE ERECHIM
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

LAURA BEHLING

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO - PEROXIDAÇÃO
(ECP) NO TRATAMENTO DE FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO**

ERECHIM

2021

LAURA BEHLING

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO - PEROXIDAÇÃO
(ECP) NO TRATAMENTO DE FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO**

Projeto apresentado como requisito para obtenção do título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA – da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS – Campus Erechim.

Orientadora: Gean Delise L. Pasquali Vargas
Co-orientadora: Clarissa Dalla Rosa

ERECHIM

2021

LAURA BEHLING

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO - PEROXIDAÇÃO
(ECP) NO TRATAMENTO DE FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Gean Delise Leal Pasquali Vargas.

Defendido em banca examinadora em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Gean Delise Leal Pasquali Vargas
(Orientadora)

Clarissa Dalla Rosa
(Coorientadora)

Márcio Antônio Fiori
(Membro externo - UNOCHAPECÓ)

Rogério Marcos Dallago
(Membro externo - URI campus Erechim/RS)

Eduardo Pavan Korf
(Membro interno - PPGCTA)

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro e maior agradecimento é, e sempre será, para a minha amada mãe Ivani, que é a pessoa que sempre me dá forças para seguir em frente, sempre me apoiando e demonstrando o quanto me ama.

Gostaria de agradecer por ter a melhor orientadora que eu poderia imaginar, que sempre me ajudou, que é uma pessoa incrível, professora Gean. Tive muita sorte em ter a sua orientação.

Quero agradecer ao Vilson, minha dupla de laboratório, por todo o apoio, ajuda e amizade. Me faltam palavras pra demonstrar o quanto sou grata por tudo. E quero agradecer a Suzana, que me ajudou muito além do que eu poderia imaginar, tanto ajuda acadêmica, quanto pessoal.

Durante esse período atípico que estamos vivendo, com a pandemia, preciso agradecer ao apoio de algumas pessoas que, de alguma forma, estiveram ao meu lado: Felipe, Denys, Fernando, Bruno, Bruna, Paola, Larissa e Jeane.

Gostaria de agradecer aos membros da banca, de qualificação e de defesa, por terem aceitado o convite de participar dessa etapa importante da minha vida e por todas as sugestões recebidas.

Agradeço a todos os discentes, técnicos do laboratório, docentes e companheiros de pesquisa, que, direta ou indiretamente, estiveram presentes nesse período do mestrado.

Para finalizar, eu agradeço a instituição Universidade Federal da Fronteira Sul.

RESUMO

Na sociedade atual, é notável o aumento da preocupação com relação aos recursos hídricos. Tendo essa afirmação em vista, diversas portarias e legislações determinam padrões e condições de lançamento de efluentes em corpos de água. Entretanto, existem diversos contaminantes que não estão enquadrados nessas diretrizes por serem encontrados em baixas concentrações e devido ao pouco conhecimento de seus efeitos a longo prazo. Esses contaminantes são chamados emergentes, e nesta categoria estão incluídos fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos, hormônios, dentre outros. Existem estudos que indicam a baixa biodegradabilidade destes compostos no meio ambiente e sua alta toxicidade aos organismos vivos, incluindo seres humanos. As estações de tratamento de água convencionais não possuem etapas dedicadas à remoção destes compostos, fazendo-se necessário o desenvolvimento de técnicas capazes de degradar ou remover estes contaminantes, associando baixo custo com alta eficiência. O processo de eletrocoagulação associado a oxidação avançada surge como uma alternativa aos processos de tratamento de efluentes. Sobre este contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de eletrocoagulação associado a peroxidação, utilizando sucata de ferro como eletrodos de sacrifício, no tratamento de efluentes sintéticos contendo os fármacos Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio. Foi realizada a avaliação do desempenho da eletrocoagulação peroxidação (ECP) utilizando o agente oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a fim, de potencializar a remoção destes fármacos, pois assim associa o processo eletroquímico ao processo de oxidação avançada, e com isso definir as condições ideais de tratamento. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para quantificar os fármacos nos efluentes sintéticos. Foi utilizado delineamento experimental o DCCR 2⁴, composto por 28 ensaios, sendo as variáveis independentes avaliadas a concentração dos contaminantes, a corrente elétrica, a concentração do agente oxidante primário H_2O_2 e o tempo de reação. A análise de variância (ANOVA), os gráficos de superfície de resposta, curvas de contorno e a desejabilidade global serviram como base para determinação das condições otimizadas de tratamento. As condições otimizadas determinadas através da análise estatística foram de concentração dos fármacos de 5 mg.L^{-1} , concentração de H_2O_2 de 200 mg.L^{-1} , corrente de 5 A e 150 min. As remoções obtidas nessas condições foram maiores que 92% na fase aquosa, mostrando que a técnica de ECP apresenta potencial para o tratamento de contaminantes como fármacos presentes em efluentes e águas.

Palavras-chave: Ibuprofeno. Diclofenaco de Sódio. Contaminantes Emergentes. Eletrodo de sucata de ferro. Peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

In today's society, there is a notable increase in concern about water resources. In view of this statement, several ordinances and legislation determine standards and conditions for the discharge of effluents into bodies of water. However, there are several contaminants that are not covered by these guidelines because they are found in low concentrations and due to little knowledge of their long-term effects. These contaminants are called emergents, and this category includes drugs such as antibiotics, anti-inflammatories, antidepressants, hormones, among others. There are studies that indicate the low biodegradability of these compounds in the environment and their high toxicity to living organisms, including humans. Conventional water treatment plants do not have steps dedicated to the removal of these compounds, making it necessary to develop techniques capable of degrading or removing these contaminants, associating low cost with high efficiency. The electrocoagulation process associated with advanced oxidation appears as an alternative to effluent treatment processes. In this context, the objective of this work was to evaluate the electrocoagulation process associated with peroxidation, using iron scrap as sacrificial electrodes, in the treatment of synthetic effluents containing the drugs Ibuprofen and sodium Diclofenac. Peroxidation electrocoagulation (ECP) performance evaluation was carried out using the hydrogen peroxide oxidizing agent (H_2O_2), in order to enhance the removal of these drugs, as this associates the electrochemical process with the advanced oxidation process, and thereby define the ideal treatment conditions. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to quantify drugs in synthetic effluents. The experimental design was used the DCCR 2⁴, composed of 28 tests, with the independent variables being evaluated the concentration of contaminants, the current, the concentration of the primary oxidizing agent H_2O_2 and the reaction time. Analysis of variance (ANOVA), response surface graphs, contour curves and global desirability served as a basis for determining optimized treatment conditions. The optimized conditions determined by statistical analysis were drug concentration of $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 concentration of $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, current of 5 A and 150 min. The removals obtained under these conditions were greater than 92% in the aqueous phase, showing that this ECP technique has the potential to treat contaminants such as drugs present in effluents and waters.

Keywords: Ibuprofen. Sodium Diclofenac. Emerging Contaminants. Iron scrap electrode. Hydrogen peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do (a) Ibuprofeno e (b) Diclofenaco de sódio.....	13
Figura 2 – Possíveis caminhos dos fármacos no meio ambiente.....	14
Figura 3 - Mecanismos que ocorrem no processo de eletrocoagulação.....	16
Figura 4 – Esquema do reator eletroquímico (a) e imagem do aparato experimental usado no processo de eletrocoagulação (b).....	19
Figura 5 - Gráfico de Pareto para (a) Ibuprofeno e (b) Diclofenaco de sódio.....	25
Figura 6 - Superfície de resposta e perfil de contorno da remoção de Ibuprofeno considerando a concentração de peróxido de hidrogênio e a corrente aplicada.....	27
Figura 7 - Otimização simultâneas das variáveis dependentes por meio da função de Desejabilidade Global.....	28
Figura 8 - (a) Efluente sintético após a eletrocoagulação peroxidação e (b) após a filtração.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis estudados para as variáveis independentes da matriz de delineamento experimental	19
Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental.....	20
Tabela 3 - Remoção de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio por processo de ECP.....	23
Tabela 4 - ANOVA do modelo previsto para a remoção de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio efluente tratado por EC com eletrodo de ferro ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).....	26

SUMÁRIO

Estrutura da dissertação.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	18
2.1 <i>Efluente sintético contendo ibuprofeno e diclofenaco de sódio.....</i>	18
2.2 <i>Módulo Experimental.....</i>	18
2.3 <i>Procedimento Experimental.....</i>	19
2.4 <i>Determinação analítica dos contaminantes: Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio.....</i>	21
2.5 <i>Análise do lodo.....</i>	21
2.6 <i>Análise de Peróxido de Hidrogênio Residual.....</i>	22
2.7 <i>Determinação de Ferro Total.....</i>	22
2.8 <i>Análise Estatística.....</i>	22
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
3.1 <i>Otimização do processo de ECP.....</i>	24
3.2 <i>Desejabilidade global.....</i>	28
3.3 <i>Validação do modelo proposto.....</i>	29
3.4 <i>Residual de Ferro Total.....</i>	30
4 CONCLUSÃO.....	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
APÊNDICE.....	40

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada na forma de artigo científico, compreendendo um capítulo:

a) Intitulado: “**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO - PEROXIDAÇÃO (ECP) NO TRATAMENTO DE FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO**”.

APLICAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO - PEROXIDAÇÃO (ECP) NO TRATAMENTO DE FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO

RESUMO

Na sociedade atual, é notável o aumento da preocupação com relação aos recursos hídricos. Tendo essa afirmação em vista, diversas portarias e legislações determinam padrões e condições de lançamento de efluentes em corpos de água. Entretanto, existem diversos contaminantes que não estão enquadrados nessas diretrizes por serem encontrados em baixas concentrações e devido ao pouco conhecimento de seus efeitos a longo prazo. Esses contaminantes são chamados emergentes, e nesta categoria estão incluídos fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos, hormônios, dentre outros. Existem estudos que indicam a baixa biodegradabilidade destes compostos no meio ambiente e sua alta toxicidade aos organismos vivos, incluindo seres humanos. As estações de tratamento de água convencionais não possuem etapas dedicadas à remoção destes compostos, fazendo-se necessário o desenvolvimento de técnicas capazes de degradar ou remover estes contaminantes, associando baixo custo com alta eficiência. O processo de eletrocoagulação associado a oxidação avançada surge como uma alternativa aos processos de tratamento de efluentes. Sobre este contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de eletrocoagulação associado a peroxidação, utilizando sucata de ferro como eletrodos de sacrifício, no tratamento de efluentes sintéticos contendo os fármacos Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio. Foi realizada a avaliação do desempenho da eletrocoagulação peroxidação (ECP) utilizando o agente oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a fim, de potencializar a remoção destes fármacos, pois assim associa o processo eletroquímico ao processo de oxidação avançada, e com isso definir as condições ideais de tratamento. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi utilizada para quantificar os fármacos nos efluentes sintéticos. Foi utilizado delineamento experimental o DCCR 2⁴, composto por 28 ensaios, sendo as variáveis independentes avaliadas a concentração dos contaminantes, a corrente elétrica, a concentração do agente oxidante primário H_2O_2 e o tempo de reação. A análise de variância (ANOVA), os gráficos de superfície de resposta, curvas de contorno e a desejabilidade global serviram como base para determinação das condições otimizadas de tratamento. As condições otimizadas determinadas através da análise estatística foram de concentração dos fármacos de 5 mg.L^{-1} , concentração de H_2O_2 de 200 mg.L^{-1} , corrente de 5 A e 150 min. As remoções obtidas nessas condições foram maiores que 92% na fase aquosa, mostrando que a técnica de ECP apresenta potencial para o tratamento de contaminantes como fármacos presentes em efluentes e águas.

Palavras-chave: Ibuprofeno. Diclofenaco de Sódio. Contaminantes Emergentes. Eletrodo de sucata de ferro. Peróxido de hidrogênio.

1 INTRODUÇÃO

Como consequência do crescimento populacional, de atividades industriais e agropecuárias, junto com uso de solo e recursos hídricos sem gestão adequada, problemas ambientais graves se desenvolveram, muitas vezes causados pela disposição inadequada de resíduos sólidos e efluentes. Uma das principais preocupações da sociedade atualmente é a preservação dos recursos hídricos tendo em vista a importância da água para a vida de todas as espécies do planeta. Dentre os diversos contaminantes estudados que podem vir a afetar este recurso natural, tem se destacado na última década os compostos chamados emergentes.

Contaminantes emergentes são substâncias químicas (sintéticas ou naturais) que foram detectadas há pouco tempo no meio ambiente e são escassas as informações sobre o risco ambiental e de saúde pública que possam vir a causar (NAIDU et al., 2016). Os contaminantes emergentes são definidos como uma classe de contaminantes que evoluiu como consequência do desenvolvimento de novos produtos. A maioria dos contaminantes emergentes não está inserida na legislação referente à qualidade das águas, tendo poucos programas de monitoramento e determinação. Dentre os poluentes emergentes, que são produzidos em grande escala industrial, destacam-se os fármacos, por estarem diretamente ligados à saúde humana (EBELE et al., 2016). Entre os fármacos mais utilizados por automedicação no Brasil, destacam-se o Ibuprofeno e o Diclofenaco de sódio (ARRAIS et al., 2016).

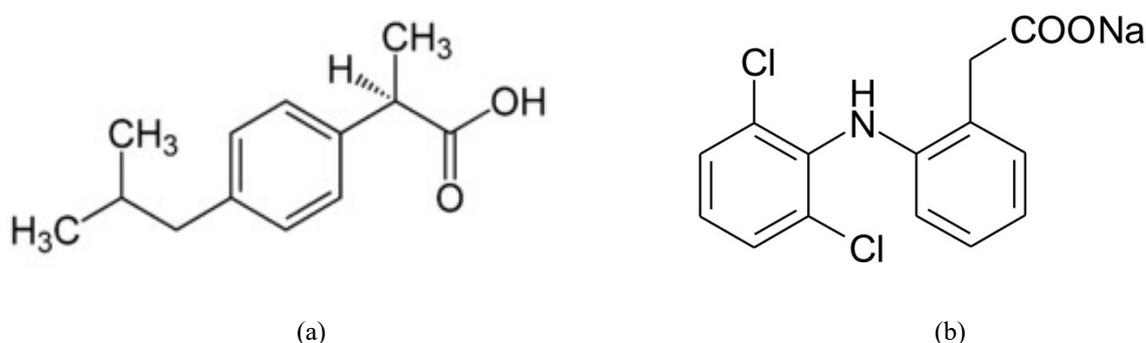
A exposição crônica a fármacos pode ocasionar efeitos inesperados ao organismo humano e aos demais seres vivos (TORRES, 2012). A contaminação de corpos hídricos por medicamentos é uma das preocupações da sociedade atual, desde analgésicos, antibióticos, antidepressivos, contraceptivos, esteróides e hormônios e produtos de uso pessoal (BARCELÓ, 2003; EBELE et al., 2016; BUTTON et al., 2019; WEN et al., 2020). Dito isso, muitas pesquisas e discussões vêm sendo realizadas com relação a presença de fármacos em corpos hídricos, subterrâneos e superficiais. Esses compostos, quando descartados inadequadamente no meio, são quase inalterados (ARAMANI, READMAN, 2007). Essa contaminação é um grande desafio para as distribuidoras de água e para a saúde pública.

Algumas pesquisas têm apresentado as consequências dos contaminantes emergentes no meio ambiente, como danos hormonais em seres aquáticos, comprometimento do desenvolvimento de insetos e invertebrados, inibição de fotossíntese de algas, e em humanos

tem-se o aumento da incidência de câncer de mama, testículo e próstata, infertilidade e endometriose (NAIDU et al., 2016; MACHADO et al., 2016).

Os anti-inflamatórios não esteroidais estão entre as classes de medicamentos mais utilizadas pela sociedade e possuem características anti-inflamatórias, analgésicas e antitérmicas, sendo úteis para o controle da dor aguda leve e diminuição da febre (FIGUEIREDO, ALVES, 2015). Dentre os diversos medicamentos dessa classe, destacam-se o Ibuprofeno e o Diclofenaco de sódio (Figura 1), por serem amplamente utilizado por diversos pacientes de faixa etária variada (GONDIM et al., 2017).

Figura 1 – Estrutura química do (a) Ibuprofeno e (b) Diclofenaco de sódio



Fonte: SEABRA, 2015; FISPIQ- IMETRO, 2013.

O Ibuprofeno é também chamado de (R,S)- ácido α - metil- 4 (2-metilpropil) benzenoacético, o Ibuprofeno é um pó de aparência branca cristalina e possui odor característico, é derivado do ácido propanóico, tem como formula molecular $C_{13}H_{18}O_2$, massa molecular $206.27 \text{ g mol}^{-1}$, apresentando solubilidade de 21 mg L^{-1} (ANVISA, 2010).

Já o diclofenaco é um derivado do ácido fenilacético, nesta pesquisa, será tratado do diclofenaco sódico, também é chamado de 2-[2- (2,6- dicloro-anilino) fenil] ácido acético (PASQUINI, 2018). Este medicamento é um anti-inflamatório comumente prescrito isoladamente ou em combinado; fórmula molecular $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2 \cdot Na$, $pka= 4,15$, massa molecular $318,1 \text{ g mol}^{-1}$ (FISPIQ- IMETRO, 2013).

A presença desses fármacos, já é relatada em efluentes urbanos domésticos e industriais, em águas residuais de estação de tratamento, em águas superficiais, subterrâneas e também na água potável, tornando-se um fator preocupante que já é documentado, devido a baixa remoção promovida pelos tratamentos convencionais de efluentes (SHAKEEL et al., 2014; LUO et al., 2014). A concentração desses fármacos nas ETEs pode chegar ao nível de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e, em algumas ETEs voltadas ao tratamento de efluentes fármacos, pode atingir níveis

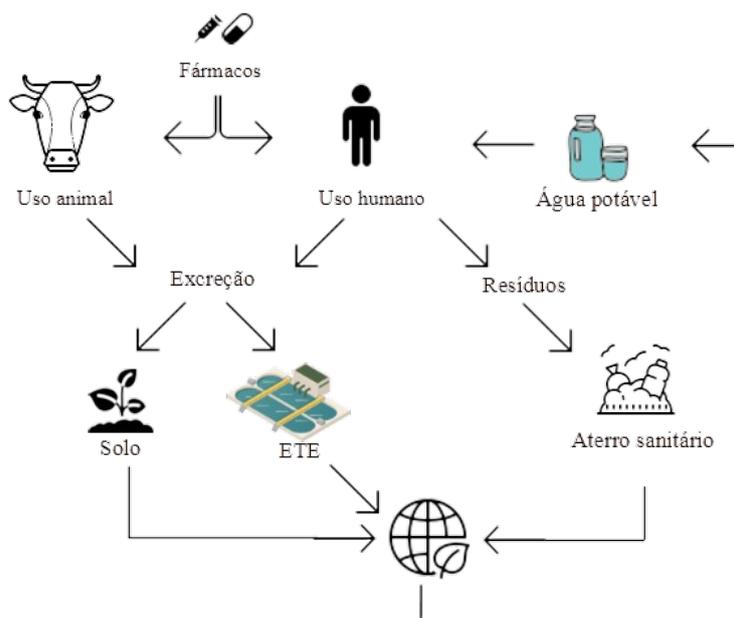
de mg.L^{-1} (SANTOS et al., 2009; SIM et al., 2011; ZHAO et al., 2019).

A maior parte da água utilizada no abastecimento humano no Brasil tem origem do tratamento de águas superficiais, fazendo-se necessário um tratamento avançado para eliminação de diversos poluentes. Mas a maior parte das estações de tratamento utilizam processos convencionais, ineficientes para contaminantes emergentes (MACHADO et al., 2016).

Outra fonte de contaminação é o descarte inadequado de fármacos, que adquire relevância maior frente ao crescente consumo de medicamentos pela população. A população descarta os medicamentos de forma inadequada, por falta de informação ou desinteresse, geralmente descartando no lixo, vaso sanitário ou na pia.

