UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "STRICTU SENSU" EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE DOUTORADO

# ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO FÁRMACO CIPROFLOXACINA PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO EM UM CONTEXTO DE OTIMIZAÇÃO, BAIXO CONSUMO ENERGÉTICO E REDUÇÃO DA TOXICIDADE

ISABELLA CRISTINA DALL' OGLIO

TOLEDO – PR 2023

## ISABELLA CRISTINA DALL' OGLIO

# ESTUDO DA CAPACIDADE DE REMOÇÃO DO FÁRMACO CIPROFLOXACINA PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO EM UM CONTEXTO DE OPTIMIZAÇÃO, BAIXO CONSUMO ENERGÉTICO E REDUÇÃO DA TOXICIDADE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental.** 

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza-Quiñones

Coorientador: Prof. Dr. Mauricio Romani

TOLEDO – PR 2023 Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Dall' Oglio, Isabella Cristina Estudo da capacidade de remoção do fármaco ciprofloxacina pelo processo de Eletrocoagulação em um contexto de otimização, baixo consumo energético e redução da toxicidade / Isabella Cristina Dall' Oglio; orientador Fernando Rodolfo Espinonza-Quiñones; coorientador Mauricio Romani. -- Toledo, 2023. 114 p.
Tese (Doutorado Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2023.
1. Eletrocoagulação. 2. Ciprofloxacina. 3. Eletro-Fenton.
4. Toxicidade. I. Espinonza-Quiñones, Fernando Rodolfo, orient. II. Romani, Mauricio, coorient. III. Título.

Para a minha eternamente saudosa mãe, Ana, que sempre foi minha maior apoiadora na busca pelo conhecimento.

Dedico.

## Agradecimentos

À toda minha família, pela força que me deram ao longo de todos esses anos.

Meu agradecimento especial às minhas tias Regina, Vercira e Dirlene e as minhas primas Caroline, Rúbia, Ângela, Júlia, Jessica e Maria Eduarda pela força em todos os momentos.

Ao meu orientador, o professor Dr. Fernando Espinoza-Quiñones, pela

orientação, dedicação e confiança ao longo destes anos.

Ao meu coorientador Mauricio Romani.

Ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Química, pelo apoio e ensinamentos.

Á minha banca, pela disponibilidade em corrigir a tese e participar da defesa.

A minha querida amiga e nosso suporte diário, Cleusa Zimmer Neneve, obrigada pelos cafés, conversas, pelas inúmeras dúvidas sanadas e por sua amizade e carinho.

Aos meus queridos amigos, presentes da pós-graduação, parte essencial dos últimos anos seis anos, meu apoio e companhia nas adversidades da vida e na pesquisa: Aline, Caroline, Luana, Meline, Lara, Taysa, Tainá, Junior, Rafael, Camila, Leandro, Elissandro, Matheus e Carina.

Ao professor Fernando Borba e ao colega Jonas pela parceria e colaboração nas análises.

Aos meus queridos amigos da vida, vocês sabem quem são. Obrigada por tanto. Amo vocês.

As acadêmicas de graduação em Engenharia Química, Nathalia e Ana,

pela colaboração na parte experimental da pesquisa e amizade. Aos alunos de IC e TCC que passaram pelo laboratório nos últimos anos.

Aos colegas de pós-graduação que passaram pelo convívio do laboratório ao longo dos anos.

Á todos os funcionários da UNIOESTE e todas as pessoas que neste

período auxiliaram direta ou indiretamente na conclusão desta etapa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil

(CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

# SUMÁRIO

LISTA	DE	FIGURASv	'iii		
LISTA	DE	TABELAS	. x		
LISTA DE ABREVIATURASxi					
LISTA	DE	SÍMBOLOS	xii		
RESU	RESUMO xiv				
ABSTRACTxvi					
Capítulo 110					
1			10		
Capítu	ulo 2	2	15		
2	2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15		
		2.1. Estado da arte	15		
		2.1.1. Trabalhos recentes sobre eletrocoagulação (EC)	15		
		2.1.2. Trabalhos empregando a eletrocoagulação para tratamento o efluentes contendo fármacos	de 19		
		2.2. Antibióticos e sua presença no meio ambiente	21		
		2.3. Fluoroquinolonas e suas características	24		
		2.4. Ciprofloxacina	26		
		2.5. Legislação brasileira	28		
		2.6. Tratamentos de efluentes contendo fármacos	28		
		2.7. Eletrocoagulação	29		
		2.8. Eletro-Fenton	42		
Capítulo 345			45		
3	8.	MATERIAIS E MÉTODOS	45		
		3.1. Solução sintética de Ciprofloxacina (CIP)	45		
		3.2. Montagem e operação do reator EC	46		

		3.3.	Estratégia de integração de eletrodos na eletrocoagulação	49
		3.4.	Análises físico-químicas e elementares	54
		3.5.	Avaliação da toxicidade empregando Artemia salina	56
		3.6.	Determinação da concentração de espécies iônicas	57
		3.7.	Metodologia para determinação do índice de eficiência integra	do
			no tempo (TIPI)	58
Capítulo 460				
	4.	RES	ULTADOS E DISCUSSÕES	60
	4.1.	Cara	cterização da solução de CIP	60
	4.2.	Teste	es preliminares	62
	4.3.	Plane	ejamento experimental DCCR para a etapa EC-Fe	74
	4.4.	Etapa	a 1: Eletrocoagulação com eletrodos de ferro (EC-Fe)	79
	4.5.	Etapa	a 2: Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio (EC-Fe-Al)	81
	4.6.	Etapa	a 3: Eletro-Fenton (EC-Fe-Al-EF)	84
	4.7.	Análi	se do consumo energético, custo efetivo e índice de eficiêno	cia
		integ	rado no tempo	90
Capítulo 5				
:	5.	CON	ICLUSÃO	93
	6.	REFI	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais fontes e vias de resíduos farmacêuticos no meio ambiente
Figura 2. Estruturas de algumas fluoroquinolonas
Figura 3. Estrutura molecular da Ciprofloxacina (CIP)
Figura 4. Distribuição das espécies de CIP em função do pH
Figura 5. Diagrama esquemático de um reator batelada de eletrocoagulação com dois
eletrodos
Figura 6. Diagrama E-pH para o ferro, à 25 °C 34
Figura 7. Diagrama E-pH para o alumínio, à 25 °C
Figura 8. Fluxograma esquemático de dependência entre fenômenos envolvidos na EC 40
Figura 9. Fluxograma da estratégia experimental seguida neste trabalho
Figura 10. Exemplificação da sequência de montagem das partes removíveis do reator de EC
(2 placas de acrílico com 5 mm de espessura, 2 placas metálicas com 1 mm de
espessura, espaçador de acrílico em com 10 mm de espessura, borracha de vedação
com 3 mm espessura) 47
Figura 11. Esquema do reator de EC fazendo a conexão elétrica com uma fonte de corrente
elétrica contínua
Figura 12. Espectro obtido para a CIP em pH natural, concentração de 50 mg L <sup>-1</sup> obtido em
EAM UV-vis
Figura 13. Espectro de absorção da CIP em diferentes pH
Figura 14. Perfis de (a) concentração de ferro e potássio, (b) condutividade elétrica e (c)
remoção de COT, para a condutividade inicial de 1 mScm <sup>-1</sup> 63
Figura 15. Perfis de (a) concentração de ferro e potássio, (b) condutividade elétrica e (c)
remoção de COT, para a condutividade inicial de 5 mScm <sup>-1</sup> 64
Figura 16. Perfis de (a) concentração de ferro e potássio, (b) condutividade elétrica e (c)
remoção de COT, para a condutividade inicial de 10 mScm <sup>-1</sup> 66
Figura 17. (a) Perfil da condutividade elétrica em relação ao tempo; (b) Perfil do pH em relação
ao tempo (densidade de corrente elétrica de 45 Am <sup>-2</sup> )68
Figura 18. Espectro de FTIR de amostras de Ciprofloxacina 50 mgL-1 tratadas por
eletrocoagulação (densidade de corrente elétrica de 45 Am <sup>-2</sup> )
Figura 19. Perfil de condutividade elétrica no tempo (densidade de corrente elétrica 45,45 Am <sup>-</sup>
<sup>2</sup> , pH inicial = 7)
Figura 20. Perfil de concentração de cálcio ao longo da eletrocoagulação (densidade de
corrente elétrica 45,45 Am <sup>-2</sup> , pH inicial = 7)
Figura 21. Perfil de tensão elétrica no tempo para o tratamento por eletrocoagulação
(densidade de corrente elétrica 45,45 Am <sup>-2</sup> , pH inicial = 7)

Figura 22. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de a) CIP e	
b) COT, no planejamento DCCR para a etapa 1 (EC-Fe)	
Figura 23. a) Valores normais esperados x resíduos; b) Valores preditos x resíduos e c)	
Valores observados x preditos para a remoção de CIP na EC-Fe. d) Valores normais	
esperados x resíduos; e) Valores preditos x resíduos e f) Valores observados x preditos	
para a remoção de COT na EC-Fe	
Figura 24. Superfície de resposta referente a remoção de CIP para o planejamento	
experimental de eletrocoagulação	
Figura 25. Superfície de resposta referente a remoção de TOC para o planejamento	
experimental de eletrocoagulação	
Figura 26. Perfis para o tratamento de CIP na Etapa 1 - EC-Fe, para a) remoção de CIP e TOC	
e toxicidade residual, condutividade elétrica e tensão elétrica total e c) pH e temperatura	
$(\kappa_0 = 6 \text{ mScm}^{-1}, \text{ ICE} = 5 \text{ A}).)$	
Figura 27. Perfil de pH e temperatura para o teste com eletrodos de aço inoxidável,	
empregados como segundos e terceira etapa de tratamento	
Figura 28. Perfis para o tratamento de CIP na Etapa 2 - EC-AI, para a) remoção de CIP e TOC	
e toxicidade residual, condutividade elétrica e tensão elétrica total e c) pH e temperatura	
(tempo de tratamento: 20 minutos, ICE: 5 A)	
Figura 29. Curva de decaimento da concentração de peroxido de hidrogênio durante a etapa	
de eletro-Fenton do processo EC-Fe-AI-EF, sem reposição de peroxido de hidrogênio no	
tempo	
Figura 30. Perfis para o tratamento de CIP na Etapa 3 – SS-EC-EF a) remoção de CIP e TOC	
e toxicidade residual sem reposição de H2O2, condutividade elétrica e tensão elétrica	
total sem reposição de $H_2O_2$ , c) pH e temperatura sem reposição de $H_2O_2$ , d) remoção	
de CIP e TOC e toxicidade residual com reposição de H2O2, e) condutividade elétrica e	
tensão elétrica total com reposição de H2O2 e f) pH e temperatura com reposição de	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Figura 31. Curva de decaimento da concentração de peroxido de hidrogênio durante a etapa	
de eletro-Fenton do processo EC-Fe-Al-EF, com reposição de peroxido de hidrogênio no	
tempo (a cada 5 minutos)	
Figura 32. Perfil de remoção de CIP e de COT e toxicidade residual ao longo da integração de	
processos EC com a Etapa 3 com reposição de $H_2O_2$	
Figura 33. Perfil de concentração molar das especies químicas contribuintes para o perfil de	
condutividade elétrica ao longo das 3 etapas de tratamento	
Figura 34. Perfil do TIPI para os parametros CIP e COT durante as tres etapas da integração	
do processo EC	

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variáveis utilizadas e seus níveis.    51
Tabela 2. Variações de temperatura e tensão, para os experimentos empregando
condutividades de 1, 5 e 10 mScm <sup>-1</sup> 67
Tabela 3. Condições experimentais, médias e desvios padrões das remoções de CIP e COT no
planejamento DCCR74
Tabela 4. Análise de variância (ANOVA) para a resposta remoção de CIP pelo processo de
EC-Fe
Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) para a resposta remoção de COT pelo processo de
EC-Fe
Tabela 6. Número de artemias mortas e concentração letal mediana com de toxicidade na
Etapa 1 de tratamento (EC-Fe), em diferentes tempos de eletrólise
Tabela 7. Número de artemias mortas e concentração letal mediana com de toxicidade na
Etapa 2 de tratamento (EC-Fe-AI), em diferentes tempos de eletrólise
Tabela 8. Concentração elementar do cálcio, ferro, alumínio, níquel e cromo nas etapas de
tratamento

# LISTA DE ABREVIATURAS

AINEs	Anti-inflamatórios não esteroides
CIP	Ciprofloxacina
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
СОТ	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
EC	espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
FTIR	Eletrocoagulação
IEIT	Índice de eficiência integrado no tempo
OMS	Organização Mundial da Saúde
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

# LISTA DE SÍMBOLOS

$A_{ef}$	Área efetiva do reator EC, m <sup>2</sup>
$a_n$	Constante cinética da espécie iônica
$Q_{Joule}$	Aquecimento do meio eletrolítico por efeito Joule
$\beta_{eq}$	Constante cinética da espécie iônica
CE <sub>tot</sub>	Consumo energético
$C_n$	Concentração da espécie iônica i, mol m <sup>-3</sup>
d	Distância líquida entre eletrodos, m
D <sub>i</sub>	Difusividade da espécie iônica i, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
E <sub>tot</sub>	Energia elétrica total, Wh
ERP <sub>tot</sub>	Eficiência de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos
F	Constante de Faraday, 96485 Cmol <sup>-1</sup>
i	Corrente elétrica, A
i <sub>0</sub>	Corrente elétrica, A
j	Densidade de corrente elétrica, Am <sup>-2</sup>
j <sub>Ω</sub>	Densidade de corrente referente ao gradiente de potencial, A m <sup>-2</sup>
j <sub>c</sub>	Densidade de corrente referente ao gradiente de concentração, A m <sup>-2</sup>
J <sub>i</sub>	Densidade de fluxo da espécie iônica i, mols m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
R	Constante de gás, 8.314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Т	Temperatura absoluta, K
u <sub>n</sub>	Taxa de migração iônica das espécies iônicas i, m <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
U <sub>act</sub>	Tensão elétrica na ativação do eletrodo, V
$U_{Eq}$	Tensão elétrica em equilíbrio, V
$U_{mt}$	Tensão elétrica na transferência de massa, V
$U_{\Omega}$	Tensão elétrica Ôhmica, V

- $U_{tot}$  Tensão elétrica total, V
- $z_n$  Estado de carga da espécie iônica
- $\epsilon_D$  Permissividade dielétrica, F m<sup>-1</sup>
- $\kappa$  Condutividade elétrica, S m<sup>-1</sup>
- ho Densidade de carga elétrica, C m<sup>-3</sup>

Vetor de velocidade convectiva do fluxo na direção da densidade da

 $v_d$  corrente, m s<sup>-1</sup>

DALL' OGLIO, Isabella Cristina. Estudo da capacidade de remoção do fármaco ciprofloxacina pelo processo de Eletrocoagulação em um contexto de otimização, baixo consumo energético e redução da toxicidade. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Programa de pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2023. 114 p.

#### RESUMO

Visando alcançar a melhor capacidade de remoção para o fármaco ciprofloxacina (CIP), deve-se levar em consideração a existência de uma série de parâmetros relativos à operação do reator de eletrocoagulação (EC) e à característica intrínseca do efluente a ser tratados, cujos efeitos devem ser avaliados. De pesquisas anteriores, foi destacada a importância da condutividade elétrica do meio, seja ele um efluente sintético ou real, para o controle e resposta da tensão elétrica total quando o reator for operado em modo de densidade de corrente elétrica constante. A partir de testes preliminares, os efeitos conjuntos dos parâmetros citados foram avaliados e tais resultados serviram de embasamento para a proposta de um planejamento experimental mais consistente, do tipo DCCR, além de definir o tempo de tratamento com a melhor relação entre a máxima remoção de poluentes e o mínimo consumo energético. Para tanto, um reator batelada de EC com área efetiva de 0,11 m<sup>2</sup> foi construído e operado em densidade de corrente elétrica constante, utilizando placas de ferro com 1 mm de espessura. A remoção do fármaco foi avaliada a partir da análise de carbono orgânico total (COT) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Uma estratégia de integração de processo em três etapas, a fim de empregar a eletrocoagulação em sistema em batelada com diferentes eletrodos, foi proposta. A primeira etapa foi constituída da aplicação da EC com eletrodos de ferro (EC-Fe) e a eficiência na resposta quanto a redução de CIP foi atingida na ordem de 70% e aproximadamente 60% para o COT, quando utilizadas as condições experimentais consideradas melhores a partir do planejamento experimental, condutividade elétrica de 6 mScm<sup>-1</sup> e intensidade de corrente elétrica 5 A (45,45 Am<sup>-2</sup>), com 20 minutos de eletrólise. Como segunda etapa de tratamento para remoção de CIP, os eletrodos de ferro foram substituídos por eletrodos de

alumínio a fim de reduzir o pH altamente alcalino da solução. Tal resultado foi efetivo, já que ao final desta etapa o pH da solução tratada se manteve na ordem de 5,5 e a remoção de CIP e COT aumentou para 80% e 65%. Na última etapa observou-se a necessidade de um processo eficiente para a remoção remanescente de poluentes. Nesse contexto, o eletro-Fenton foi adicionado a estratégia de tratamento, encontrando ótimos resultados para a redução da concentração de CIP (≈100%) e de COT (≈80%) e a expressiva redução da toxicidade, evidenciada a partir do aumento da concentração letal mediana para 80%, pode-se afirmar que a estratégia proposta se mostrou eficiente.

**Palavras-Chave:** eletrocoagulação, remoção de poluentes orgânicos, estratégia de integração, eletro-Fenton, ciprofloxacina, eficiência, toxicidade.

DALL' OGLIO, Isabella Cristina. Study of the removal capacity of ciprofloxacin by the electrocoagulation process in an optimization context, low energy consumption and toxicity reduction. Doctorate Thesis in Chemical Engineering. West Parana State University. 2023. 114 p.

#### ABSTRACT

To achieve the best removal capacity for ciprofloxacin (CIP), one must consider the existence of a series of parameters related to the operation of the electrocoagulation reactor (EC) and the intrinsic characteristic of the effluent to be treated, whose effects must be evaluated. From previous research, the importance of the electrical conductivity of the medium, be it a synthetic or real effluent, for the control and response of the total electrical voltage when the reactor is operated in constant electrical current density mode was highlighted. Based on preliminary tests, the joint effects of the parameters were evaluated, and these results served as a basis for the proposal of a more consistent experimental design, of the DCCR type, in addition to defining the treatment time with the best relationship between the maximum removal of pollutants and minimal energy consumption. For this purpose, an EC batch reactor with an effective area of 0.11 m<sup>2</sup> was built and operated at constant electric current density, using 1 mm thick iron plates. Drug removal was evaluated using total organic carbon (TOC) and high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis. A three-stage process integration strategy, to employ electrocoagulation in a batch system with different electrodes, was proposed. The first stage consisted of the application of EC with iron electrodes (EC-Fe) and the efficiency in the response regarding the reduction of CIP was reached in the order of 70% and approximately 60% for the TOC, when using the experimental conditions considered better from the experimental design, the electrical conductivity of 6 mScm<sup>-1</sup> and electric current intensity of 5 A (45.45 Am<sup>-2</sup>), with 20 minutes of electrolysis. As a second treatment step to remove CIP, the iron electrodes were replaced by aluminum electrodes to reduce the highly alkaline pH of the solution. This result was effective since at the end of this stage the pH of the treated solution remained in the order of 5.5 and the removal of CIP and TOC increased to 80% and 65%. In the last stage, the need for an efficient

process to remove the remaining pollutants was observed, in this context, electro-Fenton was added to the treatment strategy, finding excellent results for the reduction of the concentration of CIP ( $\approx$ 100%) and of TOC ( $\approx$ 80%) and the visible reduction in toxicity, evidenced by the increase in the median lethal concentration to 80%, it can be stated that the proposed strategy proved to be efficient.