No meio ambiente, a maioria destes fármacos são encontrados em corpos hídricos. Essa contaminação de fontes de água, tanto subterrâneas quanto superficiais, pode ocorrer devido a efluentes domésticos no qual medicamentos são excretados, produtos de higiene pessoal, drogas terapêuticas, ou de efluentes industriais e hospitalares (SANTIAGO, 2015). Vale ressaltar que a contaminação através de eliminação de resíduos de antibióticos e hormônios usados na medicina veterinária através dos dejetos dos animais (FLAHERTY; DODSON, 2005), também é uma fonte impactante de entrada destes compostos no meio ambiente. A Figura 2 apresenta os possíveis meios de entrada dos fármacos no meio ambiente.

Figura 2 – Possíveis caminhos dos fármacos no meio ambiente



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A comunidade científica e a sociedade têm desenvolvido um maior interesse e apreensão com relação ao descarte inadequado de medicamentos e as consequências que estes acarretam. Assim, tem surgido vários métodos de tratamento para efluentes contaminados com resíduos de compostos farmacêuticos, como a eletrocoagulação seguida por fotocatalise heterogênea (BOROSKI et al., 2009), lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo (MOREIRA, CAMPOS, FRESCHI, 2018), adsorção (FERREIRA et al., 2018; PACHECO, AMARAL, CANOBRE, 2019), oxidação por cloro (SOUZA et al., 2018), ozonização (ALMOMANI et al., 2016), foto-Fenton (TROVÓ et al., 2011), radiação (SILVA et al., 2016), dentre outros.

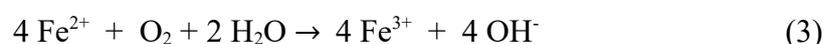
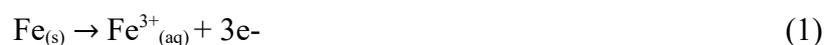
Tendo em vista a minimização de impactos ambientais, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de tratamento que associam baixo custo e alta eficiência. Nesse contexto, o processo de eletrocoagulação (EC) surge como uma alternativa aos processos convencionais de tratamento de efluentes, sendo que o mesmo pode ser associado a presença de um agente oxidante primário, que pode vir a potencializar o processo de remoção dos contaminantes.

A eletrocoagulação é um processo eletrolítico que consiste na oxidação de um eletrodo de sacrifício durante a aplicação de uma corrente entre dois eletrodos para tratamento de águas residuais líquidas que contenham poluentes orgânicos (KHEMILA et al., 2018).

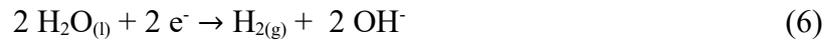
De acordo com Aquino Neto et al. (2012), o processo de eletrocoagulação ocorre em três etapas. Inicialmente, os cátions que são gerados na oxidação do ânodo metálico de sacrifício reagirão com as moléculas de água para formar hidróxidos e poli-hidróxidos. Paralelamente, ocorre a eletrólise da água e a formação de microbolhas de oxigênio e hidrogênio, que servirão para, posteriormente, carregar o material floculado para a superfície. Os hidróxidos que foram formados adsorvem-se em partículas coloidais que acarretarão na formação dos flóculos, que durante o seu transporte, acabam entrando em contato com as impurezas. Os poluentes acabam sendo arrastados para a superfície, clarificando o efluente.

As reações eletroquímicas, do ferro como ânodo e cátodo, podem ser resumidas de acordo com as Equações 1 à 6 (MOLLAH et al., 2004; CHEN, 2004; GABRIEL 2017):

Para o ânodo de ferro:

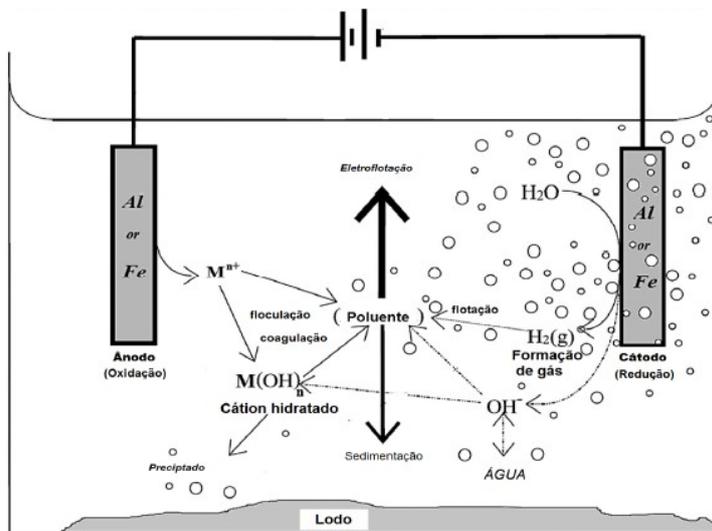


Reações no cátodo e formação de oxigênio e hidrogênio são:



A Figura 3 abaixo apresenta o esquema utilizado em um processo de eletrocoagulação.

Figura 3 - Mecanismos que ocorrem no processo de eletrocoagulação



Fonte: BRILAS, MARTINEZ-HUITLE (2015).

A eficiência da eletrocoagulação está relacionada a diversos parâmetros, como as características do efluente, a condutividade da solução, o pH, o material dos eletrodos, a distância entre os eletrodos, a área submersa dos eletrodos, o tempo de tratamento e a corrente elétrica aplicada (BOROSKI et al., 2009). Os materiais mais utilizados para eletrodos são o Fe e o Al, devido a custos mais baixos e alta eficiência (DE MAMAN, 2020).

A técnica da eletrocoagulação possui diversas vantagens, como, por exemplo, os equipamentos para operação são simples, têm operação fácil e requerem menos manutenção, há um maior controle na liberação de coagulante, forma flocos mais estáveis, pode remover óleos e graxas com mais facilidade, pode ser convenientemente usada em locais onde a eletricidade não é disponível, utilizando painéis solares para fornecer a energia requerida pelo processo e, um dos pontos positivos que mais atrai atenção, é que essa técnica limita o uso de substâncias químicas, diminuindo impactos negativos no ambiente natural. Ainda, a técnica também possui desvantagens, como a passivação de eletrodos, além da necessidade do

efluente possuir alta condutividade, pode haver residual metálico após o tratamento (MOLLAH et al., 2001; MOLLAH et al., 2004).

A eletrocoagulação tem sido amplamente utilizada no tratamento de efluentes industriais, tal como efluente proveniente de indústria têxtil (TONES, 2015), frigorífico (ERYURUK, UN, OGUTVEREN, 2018), curtume (PAVÃO et al., 2018), farmacêutico (ENSANO et al., 2017), lácteos (BEHLING et al., 2018), efluente oleoso (COMETTI et al., 2014), papel e celulose (CARVALHO, SOUZA, ZEMPULSKI, 2015), biodiesel (CORDEIRO et al., 2015), lavanderia (ORSSATTO et al., 2016), fármacos (OLVERA-VARGAS, et al., 2021) dentre outros tipos.

Uma das formas de potencializar o efeito da eletrocoagulação é o uso de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio, visto que além da remoção pela formação do coagulante, pode acentuar a mineralização dos contaminantes, pois associa o processo eletroquímico aos processos oxidativos avançados (POAs), onde ocorre a formação de radicais hidroxil (*OH) que apresentam elevado potencial oxidativo, e desta forma tornar o processo de EC mais efetivo. Devido à sua notável eficiência de mineralização e por ser considerado ecologicamente correto, os processos de oxidação eletroquímicos avançados (EAOPs) destacam-se entre as tecnologias mais promissoras para tratar poluentes orgânicos refratários, incluindo compostos farmacêuticos (OLVERA-VARGAS, et al., 2021; SUN et al., 2017; BASHIR et al., 2018).

Os radicais hidroxil são poderosos agentes oxidantes secundários, não são seletivos reagindo rapidamente com compostos orgânicos por meio de hidroxilação com adição de um grupo hidroxila a uma ligação não saturada ou desidrogenação, através da perda de um átomo de hidrogênio, seguindo um mecanismo com radical até a conclusão de sua mineralização, através da transformação de poluentes iniciais em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (BOYE et al., 2003; ASGHAR et al., 2015; BASHIR et al., 2018).

Assim, buscaram-se as melhores condições para aprimorar a eficiência do processo de eletrocoagulação peroxidação na remoção de contaminantes de origem farmacêutica como o Ibuprofeno e o Diclofenaco de sódio, sem que haja a necessidade de utilizar grandes quantidades de energia, e desta forma otimizando a corrente elétrica, a concentração do H_2O_2 e o tempo de reação no processo. Sobre esta perspectiva o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação da EC associada a oxidação avançada, a eletrocoagulação peroxidação (ECP), para remoção e possível mineralização de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio de efluentes sintéticos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar os procedimentos experimentais e análises laboratoriais, foi utilizada a infraestrutura do Laboratório de Efluentes e da Central Analítica, ambos localizados na Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), *Campus Erechim/RS*.

2.1 *Efluente sintético contendo ibuprofeno e diclofenaco de sódio*

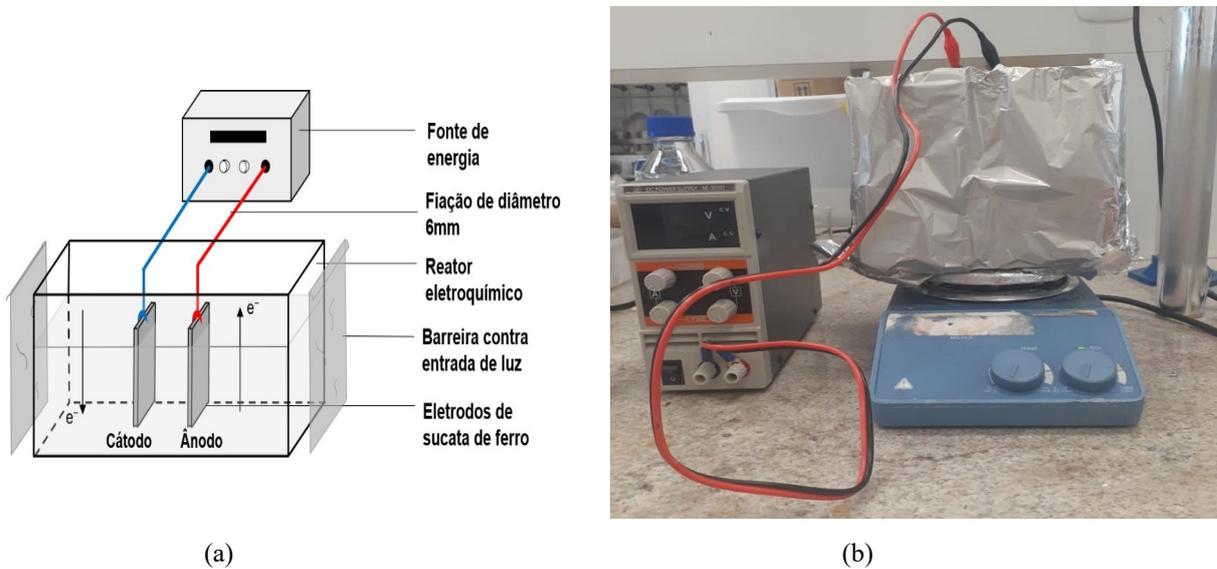
Foram preparados efluentes sintéticos contendo os fármacos Ibuprofeno e ou Diclofenaco de sódio diluídos em água deionizada, em concentrações variadas, conforme matriz do planejamento experimental ou teste cinético realizado. Foram utilizados os reagentes com padrão farmacêutico adquiridos em farmácia de manipulação para o preparo dos efluentes sintéticos. No preparo das soluções com o Ibuprofeno, foi necessário adicionar 5 mL de metanol, a fim de melhorar a diluição do contaminante.