**Keywords**: electrocoagulation; organic pollutant removal; integrated treatment strategy electro-Fenton, ciprofloxacin, efficiency, toxicity

# **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUÇÃO

Perante os avanços tecnológicos e a crescente demanda por matérias primas e recursos hídricos na sociedade moderna, tornam-se imperativos os cuidados e manutenção de recursos naturais. O consumo, necessário, nas atividades industriais, na agricultura e para os próprios seres humanos, tem resultado na crescente diminuição da quantidade e qualidade das águas, o que consequentemente pode resultar em uma escassez em um futuro não tão longínquo. A contaminação de corpos hídricos por substâncias químicas orgânicas e inorgânicas produzidas pelo homem se tornou uma crescente preocupação e como forma de aliviar tais impactos ambientes, o tratamento das águas residuais antes da sua descarga no meio ambiente precisa ser considerado e aplicado.

O surgimento dos fármacos, decorrente da criação da indústria farmacêutica em meados de 1800, trouxe consigo incontáveis benefícios para a sociedade, mas também a problemática causada pela contaminação dos solos e corpos de água, já que os contaminantes farmacêuticos passaram a entrar constantemente no meio ambiente. Atualmente, com a aceleração do crescimento das sociedades e do consumo de fármacos, principalmente dos antibióticos, surge a preocupação de como tratar adequadamente efluentes e águas residuais contendo tais componentes. Considerando esse contexto, a busca pelo tratamento adequado se torna imperativa, pois compostos farmacêuticos são de difícil degradação pois possuem baixa biodegradabilidade, alta persistência e facilidade em bioacumulação, resultando em uma remoção ineficiente quando os efluentes contendo estes compostos são submetidos a tratamentos convencionais (AHMED; HAMEED, 2018; DE WITTE *et al.*, 2010).

Fármacos podem ser distribuídos em dezenas de classes terapêuticas, abrangendo milhares de princípios ativos que são utilizados na formulação de medicamentos (AHMED; HAMEED, 2018; AHMED *et al.*, 2021). Os contaminantes farmacêuticos contêm medicamentos anti-inflamatórios não esteroides, sulfonamidas, fluoroquinolonas, medicamentos cardiovasculares e

assim por diante (ZHANG *et al.*, 2021). Hospitais, residências e industriais farmacêuticas são as principais fontes de produtos farmacêuticos em águas residuais (AHMED; HAMEED, 2018; AHMED *et al.*, 2021). O efluente da indústria farmacêutica é normalmente composto por águas de lavagem das linhas de produção, resíduos da produção e sobras de substâncias removidas de máquinas e equipamentos, sendo os que os fármacos carregados nestes resíduos, resultado na sua presença no efluente final.

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico sintético da classe das fluoroquinolonas de segunda geração. A CIP age interferindo nas enzinas que fazem o DNA retroceder, interrompendo a síntese de DNA e proteína, causando a mortalidade das bactérias (GIRI; GOLDER, 2014). A CIP é comumente usada no tratamento de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais, cutâneas, ósseas e bacterianas articulares em humanos (BORBA *et al.*, 2018). Os fármacos são consumidos por seres humanos e animais, no entanto, os organismos assimilam cerca de 10 a 50% da dose administrada, sendo o restante excretado pela urina como substância ativa ou como metabólito, dessa forma, acabam estando presentes em efluentes e águas residuais, que necessitam de tratamentos adequados para a remoção desses poluentes (AHMED; HAMEED, 2018).

Considerando a problemática apresentada, pesquisas envolvendo tratamentos não convencionais tem se tornado cada vez mais necessárias, envolvendo novas formas de tratamento e a busca por abordagens mais eficientes para os tratamentos existentes (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Entre os processos de tratamento já existentes e já aplicados nas últimas décadas, destaca-se o processo eletroquímico da eletrocoagulação (EC), na qual ocorrem uma combinação de fenômenos, que irão influenciar na eficiência do processo, como a ativação dos eletrodos e a transferência de massa de espécies iônicas. Tais fenômenos são verificados devido a uma variação da tensão elétrica total ocasionada pela passagem constante de corrente elétrica suportada por uma fonte de alimentação em um meio aquoso (DIZGE *et al.*, 2018; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

A EC se trata de um processo antigo e seu uso em estações de tratamento de água potável foi relatado ainda no século XIX na Inglaterra em usinas de

tratamentos de águas nos Estados Unidos no século XX (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2007; HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Com o aumento do custo da eletricidade, a EC foi substituída por tratamentos de coagulação e floculação convencionais, voltando a se destacar em meados de 1990, onde voltou a ser estudada e aplicada para remoção de poluentes.

Durante a EC, ocorre a liberação de espécies iônicas na superfície do ânodo e a difusão destas até o seio da solução ocorre. Este comportamento pode gerar um aumento da condutividade elétrica, já que esta é intrinsicamente suportada pela concentração de todas as espécies iônicas disponíveis no meio aquoso. A condutividade elétrica total se trata de um parâmetro variável no tempo ( $\kappa_{tot}$ ), além de ser positivamente influenciada pela entrada de íons advindos do eletrodo na interface eletrodo-solução e ser negativamente influenciada pela remoção de íons por coagulação (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020). Para que ocorra a eletrocoagulação, a solução deverá ter uma mínima condutividade elétrica que permita a passagem de corrente elétrica, quando há a aplicação de uma diferença potencial elétrica entre os eletrodos metálicos (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2023).

Eletrodos de ferro são comumente mais usados, devido a suas diversas vantagens, como a disponibilidade, baixo custo e baixa toxicidade, já que os hidróxidos de ferro formados por precipitação são relativamente não tóxicos e sua alta valência ocasiona altas remoções de poluentes (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). O ânodo e o cátodo são geralmente constituídos do mesmo metal, embora a eletrodissolução aconteça apenas no ânodo. Além disso, ocorre uma reação catódica simultânea que permite a remoção dos poluentes por deposição no catodo ou por flotação.

Estratégias de pesquisa precisam ser desenvolvidas para avaliar a contribuição de cada variável do sistema tanto na eficiência de remoção como no consumo energético. A tensão elétrica total do processo de EC pode ser descrita pelo somatório de tensões elétricas requeridas para se obter a ativação dos eletrodos (cátodo e ânodo) e realizar a transferência de massa de espécies iônicas - difusão e migração dos íons (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020). O custo total do tratamento de efluentes, sejam eles reais ou sintéticos, depende de alguns fatores, como o custo dos materiais, incluindo a

reposição de eletrodos, o custo dos consumíveis químicos (reagentes para ajuste de pH ou de condutividade elétrica) e o custo da energia elétrica demandada para manter o processo de EC que depende diretamente da corrente elétrica e da diferença de potencial utilizada (ROMANI *et al.*, 2020).

Objetivando-se alcançar a melhor capacidade de remoção para o fármaco, deve-se levar em consideração a existência de uma série de parâmetros relativos à operação do reator de EC e à característica intrínseca de efluentes a serem tratados, cujos efeitos devem ser avaliados. De pesquisas anteriores, como a de ROMANI *et al.* 2020, foi destacada a importância da condutividade elétrica do meio, seja ele um efluente sintético ou real, para o controle e resposta da tensão elétrica total quando o reator for operado em modo de densidade de corrente elétrica constante. De modo a evitar elevado consumo energético é recomendável operar em condições de elevada condutividade elétrica e baixa densidade de corrente elétrica, minimizando desse modo o efeito Joule (aquecimento do meio ocasionado pela passagem de corrente elétrica) no efluente a ser tratado. Ainda, o estado de desgaste das superfícies dos eletrodos pode afetar o comportamento da condutividade elétrica no tempo, devendo ser avaliado.

A formação de matéria coloidal depende da relação entre a taxa de produção de íons metálicos (M<sup>n+</sup>) e hidroxila (OH<sup>-</sup>) e o pH inicial do meio. A partir de testes preliminares, os efeitos conjuntos dos parâmetros citados podem ser avaliados e tais resultados servirão de embasamento para a proposta de um planejamento experimental mais consistente dentro de um contexto de otimização, além de definir o tempo de tratamento com o melhor compromisso entre a máxima remoção de poluentes e o mínimo consumo energético. Da teoria de eletrocoagulação e a partir de trabalhos já realizados, sabe-se que deve haver uma relação entre o valor de condutividade elétrica e o de densidade de corrente elétrica que intrinsicamente permita a melhoria da eficiência de remoção, concomitantemente com o efeito do pH na formação da matéria coloidal que auxilia na remoção de poluentes, possivelmente, por um processo de adsorção, produzindo material flotado e precipitado.

Dessa forma, empregando uma solução sintética de CIP, foi avaliada a influência de altas condutividades elétricas, densidade de corrente elétrica moderada e da variação do pH na obtenção de eficiente remoção dos poluentes,

mantendo uma mínima variação de temperatura e baixo consumo energético. Para tanto, um reator batelada de EC foi construído e operado em densidade de corrente elétrica constante, sendo os eletrodos empregados como anodo e catodo constituídos primeiramente de ferro. Em uma segunda etapa, a fim de maximizar a remoção do poluente e minimizar os possíveis efeitos adversos do processo, uma batelada empregando eletrodos de alumínio foi realizada. Por último, o processo híbrido eletro-Fenton (EF) foi realizado com o objetivo de findar as concentrações de CIP e carbono orgânico total, para tanto, foram empregados eletrodos de aço inoxidável para a realização da etapa EF e posterior polimento. Uma série de testes foram realizados a fim de determinar o melhor eletrólito a fim de conferir condutividade elétrica a solução de CIP. A concentração de fármaco foi avaliada empregando espectrometria por UV-vis, cromatografia liquida de alta eficiência (CLAE) e análise de carbono orgânico por espectrometria NDIR. As concentrações elementares foram determinadas pela técnica de fluorescência de Raios X por reflexão total (TXRF) e por determinação indireta. Testes de toxicidade empregando o microcrustáceo Artemia salina foram realizados e o custo efetivo total foi determinado a partir dos resultados obtidos.

Para melhor entendimento e apresentação, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1 foi apresentada uma breve introdução sobre os tópicos a serem abordados nesse trabalho. O Capítulo 2 traz uma compilação sobre o estado da arte envolvendo trabalhos sobre a aplicação da EC e uma revisão da literatura recente sobre a técnica, suas aplicações e efluentes contendo fármacos. No Capítulo 3 são apresentadas as metodologias empregadas neste estudo, sendo abordados os materiais e métodos necessários na aplicação EC e para as análises necessárias. No Capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos conjuntamente a suas discussões. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

# **CAPÍTULO 2**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo desta seção serão apresentados os tópicos referentes ao estudo do estado da arte e de revisão dos temas predominantes neste trabalho. Quanto ao estado da arte, serão compilados os principais trabalhos publicados nos últimos anos sobre o tema eletrocoagulação e sua aplicação para remoção de poluentes, apresentando as estratégias experimentais empregadas a fim de alcançar elevada eficiência de remoção, assim como e as inovações e *insights* que foram obtidos a partir destas pesquisas, incluindo as questões em aberto, a serem estudadas. Em seguida, será apresentada a fundamentação teórica, revisando todos os conceitos que serão necessários para o entendimento deste trabalho.

### 2.1. Estado da arte

### 2.1.1. Trabalhos recentes sobre eletrocoagulação (EC)

Ao longo das últimas décadas, dezenas de pesquisas com foco na EC foram desenvolvidas com o objetivo de tratar poluentes presentes em meio aquoso, assim como trabalhos de revisão sobre o assunto. Destacam-se os trabalhos de CHEN; CHEN; YUE (2002), MOLLAH *et al.* (2004) e HOLT; BARTON; MITCHELL (2007) que desenvolveram trabalhos precursores sobre a eletrocoagulação, seus princípios e fundamentação. Durante muitos anos esses autores foram intensamente citados, sendo seus trabalhos empregados como a base da teoria da EC. A maior parte dos trabalhos tem como foco a aplicação da técnica e avaliação de sua eficiência na remoção de poluentes. Destacam-se também os trabalhos que descrevem os complexos fenômenos químicos e físicos que ocorrem durante o processo de EC, os que estudam as diferentes geometrias, eletrodos e modos de operação do reator EC.

Em seu trabalho de revisão sobre os potenciais e desafios da eletrocoagulação MOUSSA *et al.* (2017) destaca a alta eficiência do processo quando aplicado a diferentes tipos de efluentes, demonstrando eficácia na

remoção de poluentes persistentes, sendo eles de caráter orgânico ou inorgânico. Os autores destacam a reduzida geração de resíduos e subprodutos na aplicação da EC. Segundo o apontado pelos autores, a maioria das pesquisas recentes sobre EC tem se concentrado na avaliação específica de poluentes sem prestar atenção ao design de células, modelagem de processos ou aplicações industriais, dessa forma, existindo uma escassez de trabalhos com foco em soluções para que o projeto dos reatores de eletrocoagulação seja feito em função das condições operativas, não centradas em uma abordagem voltada aos poluentes. Outra defasagem apresentada pelos autores é o foco em desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam de forma mais robusta o processo e trabalhos que considerem a cinética do processo. Trabalhos com modelos matemáticos que descrevam o comportamento do processo ajudam a prever os fenômenos que podem ocorrer durante a EC e facilitam a transição do processo, saindo de escala laboratorial para reatores com capacidade industrial.

Seguindo o mesmo modelo de trabalho de revisão, destaca-se o trabalho de GARCIA-SEGURA *et al.* (2017), que aponta as principais características da EC, resumindo os fundamentos e princípios do processo, os principais eletrodos empregados (alumínio e ferro), os fatores que influenciam e os mecanismos que ocorrem durante a execução do processo. Os autores destacam as principais vantagens e desvantagens, assim como as principais aplicações da EC. Destaca-se na revisão a descrição de possíveis associações da EC a outras tecnologias, como processos oxidativos avançados, filtração por membranas e tratamentos biológicos. Os autores frisam a necessidade de maiores esforços para clarificar as condições operacionais do processo a fim de aumentar a escala para níveis industriais, assim como a necessidade de melhor compreender a natureza e composição do lodo para seu destino, além da grande importância em se melhor investigar a relação entre as variáveis da eletrólise na EC.

Ao longo dos anos foi observado por diversos autores a escassez de trabalhos de EC com foco na descrição matemática do processo e com foco maior nos parâmetros que influenciam na capacidade de remoção de poluentes pelo processo. Nesse contexto, ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2020) e ROMANI *et al.* (2020) trouxeram uma melhor compreensão teórica dos fenômenos físicos envolvidos no processo de EC, esclarecendo algumas questões centrais e

postulando novas formulações de tensões elétricas ligadas a fenômenos físicos. Dentre as questões centrais elucidadas, destaca-se o papel da condutividade elétrica, pois os autores verificaram que apresenta um papel fundamental na representação dos fenômenos físicos da ativação de eletrodos e migração de espécies iônicas no processo de EC. Assim sendo, foi postulada uma formulação analítica e inovadora, dependente do tempo, das tensões de ativação dos eletrodos e da eletro-migração, juntamente com a condutividade elétrica, permitindo definir uma equação para tensão elétrica total consistente. Segundo os autores, o desempenho da EC deve levar em conta a manutenção da força motriz do processo em estado estacionário, minimizando o consumo elétrico e atingindo a maior remoção de poluentes em um curto tempo de eletrólise.

Entre os trabalhos de aplicação da EC, desenvolvidos recentemente é possível destacar o trabalho de PANIKULAM; YASRI; ROBERTS (2018) que testaram a eficácia da eletrocoagulação empregando ânodos de alumínio ou aço carbono para a remoção de turbidez de efluentes sintéticos .O efeito das condições de operação, incluindo material anódico (alumínio ou ferro), investigação potenciodinâmica, densidade de corrente e pH, foi estudado. A oscilação do eletrodo levou a uma redução do custo operacional, bem como do consumo de energia elétrica necessária para remoção de turbidez, observando-se que a técnica foi eficiente para a remoção de poluentes minerais em suspensão.

Em seu trabalho SHAHEDI *et al.* (2020) revisaram trabalhos considerados relevantes, relacionando a eficácia do processo de EC aos parâmetros pH, tipo de eletrodo, tempo de operação e densidade de corrente elétrica. Os autores frisaram que os principais desafios associados ao processo de EC são a passivação do eletrodo e o consumo energético.

Considerando a complexidade de alguns efluentes e a necessidade de aumentar o desempenho e diminuir o custo e consumo energético da EC, muitos autores têm aplicado a EC associada a outras técnicas. Ao tratar efluente de cervejaria, ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2021) empregaram eletrocoagulação, Fenton e o processo híbrido eletro-Fenton a fim de potencializar a capacidade de remoção de poluentes e reduzir a toxicidade. Foram realizados experimentos dentro do conceito de planejamento experimental, sendo estes realizados para cada um dos processos a fim de encontrar condições operacionais ideais para a

hibridização, como pH, densidade de corrente elétrica, concentração de reagentes e inserção ideal de ferro a partir dos eletrodos. Os autores obtiveram altas capacidades de remoção de poluentes (maiores que 90%), obtendo ao final do tratamento um efluente com baixa toxicidade.

O tratamento por EC de efluentes líquidos com alta carga orgânica e inorgânica advindos da indústria do petróleo foi estudado por NIGRI; SANTOS; ROCHA (2020). O principal objetivo dos autores foi a remoção de metais incrustantes como cálcio e estrôncio e matéria orgânica refratária do efluente da indústria do petróleo por eletrocoagulação associada à adsorção, para alcançar o potencial de remoção total. A eletrocoagulação simultânea associada à adsorção apresentou economia de tempo de tratamento e custo de capital em relação ao processo realizado por etapas individuais de adsorção seguidas de eletrocoagulação, pois as eficiências foram semelhantes.

No trabalho de DAS *et al.* (2021), a eficiência de remoção dos poluentes de efluente pré-tratado da indústria siderúrgica foi alcançada ao aplicar a combinação da EC com ozonização. O trabalho enfoca a remoção de cianeto, demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO) do efluente pré-tratado por oxidação biológica da indústria siderúrgica pelo método de eletrocoagulação assistida por ozonização integrada. Os efeitos das variáveis operacionais como taxa de geração de ozônio, a densidade de corrente elétrica, o tempo de eletrólise e a estimativa de custo operacional foram avaliados, principalmente para o processo híbrido.

Estratégias de associar a EC a processos físico-químicos foram propostas por EMERICK *et al.* (2020), ao realizar o tratamento de efluentes de abatedouros de suínos. Foram aplicados processos de eletrocoagulação-flotação e eletrocoagulação-flotação assistida por ultrassom utilizando eletrodos de alumínio e a combinação de alumínio-ferro. Altas capacidades de remoção foram obtidas em todos os casos, no entanto, ao realizar a eletrocoagulação-flotação assistida por ultrassom os autores observaram que o tempo de tratamento foi significativamente reduzido.

Considerando a problemática de águas residuais contendo antibióticos, BARAN *et al.* (2018) testaram a eficiência da EC para remoção de ampicilina, doxiciclina, sulfatiazol e tilosina. Foi avaliada a capacidade de degradação da

técnica para cada antibiótico e a toxicidade da solução após tratamento. A doxiciclina foi o único antibiótico efetivamente removido das águas residuais durante a EC, o que ocasionou a diminuição da ecotoxicidade. ZAIED *et al.* (2020) trataram da aplicação da eletrocoagulação para remoção de contaminantes farmacêuticos em seu trabalho de revisão. Os autores descreveram os parâmetros operacionais que influenciam a eficiência de EC, assim como os desafios emergentes e as principais preocupações e desenvolvimento da EC no contexto técnico-econômico.