Nesse estudo foram usados padrões analíticos para análise em HPLC (Marca Sigma®) dos compostos avaliados, para construção da curva padrão para a quantificação, para assim obter as concentrações reais das amostras antes e após os tratamentos para os experimentos.

2.2 *Módulo Experimental*

Como eletrodos para o sistema de eletrocoagulação foi utilizada sucata de ferro, fornecida pela Indústria de Fundição Cercena, localizada no município de Erechim - RS. Os eletrodos usados apresentavam as dimensões de 12 cm x 9 cm x 3 mm. No processo de ECP foi usado um reator eletroquímico em escala laboratorial confeccionado em vidro, com dimensões 15 cm x 30 cm, e capacidade para um volume de 3 L, sendo que utilizou-se 2 L de efluente sintético para cada tratamento (Figura 4). A corrente elétrica aplicada aos tratamentos foi baseada na literatura, variando de 1 a 5 A, sendo a distância entre os eletrodos fixada em 3 cm. Para uma melhor condutividade no efluente sintético foi adicionado a cada tratamento 2 g.L⁻¹ de NaCl, sendo que este valor foi obtido em testes preliminares como o mais adequado para o sistema em estudo e então fixado para todos os ensaios. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente (20 - 25° C) sob agitação de 100 rpm. O pH do efluente permaneceu com o valor natural da solução, próximo ao neutro (6,5 – 7,5). Vale salientar que ensaios preliminares foram realizados sem adição de H₂O₂, onde não ocorreu remoção significativa dos fármacos.

Figura 4 – Esquema do reator eletroquímico (a) e imagem do aparato experimental usado no processo de eletrocoagulação (b)



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

2.3 Procedimento Experimental

Para o planejamento experimental utilizou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (RODRIGUES, IEMMA, 2009). Foram trabalhadas quatro variáveis independentes: corrente elétrica (i), tempo de tratamento (t), concentração dos fármacos (CF) e concentração de Peróxido de Hidrogênio (CPH). Realizou-se um planejamento fatorial completo 2^4 , incluindo 8 pontos axiais e 4 repetições nos pontos centrais, totalizando 28 ensaios. A eficiência da EC foi baseada na porcentagem de remoção dos fármacos.

Na Tabela 1 estão expressos os valores codificados das variáveis independentes. Ressalta-se que os valores das variáveis independentes foram definidos a partir de testes preliminares com o efluente de fármacos. Na Tabela 2 está representada a matriz do delineamento experimental.

Tabela 1 - Níveis estudados para as variáveis independentes da matriz de delineamento experimental

Variáveis Independentes	-2	-1	0	1	2
Concentração de fármaco (mg.L^{-1})	5	10	15	20	25
Concentração H_2O_2 (mg.L^{-1})	150	200	250	300	350
Corrente (A)	1	2	3	4	5
Tempo (min)	30	60	90	120	150

Tabela 2 - Matriz do delineamento experimental

	Ensaio	Variáveis Codificadas				Variáveis Independentes			
						CF (mg.L ⁻¹)	CPH (mg.L ⁻¹)	Corrente (A)	Tempo (min)
Pontos Fatoriais	1	-1	-1	-1	-1	10	200	2	60
	2	-1	-1	-1	1	10	200	2	120
	3	-1	-1	1	-1	10	200	4	60
	4	-1	-1	1	1	10	200	4	120
	5	-1	1	-1	-1	10	300	2	60
	6	-1	1	-1	1	10	300	2	120
	7	-1	1	1	-1	10	300	4	60
	8	-1	1	1	1	10	300	4	120
	9	1	-1	-1	-1	20	200	2	60
	10	1	-1	-1	1	20	200	2	120
	11	1	-1	1	-1	20	200	4	60
	12	1	-1	1	1	20	200	4	120
	13	1	1	-1	-1	20	300	2	60
	14	1	1	-1	1	20	300	2	120
	15	1	1	1	-1	20	300	4	60
	16	1	1	1	1	20	300	4	120
Pontos Axiais	17	-2	0	0	0	5	250	3	90
	18	2	0	0	0	25	250	3	90
	19	0	-2	0	0	15	150	3	90
	20	0	2	0	0	15	350	3	90
	21	0	0	-2	0	15	250	1	90
	22	0	0	2	0	15	250	5	90
	23	0	0	0	-2	15	250	3	30
	24	0	0	0	2	15	250	3	150
Pontos Centrais	25	0	0	0	0	15	250	3	90
	26	0	0	0	0	15	250	3	90
	27	0	0	0	0	15	250	3	90
	28	0	0	0	0	15	250	3	90

Nota: CF – concentração de fármacos; CPH – concentração de H₂O₂.

A influência dos parâmetros independentes foi determinada a partir da eficiência de remoção do parâmetro resposta ou dependente. A partir dos modelos empíricos obtidos com o DCCR, obtêm-se a condição de otimização do processo de tratamento, na qual busca-se a maximização da eficiência na remoção dos fármacos.

2.4 Determinação analítica dos contaminantes: Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio

A determinação da concentração dos fármacos Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio durante os ensaios, foi feita por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), para isso utilizou-se um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo LCMS-2020, equipado com uma coluna C18, 5 μm de diâmetro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, e detector SPD-M20A de rede fotodiodo. A análise ocorreu por eluição em modo isocrático, sendo a fase móvel composta por 80% metanol HPLC ($\geq 99,9\%$) e 20% água ultrapura (mili-Q[®]), acidificada com 0,1% ácido fórmico, fluxo 0,8 mL/min, volume de injeção de 20 μL , tempo de análise de 20 min e temperatura de forno de 30 °C, sendo a mesma temperatura para a coluna. A quantificação dos compostos foi realizada através de curvas analíticas com soluções dos padrões analíticos para cada composto.

Para criar a curva analítica, foram elaboradas soluções padrões com oito concentrações, na faixa de 0,05 a 20 mg.L^{-1} . Antes de todas as injeções no cromatógrafo, o efluente bruto e tratado, passava por processo de filtração, com filtro PTFE de 0,45 μm .

2.5 Análise do lodo

A análise dos contaminantes no lodo foi realizada após a eletrocoagulação peroxidação com as variáveis otimizadas. Ao final do processo, removeu-se o excesso de líquido, coletou-se o lodo em tubos Falcon, totalizando 23 amostras. Essas amostras foram centrifugadas por 10 min a 1500 rpm. O sólido ficou depositado ao fundo dos tubos, facilitando a remoção do sobrenadante para descarte. O lodo foi ressuspenso, utilizando 10 mL de metanol em cada tubo, seguido de agitação. Novamente os tubos foram centrifugados, nas mesmas condições. O metanol sobrenadante foi removido, filtrado com filtro PTFE de 0,45, o volume final foi todo reunido, sendo então a amostra injetada no cromatógrafo.

2.6 Análise de Peróxido de Hidrogênio Residual

Para a análise de peróxido de hidrogênio residual nas amostras, foi utilizado o kit colorimétrico MQuant®(Merck) que detecta o peróxido na faixa de concentração de 0,5-25 mg.L⁻¹ e 1-100 mg.L⁻¹.

2.7 Determinação de Ferro Total

Para determinar de ferro total dissolvido no efluente tratado, realizou-se uma análise por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente), apenas na amostra com as condições otimizadas.

2.8 Análise Estatística

Para a análise estatística dos resultados da matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), utilizou-se o programa Statistica® 7 para realizar análise de variância (ANOVA), e obter a representação gráfica do modelo, por meio de gráfico de superfície de resposta e perfil de contorno, que auxilia na determinação da região ótima de operação para EC.

Uma vez que o modelo é válido para as variáveis respostas, é aplicada a função de desejabilidade global, disponível no programa Statistica® 7. Esta função baseia-se no preceito de que a qualidade de um processo que tem muitos recursos é completamente inaceitável, se um deles estiver fora de um limite “desejável”, tendo como objetivo encontrar condições que possam garantir a conformidade com os critérios de todas as variáveis respostas e, também, fornecer o melhor valor na resposta, sendo esse valor o mais desejável, convertendo as variáveis respostas em uma única, combinando as respostas individuais em uma função composta, seguida por sua otimização (CANDIOTI et al., 2014).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção encontram-se os resultados e discussões obtidos neste trabalho em relação a análise estatística com a qual foi possível obter as condições otimizadas, e assim potencializar a eficiência de remoção dos contaminantes avaliados.