Por ser um efluente complexo, ou seja, possuir diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos, metais pesados e carga microbiana, nos últimos anos, autores como DE PAULI *et al.* (2017) empregaram a eletrocoagulação seguida de oxidação biológica para tratar lixiviados de aterros sanitários. Apesar de alcançar bons resultados para remoção da maioria dos poluentes, os autores destacam a necessidade de empregar técnicas associadas a EC, a fim de obter resultados que atendam as normas de qualidade. LE; DANG; TRAN (2021) utilizaram a EC associada a bio-filtração para obter remoções de poluentes entre 70% e 90% e BAIJU *et al.* (2018) utilizaram eletro-Fenton seguido de oxidação biológica.

Outros trabalhos recentes de aplicação da eletrocoagulação associada que merecem ser citados por sua relevância cientifica são os trabalhos de NASRULLAH *et al.* (2017), HANSEN *et al.*, (2019), DAMARAJU *et al.* (2020) e MONEER *et al.* (2021).

# 2.1.2. Trabalhos empregando a eletrocoagulação para tratamento de efluentes contendo fármacos

Considerando o objetivo proposto neste trabalho, fez-se necessária uma compilação do estado da arte sobre a aplicação da eletrocoagulação a efluentes e águas residuais contendo fármacos, em especial contendo ciprofloxacina.

Em seu trabalho de aplicação, AHMADZADEH *et al.* (2017) propuseram a utilização da EC empregando eletrodos de aluminio para remover ciprofloxacina de efluente hospitalar. Os autores empregaram a metodologia de superfície de resposta (MSR) para avaliar os efeitos principais dos parâmetros, suas interações

simultâneas e efeito quadrático para atingir a condição ideal para o processo de EC, avaliando o custo efetivo do processo. O processo EC foi aplicado com eficiência de remoção de 88%, sob condição operacional ótima de pH 7,78, distância entre eletrodos de 1 cm, tempo de eletrolise de 20 min, densidade de corrente 12,5 mAcm<sup>-2</sup> e dosagem de eletrólito de 0,07 M NaCl com a concentração inicial de CIP de 32,5 mgL<sup>-1</sup>.

Quando investigaram a aplicação da EC para remover alta concentração de CIP de uma solução sintética, ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2016) indicaram técnica como promissora, obtendo-se acentuada diminuição na concentração de CIP, carbono orgânico total e de toxicidade. Os autores também aplicaram planejamento experimental a fim de encontrar a melhor condição de tratamento. Com seu trabalho, os autores deixaram uma brecha para possiveis continuações para essa aplicação.

Em seu trabalho, YOOSEFIAN *et al.* (2017) estudaram a remoção de ciprofloxacina de efluente hospitalar por meio do processo de EC, empregando eletrodo de ferro, sendo que a cinética e as isotermas de adsorção foram investigadas. A metodologia de superfície de resposta (MSRO foi usada, sendo a taxa de remoção máxima alcançada na densidade de corrente elétrica de 15 mAcm<sup>-2</sup>, concentração inicial CIP de 60 mgL<sup>-1</sup>, pH 7,5, distância entre eletrodos 1,58 cm e dose de eletrólito de 0,07 M NaCI. O consumo do eletrodo e o consumo de energia eletrica foi estimado.

No estudo realizado por ENSANO *et al.* (2019), a EC foi utilizada para remover diclofenaco, carbamazepina e amoxicilina de efluente municipal. Foram usados eletrdos de aluminio e aço inoxidavel. Os autores concluiram que houve alto abatimento dos compostos farmacêutico foi em elevada densidade de corrente eletrica e duração de eletrólise prolongada devido a presença de espécies coagulantes eletrogeradas adicionais em solução.

NEGARESTANI *et al.* (2020) aplicaram a EC para remover ibuprofeno e paracetamol de águas subterrâneas. Segundo os autores, a eletrocoagulação se trata de uma técnica promissora para eliminar produtos farmacêuticos de águas subterrâneas. Os parâmetros operacionais e acinética do processo foram apresentados.

Na pesquisa realizada por ESPINOZA-QUIÑONES et al. (2023), a influência do eletrólito de suporte no processo de eletrocoagulação foi observada, além de observar a sua influência na remoção de tetraciclina buscando o aumento na eficiência energética para o tratamento por eletrocoagulação. Dentre os eletrólitos testados, o cloreto de cálcio foi determinado como o ideal, fornecendo condições para um regime estacionário de condutividade elétrica, tensão elétrica, pH e inserção de ferro. A EC aliada ao cloreto de cálcio como eletrólito de suporte alcançou remoções superiores a 98 % de tetraciclina para os ensaios com maiores densidades de corrente elétrica e maiores tempos.

Considerando os trabalhos constituintes do estado da arte, destaca-se a importância da eletrocoagulação na redução de poluentes em efluentes e águas residuais, com foco especial para os antibióticos. O que pode ser observado sobre os trabalhos apresentados é que em sua maioria o principal ponto levado em consideração é alcançar altas taxas de remoção de poluentes, avaliando sempre os mesmos parâmetros, que não deixam de ser importantes. Verifica-se então uma brecha para pesquisas voltadas aos fenômenos que ocorrem na eletrocoagulação, dando um maior destaque a condutividade elétrica e seu papel na EC. Tendo como objetivo avaliar a condutividade elétrica e seguindo uma estratégia experimental adequada, pode-se alcançar elevadas remoções de poluentes e baixa toxicidade final, mantendo os custos operacionais reduzidos.

### 2.2. Antibióticos e sua presença no meio ambiente

A água se trata de um dos mais importantes recursos no meio ambiente, sendo impossível um organismo vivo sobreviver sem tal recurso. Dentro do contexto industrial, existe o consumo de grandes quantidades de água nas operações, que irão resultar na produção de resíduos líquidos, conhecidos como efluentes, que podem causar impactos significativos no meio ambiente, se não forem adequadamente tratados e descartados. O impacto relativo a cada efluente no meio ambiente irá variar de acordo com a característica da indústria da qual este efluente é derivado, podendo ser de indústrias farmacêuticas, laticínios, cervejarias, usinas de açúcar e álcool, petrolíferas, mineradoras, entre outras.

Entre os produtos farmacêuticos, os antibióticos (também conhecidos como antimicrobianos ou agentes antibacterianos) são uma das categorias mais amplamente utilizadas, com aplicações humanas e veterinárias, incluindo a promoção e profilaxia do crescimento de gado e aquicultura (YI et al., 2018; KOVALAKOVA et al., 2020). A origem dos antibióticos no meio ambiente é dividida em diferentes fontes como humanos, animais, agricultura, aquicultura e fabricantes de produtos farmacêuticos. Devido ao rápido aumento no consumo de antibióticos ao redor do mundo e seu consequente descarte em efluentes farmacêuticos, uma preocupação crescente com estes poluentes emergentes vem ocasionando o desenvolvimento de pesquisas científicas, a fim de encontrar a técnica de tratamento com maior capacidade de remoção destes compostos orgânicos. O descarte de antibióticos na forma de efluentes farmacêuticos causam impacto na biota e na saúde humana, já que sua presença em corpos d'água pode promover o desenvolvimento e disseminação de bactérias e genes resistentes a antibióticos nos seres vivos (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2016; KOVALAKOVA et al., 2020).

Conforme citado, os seres humanos são os maiores consumidores de antibióticos e compartilham grande responsabilidade com os antibióticos que acabam nas águas residuais. De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS), só em 2016 a população brasileira consumiu 22,75 doses diárias de antibióticos para cada mil habitantes. A OMS aponta ainda que, entre os 65 países no mundo, o Brasil é o 19º colocado do *ranking* de consumo de antibiótico e o maior entre os países das Américas (ROCHA; KLIGERMAN; OLIVEIRA, 2019).

A descarga de medicamentos não utilizados, incluindo antibióticos, nos vasos sanitários (uma prática comum), pode levar ao acúmulo de grandes quantidades de medicamentos nas águas residuais. Efluentes hospitalares também são ricos em antibióticos, apresentando-se em concentrações mais altas. Além disso, o metabolismo de drogas pelos seres vivos pode ser uma das fontes de drogas em águas residuais, já que quando uma pessoa ou animal toma um antibiótico, o corpo o metaboliza em diferentes produtos químicos, e apenas uma pequena parte dele é usada pelo corpo, enquanto o resto é excretado pela urina e fezes, que acaba indo para o esgoto (KÜMMERER, 2009). A maioria dos

medicamentos é altamente solúvel em água e rapidamente excretada, o que torna provável que os medicamentos ingeridos sejam transformados no momento em que atingem o ambiente em quantidade variada (KÜMMERER, 2009; AL-RIYAMI *et al.*, 2018). Um exemplo do ciclo dos fármacos no meio ambiente pode ser observado na Figura 1.



Figura 1. Principais fontes e vias de resíduos farmacêuticos no meio ambiente.

Fonte: Adaptado de AL-RIYAMI et al. (2018).

As taxas relativas de produção, liberação e uso de produtos farmacêuticos nos próximos 10 a 50 anos a partir de agora não são fáceis de prever, mas espera-se que a carga de produtos farmacêuticos no meio ambiente aumente por várias razões. Em primeiro lugar, à medida que o número de idosos aumenta, o uso extensivo de medicamentos (por exemplo, vários ao mesmo tempo) aumentará. Além disso, com o aumento dos padrões de vida e a acessibilidade dos medicamentos, seu uso aumentará em todo o mundo, especialmente em economias de rápido crescimento (KÜMMERER, 2009; AL-RIYAMI *et al.*, 2018).

Os efeitos dos compostos farmacêuticos no meio ambiente são cumulativos e diretamente ligados a casos de infertilidade e endometriose em humanos, assim como no aumento de casos de câncer de mama, testículo e próstata (BORBA *et al.*, 2018). Existem mais de 200 tipos de fármacos identificados na água e em efluentes, normalmente na ordem de partes por bilhão (ppb). As indústrias farmacêuticas produzem águas residuais tóxicas que contêm mau odor e cor intensa. A maior demanda de oxigênio químico (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são os desafios relacionados às águas residuais das indústrias farmacêuticas, já que estes efluentes possuem uma matriz complexa e uma variedade de compostos orgânicos (IKHLAQ *et al.*, 2020). Por sua natureza persistente e resistência a degradação, os antibióticos tornamse insuscetíveis as tecnologias convencionais para tratamentos de efluentes.

### 2.3. Fluoroquinolonas e suas características

Contaminantes farmacêuticos contêm drogas anti-inflamatórias não esteroides (AINEs), sulfonamidas, fluoroquinolonas, drogas cardiovasculares (ZHANG *et al.*, 2021). As fluoquinolonas são uma grande classe de antibióticos amplamente utilizados na aquicultura, pecuária e prescrição humana, sendo quinolonas de terceira geração (LINKE *et al.*, 2010).

As quinolonas da primeira geração foram as primeiras a serem descobertas em 1962 pela síntese da cloroquina, seguida da segunda geração. Como os compostos pertencentes a estas famílias não eram capazes de atingir níveis antibacterianos eficientes, dessa forma, a necessidade de obterem-se antibióticos com maior potencial fez com que se incorporasse aos antibióticos já existentes o flúor (EBERT *et al.,* 2011). As quinolonas clinicamente relevantes são as que são sinteticamente fluoradas, análogas ao ácido nalidixíco, conforme mostrado na Figura 2, sendo ativas contra uma variedade de bactérias Gram-positivas e Gramnegativas.

As fluoroquinolonas agem como potentes inibidores da síntese de ácidos nucleicos, uma vez que bloqueiam a ação da enzima DNA-girase. Isto pode ocorrer por meio de pontes de hidrogênio e interações de cargas com o DNA bacterial, na presença da enzima. De acordo com o modelo aceito para a ligação fluoroquinolona-DNA, a fração quinolônica da molécula é responsável por estas interações (KATZUNG, 2012). Os derivados fluorados (ciprofloxacina,

levofloxacina e outros) melhoraram muito a atividade antibacteriana em relação as quinolonas como o ácido nalidixíco, atingindo níveis bactericidas no sangue e nos tecidos. (EBERT *et al.*, 2011; KATZUNG, 2012). Entre as fluoroquinolonas, a ciprofloxacina é o agente mais ativo contra bactérias Gram-negativos, enquanto a levofloxacina possuem atividade superior contra bactérias Gram-positivas.

Apesar de extremamente benéficas para a saúde, no tratamento de doença bacterianas, as fluoroquinolonas devem administradas com parcimônia e de forma correta, já que apesar de serem geralmente bem toleradas pelos organismos dos seres vivos, existem alguns efeitos colaterais comuns como náusea, vômito e diarreia. Ocasionalmente podem ocorrer algumas reações como dores de cabeça, insônia, reações alérgicas na pele ou funções anormais no fígado (KATZUNG, 2012; TASCA *et al.*, 2020).



Figura 2. Estruturas de algumas fluoroquinolonas.

Fonte: Adaptado de KATZUNG (2012).

Conforme pode ser observado na Figura 2, as fluoroquinolonas possuem constituição estrutural orgânica, sendo os fármacos deste grupo de difícil degradação, apresentando acumulação quando presentes em corpos d'água.

### 2.4. Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP) foi desenvolvida por pesquisadores da Bayer na Alemanha, pertencendo à terceira geração das quinolonas, sendo a mais ativa frente às bactérias Gram-negativas e amplamente utilizada em tratamentos de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais, além de infecções na pele, ossos e articulações. A CIP possui dois sítios protonados que determinam suas constantes de dissociação (pKa). O primeiro sítio corresponde à molécula de ácido carboxílico com pKa<sub>1</sub>= 6,09, e o segundo sítio corresponde à um grupo básico da amina terciária com pKa<sub>2</sub>=8,80 (BAPTISTUCCI, 2012). Sua fórmula empírica é C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, sendo sua massa molecular de 331,346 gmol<sup>-1</sup>. A Figura 3 ilustra a estrutura molecular da CIP.



Figura 3. Estrutura molecular da Ciprofloxacina (CIP).

Fonte: Adaptado de BAPTISTUCCI (2012).

Em solução aquosa e de acordo com o pH do meio a CIP pode formar quatro diferentes microespécies: a espécie positiva, a espécie anfotérica (zwitteriônica), a espécie neutra e a espécie negativa. Quando mantida a pHs extremos, a CIP é bastante solúvel em meio aquoso. Conforme apresentado na Figura 4, quando em meio ácido, o grupo carboxílico e amina presentes na molécula de CIP, apresentam-se protonados (NH<sup>+</sup>, NH<sup>2+</sup>, COOH), mantendo a molécula com carga +2. Em pHs elevados, com valores acima de 8,5 – 9,0, os mesmos grupos apresentam-se desprotonados (N, NH, COO<sup>-</sup>), mantendo a molécula com carga -1. Desta forma, quando a molécula está com carga positiva, sua solubilidade é alta. Em pH intermediários, ou seja, próximos a neutralidade, a CIP se mantém na sua forma zwitteriônica (N, NH<sup>2+</sup>, COO<sup>-</sup>), com carga total igual a 0 (ROCA JALIL; BASCHINI; SAPAG, 2015; DE SOUZA, 2016).



Figura 4. Distribuição das espécies de CIP em função do pH. Fonte: Adaptado de ROCA JALIL; BASCHINI; SAPAG (2015).

A CIP se trata de um antibiótico sintético pertencente ao grupo das fluoroquinolonas, introduzido para uso em 1987, sendo um dos antibióticos mais prescritos nos últimos anos (DE WITTE *et al.*, 2010). Este antibiótico é altamente solúvel em água e cerca de 52% dele é absorvido pelo corpo, dessa forma, não sendo totalmente metabolizado pelo organismo, sendo parcialmente excretado para o meio ambiente, na forma de águas residuais (MAHDIZADEH; MALAKOOTIAN, 2019).

Como característica importante da CIP. baixa encontra-se а biodegradabilidade, o que ocasiona o aumento de seu acúmulo no meio ambiente, com interferência associada em patógenos não-alvo, fotossíntese de plantas, alterações na estrutura de algas e risco de desenvolvimento de bactérias resistentes (TASCA et al., 2020). Pelas razões apresentadas, este fármaco é amplamente detectado em efluentes, águas superficiais e subterrâneas, em concentrações que podem variar desde muito baixas (1-150 µgL<sup>-1</sup>), no caso de esgotos, águas superficiais e efluentes hospitalares, até concentrações mais altas (30-50 mgL<sup>-1</sup>) como no caso de efluentes de indústrias farmacêuticas (FEKADU et al., 2019; MAHDIZADEH; MALAKOOTIAN, 2019). Sob certas condições, a concentração periférica desse antibiótico pode ser de 5 a 20.000 vezes as quantidades relatadas (MAHDIZADEH; MALAKOOTIAN, 2019; TASCA et al., 2020). Embora sua quantidade em ambientes aquáticos possa ser baixa, seu acúmulo contínuo pode aumentar os riscos potenciais para os ecossistemas aquáticos e microrganismos, bem como as preocupações com os danos biológicos e genéticos a eles associados.

### 2.5. Legislação brasileira

Com relação à presença de fármacos nas águas e reconhecidos os possíveis impactos ao ambiente, algumas recomendações devem ser adotadas. A legislação brasileira que trata sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes é a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, e resoluções complementares (BRASIL, 2005). Segundo dados do Ministério da Saúde, o mercado farmacêutico no país movimenta 28 bilhões de reais por ano, com cerca de 540 indústrias farmacêuticas cadastradas. Diante da preocupação com o uso demasiado de medicamentos, o Ministério da Saúde criou o Comitê Nacional para o Uso Racional de Medicamento (Portaria n. 1555/07), que visa melhorar a qualidade e a segurança na utilização de medicamentos (BORRELY et al., 2012). No entanto, nenhuma delas abrange valores de intervenção para fármaços em ambientes aquáticos. Considerando que não há regulamentação ambiental brasileira sobre os fármacos, os sistemas de tratamento de água residuais, de esgoto e para fins de abastecimento público ainda não abrangem esse tipo de poluente no país. Assim, há uma enorme deficiência quanto às normas ambientais, nas quais deveriam ser estipulados limites máximos de resíduos fármacos a serem descartados após a aplicação dos tratamentos convencionais dos efluentes, tornando este descarte menos prejudicial ao meio ambiente.

### 2.6. Tratamentos de efluentes contendo fármacos

A fim de remediar ambientes aquáticos poluídos e reduzir substâncias orgânicas recalcitrantes, métodos mais eficientes para o tratamento de águas contendo fármacos foram propostos ao longo dos anos. Diferentes processos podem ser utilizados para o tratamento de efluentes industriais farmacêuticos. Dentre as tecnologias mais difundidas e menos onerosas, destacam-se os processos biológicos, no entanto, a eficiência desses processos em degradar esses compostos pode ser questionável.

Em alguns casos, é necessária a utilização de outros processos combinados aos biológicos, como os processos físicos e químicos. Processos químicos e físico-químicos são mais eficientes do que os biológicos na remoção de substâncias refratárias como os fármacos (ROCHA; KLIGERMAN; OLIVEIRA,
2019). O ponto negativo deste sistema de tratamento convencional é que os contaminantes não são eficazmente removidos, permanecendo na fase sólida do efluente. Quando o processo biológico é aplicado, a matéria orgânica presente é degradada, uma vez que serve de substrato para o crescimento dos microrganismos utilizados, que podem ser aeróbios ou anaeróbios (BAPTISTUCCI, 2012).