Tendo como objetivo a verificação da eficiência do tratamento de Eletrocoagulação com uso de eletrodos de sacrifício de sucata de ferro aplicado nos efluentes sintéticos contendo os fármacos Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio, a porcentagem de remoção foi calculada para cada ensaio proposto. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Remoção de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio por processo de ECP

Ensaio	CF (mg/L)	CPH (mg/L)	Corrente (A)	Tempo (min)	% Remoção Ibuprofeno	% Remoção Diclofenaco
1	10	200	2	60	57,537	64,892
2	10	200	2	120	88,339	99,078
3	10	200	4	60	95,125	99,647
4	10	200	4	120	89,551	99,435
5	10	300	2	60	92,766	73,489
6	10	300	2	120	96,146	99,665
7	10	300	4	60	94,728	93,902
8	10	300	4	120	90,991	99,046
9	20	200	2	60	80,359	97,448
10	20	200	2	120	71,794	93,331
11	20	200	4	60	94,109	97,965
12	20	200	4	120	84,505	93,932
13	20	300	2	60	93,105	91,055
14	20	300	2	120	95,681	97,447
15	20	300	4	60	87,513	95,523
16	20	300	4	120	95,589	91,357
17	5	250	3	90	88,929	93,489
18	25	250	3	90	94,831	93,505
19	15	150	3	90	72,657	96,906
20	15	350	3	90	97,702	98,875
21	15	250	1	90	86,353	98,669
22	15	250	5	90	99,882	98,871
23	15	250	3	30	96,902	99,002
24	15	250	3	150	96,641	98,914
25	15	250	3	90	90,033	80,636
26	15	250	3	90	96,004	99,114
27	15	250	3	90	88,011	99,093
28	15	250	3	90	94,538	95,265

Nota: CF – concentração de fármacos; CPH – concentração de H2O2.

De acordo com os resultados da Tabela 3, analisando simultaneamente todos os ensaios, ocorreram altas remoções de ambos os fármacos, chegando a mais de 99% de remoção. Khadir, Negarestani e Motamed (2020) aplicaram eletrocoagulação em água contaminada com Ibuprofeno e, nas condições otimizadas de 110 min, pH 5, 2 A de corrente e 3 cm de distância entre os eletrodos, a remoção máxima foi de 63%. Ensano et al. (2017) obteve, através de eletrocoagulação intermitente, remoção de 90% de Diclofenaco de sódio com densidade de corrente de 5 A.m⁻², concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ e tempo de eletrólise de 38h (5 min on/ 20 min off). Liu et al. (2015) cita que o Ibuprofeno necessita de densidade

de corrente maior que o Diclofenaco de sódio para obter melhor remoção por eletrocoagulação.

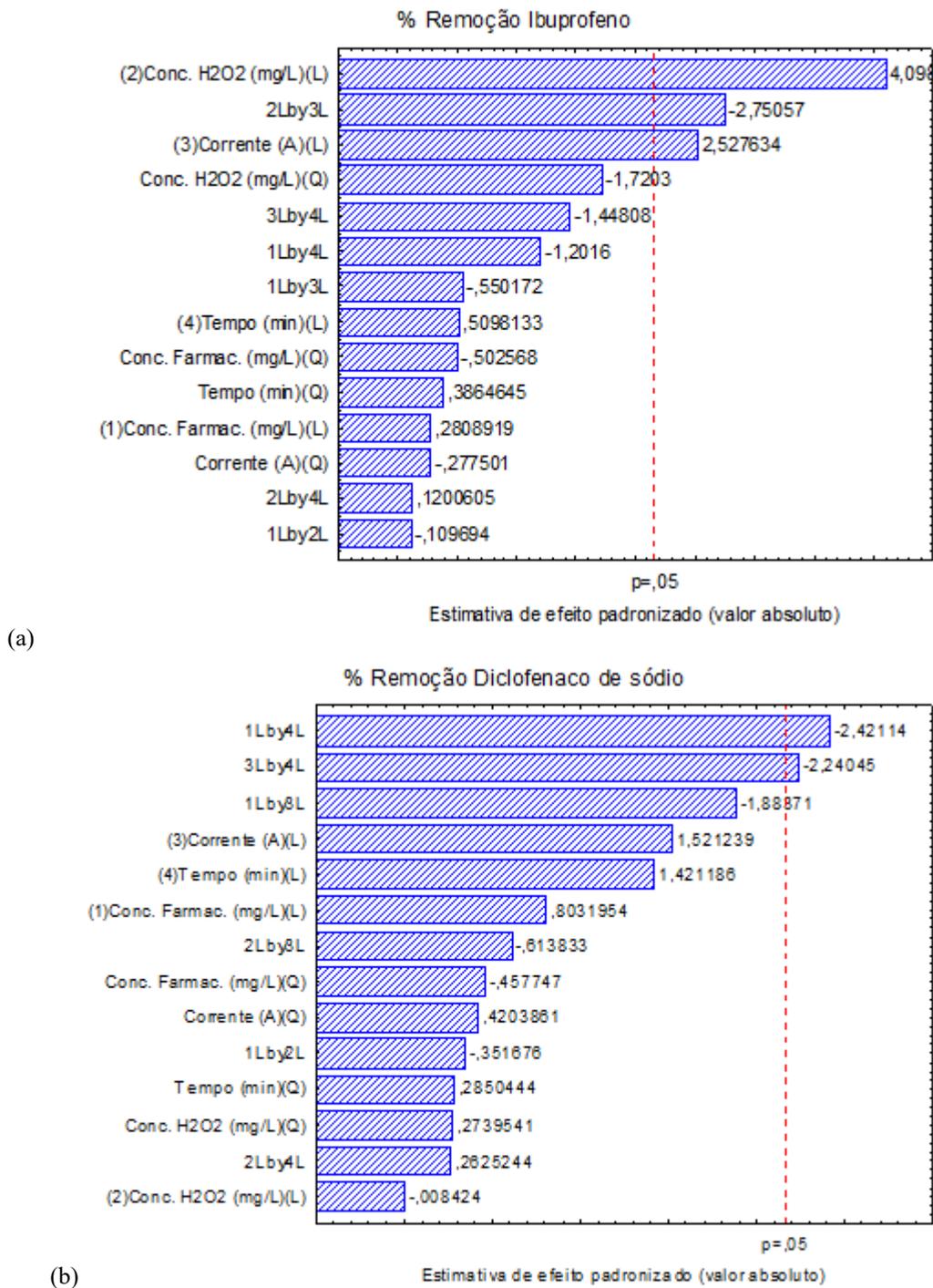
Pode-se observar que existe bastante variação nas remoções, isso pode ter acontecido pelos eletrodos serem feito de sucata de ferro e poderem diferir uns dos outros. Vale salientar que somente nos ensaios com a menor corrente e menor tempo (ensaios 21 e 23, respectivamente), o efluente, após tratamento, apresentou residual de peróxido de hidrogênio, com concentrações de 100 mg.L⁻¹.

O pH final do efluente tratado continuou na faixa próxima ao neutro (6 – 7,5). O artigo de revisão de Zaied et al. (2020) cita que o pH é um parâmetro significativo no desempenho da EC no tratamento de efluente fármaco, que a eficiência de remoção reduz quando o pH da solução se torna alcalino ou ácido. Concluindo que a eficiência de remoção com pH na faixa de 5,74 a 7,48 é maior em comparação com o valor de pH de 7,48 a 8,26. No estudo de Khadir, Negarestani e Motamedi (2020), onde foi aplicada eletrocoagulação para remover Ibuprofeno, analisaram a eficiência de remoção com valores de pH de 2, 3, 5, 7 e 9. A eficiência de remoção de 28,75% e 11,5% foi alcançada em pH 2 e 9, respectivamente. Nos pHs de 3, 5 e 7 a eficiência de remoção foi de 46,55, 63% e 35,75%, respectivamente, tendo o pH 5 com a maior remoção.

3.1 Otimização do processo de ECP

Para validar o ajuste proposto pelos resultados obtidos, realizou-se análise de variância (ANOVA), a partir do modelo previsto no delineamento experimental para a remoção de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio. A primeira etapa de validação deu-se por meio do gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 5. No gráfico de Pareto, pode-se identificar os parâmetros e as interações que influenciam significativamente as variáveis dependentes, com 95 % de confiança, representado pela linha traçada vermelha. As variáveis lineares são representadas por (L) e as quadráticas por (Q), os sinais positivos ao lado das barras apontam um aumento na remoção dos parâmetros e os sinais negativos redução dos parâmetros.

Figura 5 - Gráfico de Pareto para (a) Ibuprofeno e (b) Diclofenaco de sódio



Conforme a análise simultânea dos gráficos de Pareto apresentados na Figura 5, a concentração de H_2O_2 e a corrente em termos lineares apresentam efeito positivo no intervalo de 95% de confiança para a remoção do Ibuprofeno, indicando que conforme aumenta a concentração de H_2O_2 e a corrente elétrica, aumenta a remoção de Ibuprofeno. A interação

entre esses dois parâmetros em termos lineares também apresenta efeito na remoção do Ibuprofeno.

A interação entre a concentração de fármacos e o tempo de tratamento em termos lineares, e a interação entre corrente e tempo de tratamento em termos lineares, apresentam efeito no intervalo de 95% de confiança para a remoção do Diclofenaco de sódio. Os resultados da ANOVA estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - ANOVA do modelo previsto para a remoção de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio efluente tratado por EC com eletrodo de ferro ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$)