Entre alguns exemplos de estudos de remoção de fármacos com bons resultados encontram-se os trabalhos envolvendo filtração por membranas – com remoções reportados como maiores que 90% (KO<sup>°</sup> et al., 2007; DEGHLES; KURT, 2016; CHAKRABORTTY *et al.*, 2020; MOUSEL *et al.*, 2021), adsorção – capacidade de remoção entre 43% e 88% (ROCA JALIL; BASCHINI; SAPAG, 2015; AVCI; İNCI; BAYLAN, 2020; IGWEGBE *et al.*, 2021; MÓDENES *et al.*, 2021), ozonização catalítica – remoções entre 40% e 85% (DE WITTE et al., 2010; NEMATI SANI *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2020; IKHLAQ *et al.*, 2020;), Fenton e foto-Fenton – com remoções de até 70% (GUPTA; GARG, 2018; LI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020), Fenton eletroquímico e Eletro-Fenton – com remoções superiores a 90% (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; MI *et al.*, 2019; MAHDIZADEH; MALAKOOTIAN, 2019; ASEMAN-BASHIZ; REZAEE; MOUSSAVI, 2021) e processos oxidativos avançados (POA's) em geral (PARK *et al.*, 2017; BORBA *et al.*, 2018).

Os resíduos de origem farmacêutica, ao serem inseridos no ambiente aquáticos, causam efeitos ecotoxicológicos. Esta contaminação é reflexo da baixa eficiência de remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento. Desta forma, cada vez mais se busca métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao meio ambiente. Assim, os tratamentos não convencionais surgem como uma alternativa para maximizar a eficiência de remoção destes compostos (DE SOUZA, 2016; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2016).

#### 2.7. Eletrocoagulação

Processos eletroquímicos apresentam grandes vantagens entre as tecnologias não convencionais de tratamento de resíduos e efluentes, já que a

29

eletroquímica traz vantagens como versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação e uma excelente relação custo/benefício, em termos tecnológicos, econômicos e ambientais (FERNANDES *et al.*, 2015). Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas.

A eletrocoagulação (EC) tem sido altamente utilizada no tratamento de efluentes, por ser um processo confiável e economicamente viável. Ela acontece quando o ânodo de sacrifício sofre a oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre a redução, ocorrendo à formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. A Figura 5 apresenta o processo da eletrocoagulação, utilizando um cátodo e um anodo e mostrando os fenômenos ocorrentes. Existem diversos trabalhos com variadas configurações de reatores, diferentes eletrodos e eletrólitos assim como diferentes estratégias de tratamento.



Figura 5. Diagrama esquemático de um reator batelada de eletrocoagulação com dois eletrodos. Fonte: Adaptado de MOUSSA *et al.* (2017).

A utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes industriais foi reportado como eficiente por diversos autores, como ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2012), SONG *et al.* (2017) e DE PAULI *et al.* (2018), que demonstram em

seus trabalhos que o processo pode ser aplicado a uma larga faixa de efluentes, sendo especialmente efetivo na remoção de contaminantes inorgânicos como metais, assim como de fluoretos e compostos orgânicos, o que demonstra a versatilidade da EC.

A aplicação da EC com alta eficiência foi reportada por diversos autores (HEIDMANN; CALMANO, 2010; BARAKAT, 2011; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2012; HASHIM et al., 2017; MOUSSA et al., 2017; HU et al., 2017; SONG et al., 2017; DE PAULI et al., 2018; ROMANI et al., 2020) para a remoção de metais como ferro, zinco, cromo, níquel, arsênio e chumbo. Quanto a aplicação da técnica na remoção de poluentes de lixiviados de aterro sanitário, autores como FERNANDES et al. (2015), MAHMAD et al. (2016), OUMAR et al. (2016), DE PAULI et al. (2017), DIA et al. (2017) e LE; DANG; TRAN (2021) destacam a boa capacidade de remoção quando aplicada a este tipo de efluente, considerado complexo. Para a remoção de fármacos presentes em águas residuais, autores indicaram boa capacidade de degradação quando a EC for aplicada (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2016; AHMADZADEH et al., 2017; NEGARESTANI et al., 2020). Na última década a EC também foi eficientemente aplicada a efluentes têxteis (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009; KHANDEGAR; SAROHA, 2013; SAKTHISHARMILA; ZODI et al., 2013; PALANISAMY; MANIKANDAN, 2017), efluentes de papel e celulose (MAHESH et al., 2016) e efluentes de cervejaria (EYVAZ, 2016; TEJEDOR-SANZ; ORTIZ; ESTEVE-NÚÑEZ, 2017; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2021).

Nos últimos anos, a EC tem sido associada a outras técnicas, criando tratamento híbridos que elevam a eficiência da técnica e acarretando um maior polimento ao final do processo, como no caso da associação da eletrocoagulação a processos oxidativos avançados (MOREIRA *et al.*, 2015; NIDHEESH *et al.*, 2021; ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2021), a processos microbiológicos (HASSAN *et al.*, 2017; TEJEDOR-SANZ; ORTIZ; ESTEVE-NÚÑEZ, 2017; CUI *et al.*, 2020) e a processos com membranas filtrantes (BANI-MELHEM; SMITH, 2012; CHELLAM; SARI, 2016; CHANGMAI; PASAWAN; PURKAIT, 2019).

O processo de eletrocoagulação possui uma complexidade quando considerados os fenômenos que ocorrem, de forma resumida quando a eletrocoagulação é aplicada ocorrem as seguintes etapas: A dissolução do ânodo,

a formação de íons OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub> no cátodo, reações eletrolíticas na superfície do eletrodo, a adsorção de coagulantes nos poluentes coloidais e a remoção por sedimentação ou flotação (KARICHAPPAN; VENKATACHALAM; JEGANATHAN, 2014; DE PAULI *et al.*, 2018). No processo da EC, a fonte de alimentação de corrente direta é utilizada para gerar um campo elétrico pelo qual a transferência de íons ocorre entre as superfícies ativas dos eletrodos de placa imersos no reator eletrolítico. No entanto, o uso da fonte de alimentação pode levar a formação de um filme de óxido impermeável no cátodo, o que causa a passivação do eletrodo, provocando um aumento da resistência celular eletrolítica e diminuindo a transferência iônica (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Na EC, a condutividade elétrica do meio exerce um papel fundamental na definição do modo operacional que será impresso à fonte, junto com outros aspectos do reator como geometria, arranjo, material e estado da superfície dos eletrodos e a interação resultante do contato entre os eletrodos e meio nas interfaces.

O mecanismo da EC é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade elétrica. Além disso, outras características tais como pH, tamanho de partícula, e concentrações do constituinte químico influenciam também no processo. Para otimizar as eficiências da remoção, as características da água tais como pH, potencial de oxirredução e condutividade podem ser ajustados para contaminantes específicos (MOLLAH *et al.*, 2001; DE PAULI, 2018).

Em aplicações industriais, eletrodos de ferro, aço inoxidável e alumínio tem sido os materiais mais utilizados, tendo em vista a maior viabilidade econômica identificada pela relação entre os resultados obtidos com a matéria coloidal formada durante a EC e os custos envolvendo sua aquisição e reposição (MOUSSA *et al.*, 2017). Quando a diferença de potencial é aplicada por meio da fonte de corrente, o material do ânodo sofre oxidação, enquanto o cátodo sofre redução. As equações que descrevem o processo eletroquímico da eletrocoagulação encontram-se a seguir (MOLLAH *et al.*, 2004). O metal constituinte do eletrodo será representado por M. As Equações (1) e (2) representam a reação que ocorre no ânodo.

$$M_{(s)} \to M_{(aq)}^{n+} + ne^{-}$$
<sup>(1)</sup>

$$2H_2O_{(I)} \rightarrow 4H_{(aq)}^{+} + O_{2(g)} + 4e^{-}$$
 (2)

As Equações (3) e (4) apresentam as reações que ocorrem no cátodo.

$$M_{(aq)}^{n+} + ne^{-} \rightarrow M_{(s)}$$
 (3)

$$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$$
(4)

Ao contrário dos ânodos de alumínio, o ferro pode dissolver-se como cátions divalentes ou trivalentes, que são então hidrolisados para formar compostos de ferro insolúveis, dependendo do pH da solução e o potencial celular (Equações (5) e (6)).

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{n+} + ne^{-}$$
(5)

$$4Fe_{(aq)}^{2+} + 10H_2O_{(l)} + O_{2aq)} \to 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^+$$
(6)

A eletrólise do ferro leva à formação de Fe<sup>2+</sup>, que então sofre oxidação na presença de oxigênio dissolvido e pH adequado para formar Fe<sup>3+</sup> que é finalmente hidrolisado para formar Fe(OH)<sub>3(s)</sub>/FeOOH<sub>(s)</sub> insolúvel. Durante a EC, a produção de íons hidroxila no cátodo eleva temporariamente o pH antes de ser consumido pelo Fe<sup>2+</sup> gerado no ânodo, que acelera a taxa de oxidação de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. O pH diminui então como conforme os íons OH<sup>-</sup> são consumidos pelo ânodo.

O pH interfere na eletrocoagulação, pois afeta a condutividade da solução, potencial zeta e a dissolução do eletrodo. No entanto, é difícil estabelecer um relacionamento claro entre o pH da solução e a eficiência da eletrocoagulação já que o pH da água tratada muda durante o processo de EC, portanto, é geralmente referido ao pH inicial da solução. Ânodos de alumínio e ferro comportam-se de uma maneira diferente durante a EC, de acordo com o pH (MAHESH *et al.*, 2016; MOUSSA *et al.*, 2017).

Se os eletrodos forem constituídos de ferro ou alumínio, os íons aquosos gerados Fe<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup> vão realizar reações espontâneas imediatamente para produzir os hidróxidos ou polihidróxidos correspondentes. Durante a

eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro, ocorrem três etapas: a hidrólise, a polimerização e a precipitação.

Durante essas etapas, três classes de produtos de diferentes espécies estão envolvidas: (a) hidróxidos de ferro com baixo peso molecular (Fe(OH)<sup>2+</sup>, Fe(OH<sub>2</sub>)<sup>4+</sup>, etc.; (b) polímero de ferro hidrolítico e (c) precipitados óxidos. Os íons Fe<sup>2+</sup> podem sofrer hidratação dependendo do pH. Em pH's menores do que 5, podem coexistir quatro tipos diferentes de íon Fe<sup>3+</sup>, enquanto na faixa de pH acima de 5 outras espécies mais complexas podem ser formadas (MAHESH *et al.*, 2016). Dependendo do pH da solução e do potencial, o ferro pode formar cátions divalentes ou trivalentes, conforme ilustrado no diagrama E-pH para ferro, Figura 6. Por outro lado, o alumínio só se dissolve como cátions trivalentes (Figura 7). Usando os diagramas de E-pH de ferro e alumínio, os compostos estáveis de cada um podem ser previstos em diferentes condições (MOUSSA *et al.*, 2017).