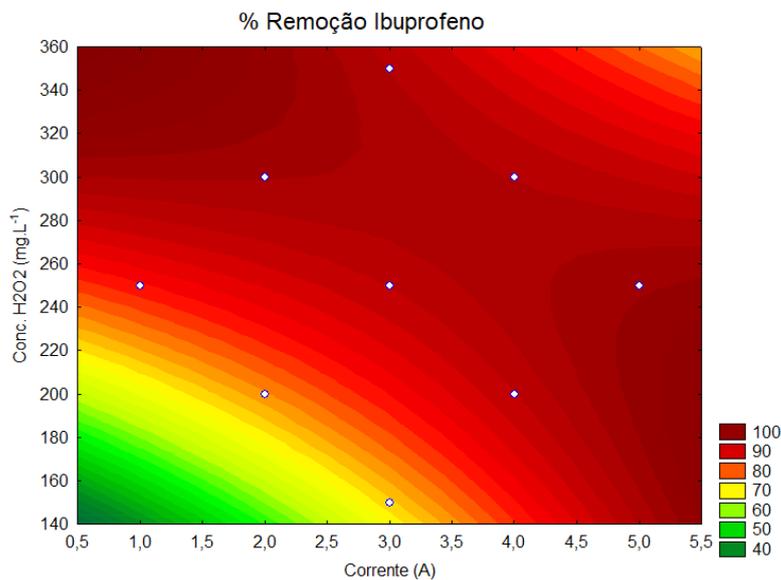
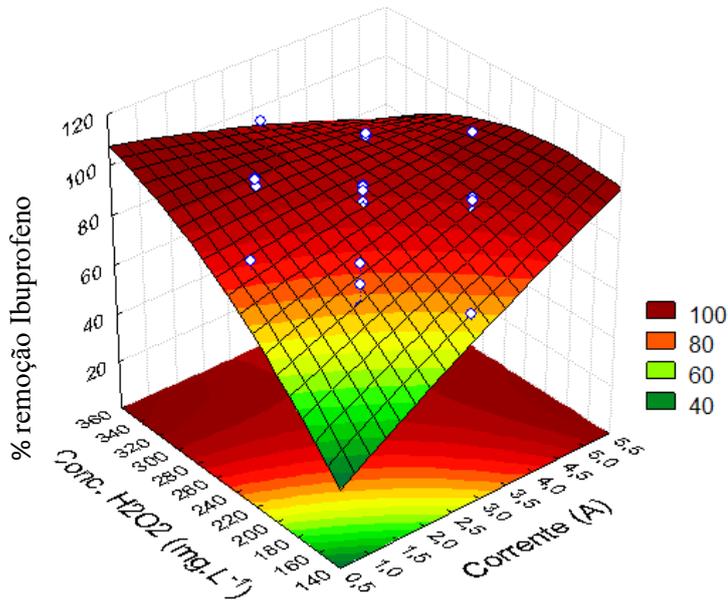
Parâmetro	Modelo quadrático	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F _{calc} /F _{tab}	P-valor
% remoção Ibuprofeno	Regressão	2347,165	14	167,655	3,692/2,554	0,01204
	Resíduos	590,28	13	45,406		
	Total	2937,445	27	213,061		
% remoção Diclofenaco de sódio	Regressão	1819,755	14	129,983	2,404/2,554	0,06154
	Resíduos	703,026	13	54,079		
	Total	2522,781	27	184,062		

Observa-se (Tabela 4) que, para a variável de remoção de Ibuprofeno, o p-valor mostrou-se estatisticamente satisfatório a 95% de confiança. Ressalta-se que o valor do $F_{\text{calculado}}$ é maior que o F_{tabelado} , o que também comprova que é significativo. Além disso, a regressão é maior que os resíduos para todas as variáveis, comprovando que o modelo estatístico proposto é válido.

Já para a remoção de Diclofenaco de sódio, o modelo estatístico proposto se mostrou inválido para 95% de confiança, podendo-se observar que o p-valor é maior que 0,05 e o $F_{\text{calculado}}$ é menor que o F_{tabelado} . Se diminuir o nível de significância para 93%, o modelo se torna satisfatório para remoção de Diclofenaco de sódio.

Posteriormente, estão apresentados os gráficos de superfície de resposta e perfil de contorno (Figura 6). Os gráficos expressam o comportamento da porcentagem de remoção de Ibuprofeno, em função das variáveis independentes concentração de peróxido de hidrogênio e corrente aplicada, as duas variáveis que influenciam significativamente na remoção do Ibuprofeno.

Figura 6 - Superfície de resposta e perfil de contorno da remoção de Ibuprofeno considerando a concentração de peróxido de hidrogênio e a corrente aplicada



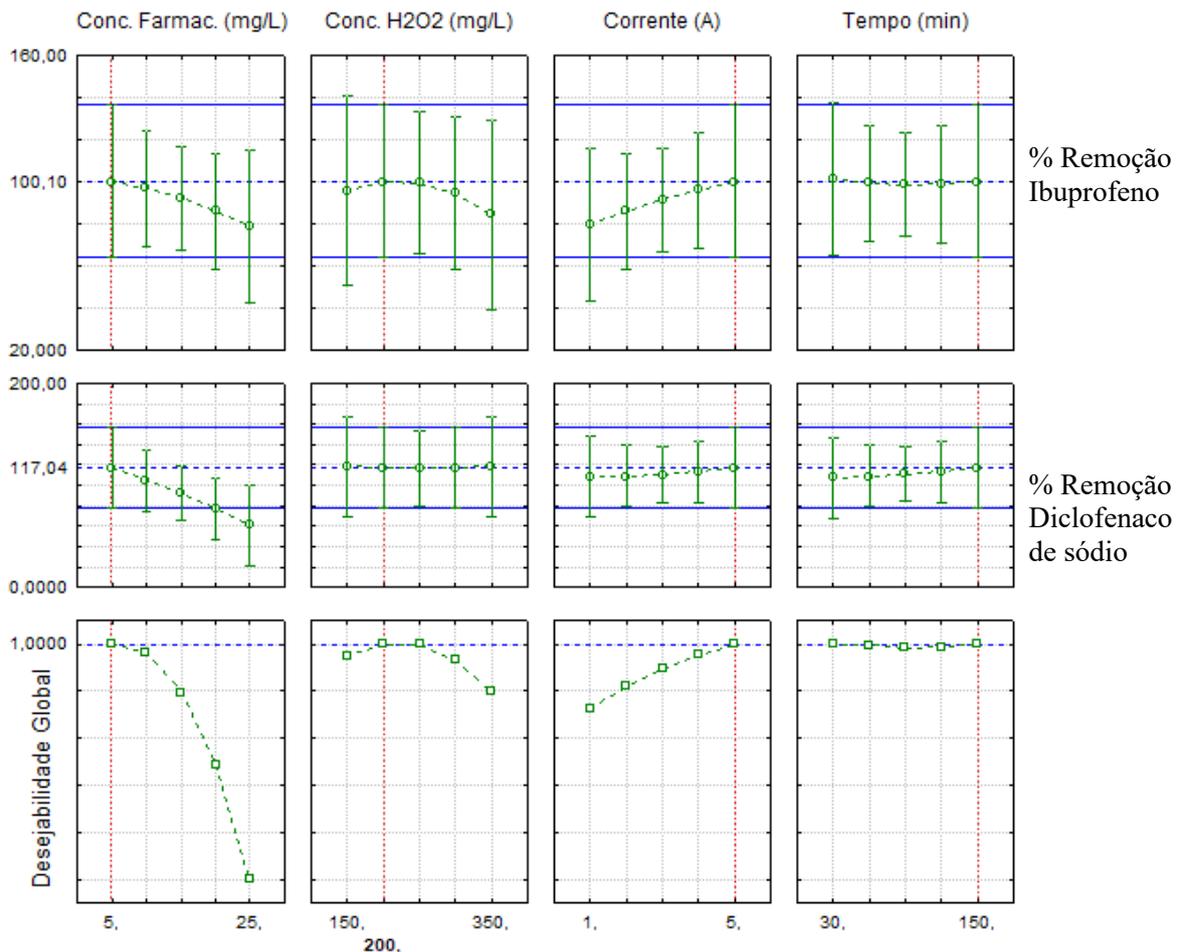
A partir da Figura 6, pode-se observar que quando se usa concentrações de peróxido de hidrogênio em torno de 200 mg.L^{-1} , esta associada com uma corrente média aplicada (4,5 – 5 A), influencia em um aumento na eficiência de remoção do Ibuprofeno. Ainda, pode-se observar que valores mais altos de peróxido de hidrogênio estão associados a uma maior remoção de Ibuprofeno também. De acordo com o estudo de Khadir, Negarestani e Motamedi

(2020), com concentração inicial de 40 mg.L^{-1} de Ibuprofeno, a maior remoção por eletrocoagulação foi de 54,75% utilizando corrente de 2 A, por 110 min. Essa tendência pode ser atribuída ao fenômeno de que com o aumento da densidade de corrente, a taxa de dissolução do ânodo aumenta, levando a uma maior remoção. No presente estudo, a corrente elétrica elevada, associada com agente oxidante em concentração elevada, acarretou em remoção alta.

3.2 Desejabilidade global

Conforme foi observado na análise estatística, a variável resposta de remoção de Ibuprofeno foi significativa ao nível de 95 % de confiança. Desse modo, optou-se por utilizar a função *Desirability*, do software *Statistica*® 7, que permite a otimização de múltiplas variáveis respostas, para determinar os valores operacionais otimizados das variáveis independentes visando maior remoção das variáveis dependentes. Pode-se observar na Figura 7 os valores ótimos de trabalho. O valor de desejabilidade global varia de 0 a 1, quanto mais próximo estiver de 1, mais próxima será a resposta obtida daquela pretendida. A função global obtida foi igual a 1, indicando assim uma excelente resposta.

Figura 7 - Otimização simultânea das variáveis dependentes por meio da função de Desejabilidade Global



A linha vermelha nos gráficos indica os valores otimizados das variáveis concentração de fármacos, concentração de peróxido de hidrogênio, corrente e tempo de tratamento a: concentração mínima de 5 mg.L⁻¹, 200 mg.L⁻¹, corrente elétrica máxima de 5 A e tempo máximo de 150 min, respectivamente, visando a maior remoção possível de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio. O intervalo em azul no gráfico representa a remoção prevista para as variáveis dependentes quando o efluente for tratado por EC nas condições otimizadas acima supracitadas. A partir dessas condições, espera-se que aconteça uma remoção de 100 % dos fármacos.

Mission et al. (2011) obteve a maior remoção de Ibuprofeno utilizando corrente de 21,4 A. Velasquez (2019) removeu 87,61% de Ibuprofeno utilizando corrente de 8 A e 20 minutos. Negarestani et al. (2020) obteve a maior remoção de Ibuprofeno com os valores otimizados de 110 min e 2 A e concentração de fármaco de 40 ppm. Ensano et al. (2019) obteve maior remoção de Diclofenaco de sódio por eletrocoagulação com 1,8 mA.cm⁻², a concentração farmacêutica inicial de 0,01, 4 e 10 mg.L⁻¹, com duração da eletrólise de 19 h, devido a espécies coagulantes eletrogeradas em solução. O tratamento é potencializado com a adição de H₂O₂, possibilitando maior remoção do contaminante em um tempo menor (PEREIRA et al., 2018).

3.3 Validação do modelo proposto

Através do ensaio de eletrocoagulação utilizando a condição otimizada obtida através do teste de Desejabilidade Global citado acima (concentração dos contaminantes de 5 mg.L⁻¹, concentração do agente oxidante H₂O₂ 200 mg.L⁻¹, corrente de 5 A e 150 min de reação), é possível, assim, validar os resultados obtidos na Figura 7. Esperava-se uma remoção próxima a 100%, entretanto a remoção real obtida utilizando as condições otimizadas foi de 92,91%, resultando ainda em uma concentração de 0,4 mg.L⁻¹ para o Ibuprofeno, já para o Diclofenaco de sódio o valor obtido ficou abaixo do limite de detecção do método (<0,000005), ou seja, aproximadamente, 100% de remoção, ambos na fase líquida.

Em seu estudo, Yoosefian et al. (2017) aplicou eletrocoagulação com eletrodos de ferro para remoção do antibiótico ciprofloxacina. Com as variáveis concentração inicial, pH, corrente, tempo e distância entre eletros otimizadas, a remoção prevista era de 99% e a experimental foi de 100%. Irdemenez et al. (2006) aplicou eletrocoagulação para remover fosfato de efluentes com eletrodos de alumínio. Com os parâmetros otimizados, a remoção prevista e experimental de fosfato de águas residuais foi de 76 e 99, respectivamente. Com outra configuração, a remoção real foi de 93% e prevista 99%.

Existem diversas possibilidades que podem ter motivado a diferença entre o valor estimado e o valor real, como, por exemplo, erros de medição, calibração dos aparelhos, temperatura do efluente, material do eletrodo, erros de medição, entre outros fatores.

A fim de verificar se o processo de ECP possibilitou a remoção efetiva dos contaminantes, realizou-se análise dos mesmos no lodo formado após o tratamento com os valores otimizados. O resultado obtido foi de Ibuprofeno residual de 0,628 mg.L⁻¹ e 0,001 mg.L⁻¹ de Diclofenaco de sódio. Assim foi possível constatar que houve uma remoção de 79,4% do contaminante Ibuprofeno e para o Diclofenaco de sódio esse valor aumenta para aproximadamente 100% de remoção. A Equação 7 pode ser utilizada para verificar a concentração dos contaminantes que foi removida.

$$[C_R] = [C_I] - ([C_{FL}] + [C_L]) \quad (7)$$

Onde:

[C_R] = concentração do contaminante removida

[C_I] = concentração inicial do contaminante

[C_{FL}] = concentração do contaminante na fase líquida após tratamento de ECP

[C_L] = concentração do contaminante no lodo formado no tratamento

Alguns trabalhos relatam a possibilidade de remoção de 95% dos contaminantes orgânicos apenas aplicando o processo eletroquímico (URTIAGA et al., 2014), entretanto, deve se ressaltar que as características do sistema, bem como a concentração do contaminante e suas particularidades estruturais que definirão a eficiência do processo.

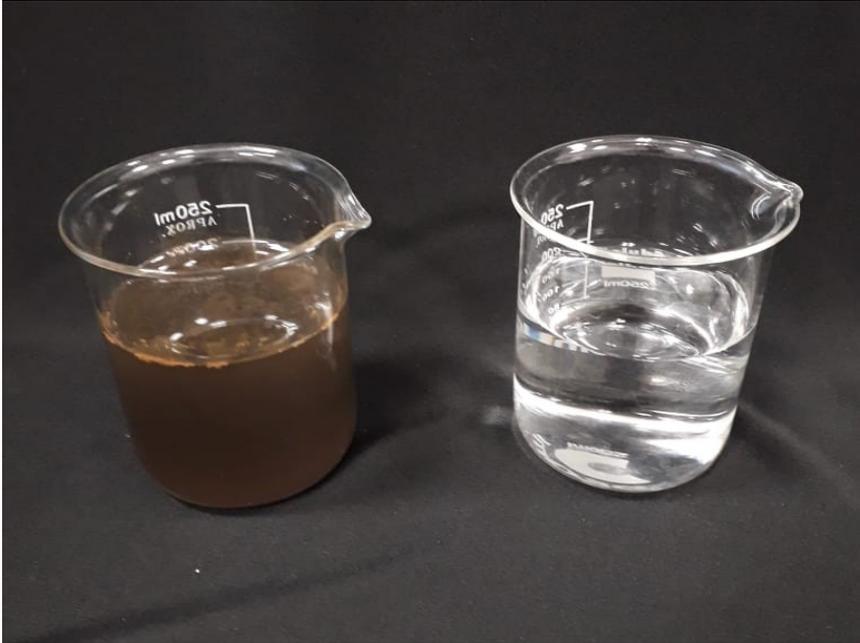
3.4 Residual de Ferro Total

O resultado obtido para a concentração de residual de ferro total foi de 132,4 mg.L⁻¹. A elevada concentração pode ser atribuída principalmente a alta corrente que foi empregada (GIORDANNI, 2017).

Ryan, McNamara e Mayer (2020) utilizaram eletrocoagulação com eletrodos de ferro para remoção de subprodutos de desinfecção na água. O ferro residual após o processo foi entre 4.6 to 5.8 mg Fe.L⁻¹. Pereira e Brito (2018) obtiveram no final do processo de tratamento de remoção de efluente laboratorial, concentração de residual de ferro solúvel total foi de 6,40 mg.L⁻¹.

Na Figura 8 é possível visualizar a diferença entre o efluente sintético após o tratamento, com coloração alterada devido à presença do lodo contendo o ferro, e após este ser filtrado com filtro PTFE 0,45 μm .

Figura 8 - (a) Efluente sintético após a eletrocoagulação peroxidação e (b) após a filtração



A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430, de 13 de maio de 2011, apresenta condições e padrões de lançamento de efluentes. Dispõe que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor se possuírem um valor de ferro dissolvido abaixo de 15 mg.L^{-1} . Apesar de o ferro não ser tóxico, sua presença em elevadas concentrações pode impactar a vida aquática, abastecimento público e a saúde do ser humano. Então, faz-se necessário um tratamento secundário para possibilitar ou lançamento do efluente fármaco no corpo hídrico receptor.

4 CONCLUSÃO

A eletrocoagulação utilizando eletrodos de sucata de ferro mostrou-se um tratamento eficiente para a remoção de Ibuprofeno e Diclofenaco de sódio de efluentes, apresentando remoção média de mais de 90% e não apresentando residual de peróxido de hidrogênio na maioria dos ensaios.

A análise de variância mostrou que o modelo não é válido com 95% de confiança para a remoção de Diclofenaco de sódio, somente é válido para o Ibuprofeno. A análise da função desejabilidade global e da superfície de resposta, possibilitou a determinação dos valores otimizados das variáveis independentes, e a remoção real para o Ibuprofeno foi de 92% na fase líquida, e par ao Diclofenaco aproximadamente 100%.

O tratamento mostrou-se eficiente para remoção das variáveis dependentes consideradas nesse estudo. Ainda, ressalta-se a importância da utilização de resíduos industriais na fabricação dos eletrodos utilizados nesse estudo, agregando valor a sucata de ferro.

Sugere-se uma etapa de pós-tratamento para remoção de ferro dissolvido que está em desacordo com o limite estipulado na legislação ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, H. M. et al. Simultaneous analysis of chlorzoxazone, diclofenac sodium and tramadol hydrochloride in presence of three potential impurities using validated HPLC-DAD and HPTLC methods. **Microchemical Journal**, v. 153, 2019.

ALBUQUERQUE, V. J. A. et al. Development and validation of a method for quantification of sildenafil citrate in UV-HPLC. **Brazilian Journal of health Review**, v. 3, 2020.

ALMOMANI, F.A. et al. Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes. **Environ. Prog. Sustain. Energy**. V. 35, p. 982-995, 2016.

ALQUADEIB, B. T. Development and validation of a new HPLC analytical method for the determination of diclofenac in tablets. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 27, 2019.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Anuário Estatístico do mercado farmacêutico 2017**. Brasília, 2018.

AQUINO NETO, S. et al. Treatment of waste dye by electroflocculation: an experiment for undergraduate in chemistry. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 8, p. 1468 -1471, 2011.

ARANAMI, K.; READMAN, J. W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. **Chemosphere**, v. 66, p. 1052–1056, 2007.

ARRAIS, P. S. D. et al. Prevalência da automedicação no Brasil e fatores associados. **Revista Saúde Pública**, v. 50, 2016.

ASGHAR, A., ABDUL RAMAN, A., WAN DAUD, W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **J. Clean. Prod.** 87, 2015.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. Editorial. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, 2003.

BASHIR, M. J. K. et al. Pos treatment of Palm Oil Mill effluent using electro-coagulation-peroxidation (ECP) technique. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

BEHLING, L. et al. Eletrofloculação aplicada no tratamento de efluente lácteo: delineamento experimental e otimização de múltiplas respostas. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 11., 2018, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABES, 2018.

BOYE, B., DIENG, M. M., BRILLAS, E.. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid. **J. Electroanalyt. Chem.** 557, 2003.

BOROSKI, M. et al. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 448–454, 2009.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, 2011.

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

BRUSSEAU, M. L., ARTIOLA, J. F. Chemical Contaminants. **Environmental and Pollution Science**, 175–190. 2019.

BUTTON, M.; COSWAY, K.; SUI, J.; WEBER, K. Impacts and fate of triclosan and sulfamethoxazole in intensified re-circulating vertical flow constructed wetlands, **Science of the Total Environment**, 2019.

CANDIOTI, L. V. et al. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123 –138, 2014.

CARVALHO, D. L.; SOUZA, M. A. C.; ZEMPULSKI, D. A. Utilização do método eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 3, n. 14, pp. 14-28, 2015.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, 2009.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11–41, 2004

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006

COMETTI, M. F. et al. Eletrofloculação com diferentes eletrodos de Al. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2014.

CORDEIRO, R. B. et al. Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 2, p. 51-58, 2015.

CRESPILHO, N. F; REZENDE, M. O. **Eletroflotação: Princípios e aplicações**. São Carlos: Editora Rima, 2004.

DANG, H. V. et al. RP-HPLC and UV spectrophotometric analysis of Paracetamol, Ibuprofen, and Caffeine in solid pharmaceutical dosage forms by derivative, fourier, and wavelet transforms: a comparison study. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2020, 2020.

DEGHLES, A.; KURT, U. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 104, 2016.

DE MAMAN, R. Avaliação do potencial do uso de placas de escória de ferro como eletrodo no processo eletroquímico para o tratamento de efluentes de indústria têxtil. Mestrado em ciência e tecnologia ambiental, UFFS, 2020.

EBELE, A. J.; ABDALLAH, M. A.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, 1-16, 2016.

EMS. **Diclofenaco**. EMS Pharma, 2020.

ENSANO, B. M. B. et al. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. **Water**, v.9, 2017.

ENSANO, B. M. B. et al. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. **Journal of Hazardous Materials** v 361, 2019.

ERYURUK, K., UM, U. T., OGUTVEREN, U. B. Electrochemical treatment of wastewaters from poultry slaughtering and processing by using iron electrodes. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1089-1095, 2018.

FIGUEIREDO, W.L.M; ALVES, T.C.A. **Uso dos anti-inflamatórios não esteroides no controle da do aguda: revisão sistemática**. Rev Neurocienc, v.23, n.3, 463-467p, 2015.

FLAHERTY, C. M., DODSON, S. I. Effects of pharmaceuticals os Daphnia survival, growth, and reproduction. **Chemosphere**, v. 61, p. 200-207, 2005.

GABRIEL, H. S. Eletrocoagulação como pré- tratamento de efluentes da indústria química. UFRJ, 2017.

GIORDANNI, P. R. **Utilização de eletrodos de sacrifício de ferro na eletrofloculação do efluente de indústria cosmética: avaliação da eficiência de tratamento**. 2017. 1 f. TCC (Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2017.

GONDIM, A.L.O et al. **Análise quantitativa de ibuprofeno em comprimidos de 600 mg disponíveis comercialmente**. Revista de Saúde da Fiaciplac, v.4, n.2, 76-87p., 2017.

HOLT, P. K., BARTON, G. W., MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355–367, 2005.

IMETRO. Ficha técnica do diclofenaco de sódio (FISPIQ) - 2013. Acessada 2021.

İrdemez, S., Yildiz, Y. S., Tosunoğlu V. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v 52, p 394-401, 2006.

KHADIR, A., NEGARESTANI, M., MOTAMEDI, M. Optimization of an electrocoagulation unit for purification of ibuprofen from drinking water: Effect of conditions and linear/non-linear isotherm study. **Separation Science And Technology**, 2020.

KHEMILA, B. et al. Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 27–35, 2018.

KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the environmental: sources, fate, effects and risks**. 3ª Ed. Ed Berlin Heidelberg: Springer, 2008.

LIU, Y. et al. Removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by electrocoagulation – flotation with a cationic surfactant. **Separation and Purification Technology**, v 152, p. 148-154, 2015

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**, 2014.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.

MEDLEY. **Ibuprofeno**. Medley Farmacêutica Ltda. 2019.

MISSION, E. G. et al. Effect of electrode assembly on the performance of a compact electrocoagulation reactor system applied to pharmaceutical residue ibuprofen. **Regional Conference on Chemical Engineering**, Philippines, 2011.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC) - science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29–41, 2001.

MONTAGNERA, C. C., VIDALA, C., ACAYBAB, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, 2017.

MOREIRA, A. J., CAMPOS, L. O., FRESCHI, G. P. G. Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. **Acta Brasiliensis**, v. 2, p. 100-105, 2018.

NAGARESTANI, M. et al. Simultaneous removal of acetaminophen and ibuprofen from underground water by an electrocoagulation unit: Operational parameters and kinetics. **Groundwater for Sustainable Development**, v 11, 2020.

NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350-357, 2016.

ORSSATTO, F. et al. Tratamento de efluente de uma lavanderia industrial por meio da eletrofloculação: Uma opção para o reúso. **Espacios**, v. 37, p. 7, 2016.

OLVERA-VARGAS, H. et al. Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous-OH. **Chemical Engineering Journal**, v 404, 2021.

PACHECO, I. S., AMARAL, F. A., CANOBRE, S. C. Recursos hídricos e saneamento: uso de argilas aniônicas para a remoção do contaminante emergente diclofenaco: estudo cinético. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 4, p. 3796-3802, 2019.

PASQUINI, C. P. Determinação de Diclofenaco, Ibuprofeno, Sulfametazol e Trimetropina no esgoto bruto da cidade de Sumaré, SP, BR. **Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, v. 14., n. 1, 2018.

PAVÃO, D. B. et al. Eletrofloculação com uso de eletrodo de alumínio no tratamento do efluente de indústria de curtume: otimização experimental e superfície de resposta. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 11., 2018, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABES, 2018.

PEREIRA, C. A. M., BRITO, N. N. Integration of treatment technologies with Fenton reagent for laboratory effluent remediation. **Revista Ambient. Água** v13, 2018.

PEREIRA, R. S. et al. Avaliação do tratamento de chorume por processo de eletrocoagulação associado ao peróxido de hidrogênio como catalizador pelo processo fenton. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 11., 2018, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABES, 2018.

REICHERT, G. et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, 2019.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, 2004.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A.R. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2. ed. Campinas, São Paulo: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RYAN, D. R., MCNAMARA, P. J., MAYER, B. K. Iron-electrocoagulation as a disinfection byproduct control strategy for drinking water treatment. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v 6, 2020.

SANTIAGO, A. A. A. **Aplicação do processo oxidativo avançado eletroquímico (poe) mediante uso de reator filtro prensa do tipo eletrólito polimérico sólido no tratamento de efluentes aquosos simulados contendo fármacos de relevância ambiental.** 2015. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2015.

SANTOS, J. L. et al. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

SEABRA, C. I. R. **Farmacocinética do Ibuprofeno.** 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Fernando Pessoa. Porto, 2015.

SHAKEEL, F. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution using water/Transcutol/ethylene glycol/Capryol-90 green nanoemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, 2014.

SIK, E. et al. Arsenite and arsenate removals from groundwater by electrocoagulation using iron ball anodes: Influence of operating parameters. **Journal of Water Process Engineering**, v. 18, 2017.

SILVA, R. F. et al. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. **Revista Virtual de Química**, v. 8, p. 702-715, 2016.

SIM, W. J. et al. 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. **Chemosphere**, 2011.

SOUZA, B. P. et al. Oxidação de fármacos por cloro e formação de subprodutos em amostras aquosas em escala de bancada. **Eng Sanit Ambient**, v.23, p. 207-216, 2018.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª edição Norte-americana. Editora Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SUN, Z, LIU, Z., HU, X. Electro-coagulation with Periodically Reversing-H₂O₂ Treating Chloramphenicol Pharmaceutical Wastewater. Int. Conference on Energy, **Power and Environmental Engineering**, 2017.

TONES, A. R. M. **Estudo da aplicação da técnica de eletrofloculação na remoção da cor em misturas de corantes têxteis.** 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Medianeira, 2015.

TORRES, N. H. et al. Fármacos no ambiente – revisão. **Revista de estudos ambientais**, v.14, n. 4, p. 67-75, 2012.

TROVÓ, A.G. et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – chemical and toxicological assessment. **Water. Res.** v. 45, p. 1394-1402, 2011.

URTIAGA, A. et al. Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. **Chemical Engineering Journal** v. 239, p. 341-350, 2014.

VELASQUEZ, B. et al. **Reducción de la concentración de Ibuprofeno en agua por electrocoagulación, a nivel de laboratorio.** Universidad César Vallejo, 2019.

Yoosefian, M. et al. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v 225, p 544-553, 2017.

ZAIED, B. K. et al. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. **Science of the Total Environment**, n 726, 2020.

ZHAO, J. et al. Diclofenac inhibited the biological phosphorus removal: Performance and mechanism. **Chemosphere**, 2019.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Investigar de forma mais efetiva o efeito da densidade da corrente, visto que embora as densidades de corrente mais altas tenham ocasionado as maiores remoções dos fármacos, essa situação pode não ser a mais indicada.
- O lodo gerado no processo não foi avaliado ecotoxicologicamente, podendo se fazer necessária essa análise, além de verificar possibilidades de destinação final ambientalmente correta para o mesmo.
- Caracterizar o eletrodo de sucata de ferro, para determinar a composição do mesmo.
- Determinar os compostos intermediários formados a partir deste processo, a fim de possibilitar a verificação da capacidade de mineralização do deste sistema.
- Estudar sistemas de processos físico-químicos associados, que possam potencializar a remoção dos contaminantes.

APÊNDICE

Figura 9 - Curva de calibração para o Ibuprofeno para análise de HPLC

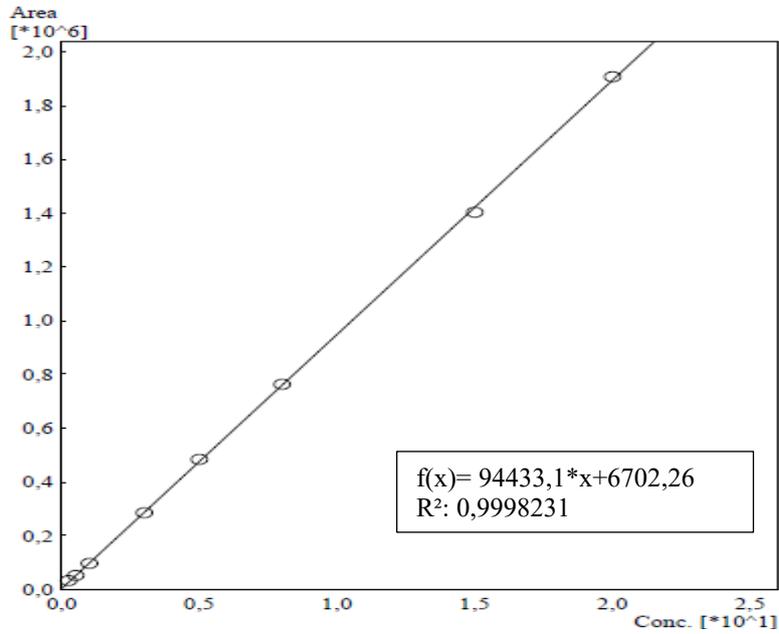


Figura 10 - Curva de calibração para o Diclofenaco de sódio para análise de HPLC