Figura 6. Diagrama E-pH para o ferro, à 25 °C.

Fonte: MOUSSA et al. (2017).

Na eletrocoagulação (EC) ocorrem uma combinação de fenômenos, que irão influenciar na eficiência do processo, como a ativação dos eletrodos e a transferência de massa de espécies iônicas. Estes fenômenos são verificados devido a uma variação da tensão elétrica total ocasionada pela passagem constante de corrente elétrica pelo meio aquoso. O fornecimento de corrente elétrica para o sistema de eletrocoagulação determina a quantidade íons liberados dos respectivos eletrodos. A densidade de corrente elétrica é a intensidade de corrente pela área do eletrodo ( $j = i/A_{ef}$ ) e é um importante parâmetro de operação que determina a dosagem de coagulante e constitui o único parâmetro operacional que pode ser diretamente controlado (BOUHEZILA *et al.*, 2011).



Figura 7. Diagrama E-pH para o alumínio, à 25 °C.

Fonte: MOUSSA et al. (2017).

Baseando-se nesses fenômenos, a liberação de espécies iônicas na superfície do ânodo e a difusão destas até o seio da solução ocorre. Este comportamento pode gerar um aumento da condutividade elétrica, já que esta é intrinsicamente suportada pela concentração de todas as espécies iônicas disponíveis no meio aquoso. Cada espécie iônica irá contribuir para o valor da condutividade total, conforme evidenciado pela Equação (7). A soma das contribuições individuais resulta na Equação (8) (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020, 2021).

$$\kappa_n = z_n F u_n C_n \tag{7}$$

$$\kappa_{tot} = \sum_{n=1}^{N} \kappa_n \tag{8}$$

Onde:  $z_n$  é o estado de carga da espécie iônica; *F* a constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>);  $u_n$  a mobilidade de íons na solução;  $C_n$  a concentração molar (molL<sup>-1</sup>) da espécie iônica e N ó número de espécies iônicas livres no meio.

A condutividade da solução é um fator importante que afeta a eficiência e o consumo de energia da EC. Quanto maior a condutividade, menor é o consumo de energia, devido ao aumento da eficiência de remoção dos poluentes. A condutividade elétrica pode ser aumentada, adicionando ao sistema de tratamento compostos de sais. Em geral, usa-se o cloreto de sódio por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico; porém, em altas concentrações deste sal, ocorre a liberação de grande quantidade dos íons cloro, podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados de toxidade considerável (CHEN, 2004; MOUSSA *et al.*, 2017). Na realização de processos eletroquímicos, a adição de eletrólito é necessária pois evita os efeitos da migração e contribui para o aumento da condutividade elétrica. Os eletrólitos mais utilizados são os ânions cloreto, sulfato e nitrato e os cátions sódio, potássio e amônio. Em meios clorados tem-se o favorecimento do processo da EC, independentemente do material anódico utilizado devido ao poder corrosivo de cloretos, que promove a liberação da espécie coagulante.

tensões Assim, as requeridas para а eletrodissolução são consideravelmente menores na presença de cloretos do que aqueles necessários em eletrólitos à base de sulfato ou nitrato. No entanto, os eletrólitos a base de cloro são suscetíveis a reações de oxidação que produzem cloro, que se desproporciona em ácido hipocloroso e cloreto. Depois, o ácido hipocloroso é convertido em hipoclorito pelo equilíbrio ácido-base, dependendo do pH da solução tratada. Estas espécies de cloro ativo são altamente oxidantes e favorecem a oxidação química da superfície anódica que produz a corrosão de pite (GARCIA-SEGURA et al., 2017). Verificou-se também que a presença de íons cloro efetivamente contribui para a desinfecção da água (MOUSSA et al., 2017).

A condutividade elétrica total se trata de um parâmetro variável no tempo  $(\kappa_{tot})$ , além de ser positivamente influenciada pela entrada de íons de Fe<sup>2+</sup>, considerando eletrodos de ferro, na interface eletrodo-solução e ser

36

negativamente influenciada pela remoção de íons por coagulação, como descrito pela Equação (11) (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

$$\kappa_{n}(t) = Fz_{n}u_{n}C_{n}(t) = \kappa_{n}|_{t=0}e^{-\alpha_{n}\cdot t} \quad onde: \begin{cases} \alpha_{n} = \frac{u_{n}\rho}{\varepsilon_{D}} \\ \kappa_{n}|_{t=0} = Fz_{n}u_{n}C_{n}|_{t=0} \end{cases}$$

$$\kappa_{Fe}(t) = Fz_{Fe}u_{Fe}C_{Fe}(t) = \kappa_{Fe,max} [1 - e^{-\beta_{Fe}\cdot t}]e^{-\alpha_{Fe}\cdot t}$$

$$onde: \begin{cases} \beta_{Fe} = \frac{u_{Fe}\rho}{\varepsilon_{D}} \\ \alpha_{Fe} = \frac{u_{Fe}\rho}{\varepsilon_{D}} \\ \kappa_{Fe,max} = Fz_{Fe}u_{Fe}C_{Fe,max} \end{cases}$$

$$(9)$$

$$\kappa_{tot}(t) = \kappa_n(t) + \kappa_{Fe}(t)$$
  
=  $\kappa_n|_{t=0}e^{-\alpha_n \cdot t} + \kappa_{Fe,max}[1 - e^{-\beta_{Fe} \cdot t}]e^{-\alpha_{Fe} \cdot t}$  (11)

Conforme reportado por Romani *et al.* (2020), pelo processo de remoção por coagulação, encontra-se a queda exponencial de concentração molar da espécie avaliada, ditada por sua constante cinética ( $\alpha_n$ ), que por sua vez se manifesta na queda parcial da condutividade elétrica associada a este íon, conforme Equação (9). Por outro lado, para o caso da concentração molar do Fe<sup>2+</sup>, governado pelo processo de liberação de íons pelo ânodo, encontra-se o aumento exponencial de sua concentração molar, ditada por sua constante cinética ( $\alpha_{Fe}$ ); no entanto a mesma também sofre a queda exponencial por causa do processo de coagulação, ditada por sua constante cinética ( $\beta_{Fe}$ ), revelando o comportamento temporal na condutividade elétrica associada a este íon (Equação 10) (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

Considerando a tensão elétrica, a tensão elétrica do tipo Ôhmica ( $U_{\Omega}(t)$ ) pode ser negativamente influenciada quando há uma queda brusca da condutividade elétrica no seio da solução, aumentando-a e originando efeitos indesejáveis como o aquecimento Joule, mesmo quando mantida uma densidade de corrente elétrica constante. A tensão elétrica do tipo Ôhmica junto com a corrente elétrica produz o aquecimento do efluente pelo efeito Joule (Equação (12)). Em outras palavras, uma elevada condutividade elétrica exigida para a solução sintética ou para o efluente possui a vantagem de reduzir drasticamente o aquecimento do meio eletrolítico ( $Q_{Joule} \rightarrow 0$ ), além do consumo elétrico para o tratamento de efluentes. Caso contrário, há um forte efeito Joule incrementando a temperatura da solução eletrolítica ( $\Delta T \gg 1 \ ^{o}C$ ) (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

$$Q_{Joule} = \int_{0}^{\Delta t} [i \cdot U_{\Omega}(t)] dt = j^{2} V_{ef} \int_{0}^{\Delta t} \frac{dt}{\kappa_{tot,*}(t)} \Rightarrow \Delta T = \frac{j^{2}}{c_{H_{2}O}\rho_{H_{2}O}} \int_{0}^{\Delta t} \frac{dt}{\kappa_{tot,*}(t)}$$
(12)  
&  $Q_{Joule} = c_{H_{2}O}\rho_{H_{2}O} V_{ef} \Delta T$ 

Ainda, considerando o reator de EC, levando-se em conta os eletrodos, tem-se a presença de reação químicas. No ânodo, o gradiente de potencial elétrico, ocasiona a oxidação e liberação de íons de ferro (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020), cujo efeito é contribuir com a condutividade do efluente na interface. Devido ao gradiente de concentração e ao de potencial elétrico elevado nesta região, ocorre a difusão direcionada. No cátodo, o elevado gradiente de potencial elétrico na interface cátodo-efluente fornece energia suficiente para a sua redução e liberação de elétrons, cujo efeito é o surgimento da eletrólise da água. Com isso, há a desestabilização das moléculas de água na interface com a formação de íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) e íons hidrogênio (H<sup>+</sup>). Como consequência, os íons hidroxila podem se difundir para o seio da solução, enquanto o gás hidrogênio deixa o sistema (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

Estratégias de pesquisa precisam ser desenvolvidas para avaliar a contribuição de cada variável do sistema tanto na eficiência de remoção como no consumo energético. A tensão elétrica total do processo de EC pode ser descrita pelo somatório de tensões elétricas requeridas para se obter a ativação dos eletrodos (cátodo e ânodo) e realizar a transferência de massa de espécies iônicas (difusão e migração dos íons) (ROMANI *et al.*, 2020). O custo total do tratamento de efluentes, sejam eles reais ou sintéticos, depende de alguns fatores, como o custo dos materiais, incluindo a reposição de eletrodos, o custo dos consumíveis químicos (reagentes para ajustar o pH ou a condutividade elétrica) e o custo da energia elétrica demandada para manter o processo de EC que depende diretamente da corrente elétrica e da diferença de potencial utilizada (ROMANI, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

Para que ocorra a eletrocoagulação, a solução deverá ter uma mínima condutividade elétrica que permita a passagem de corrente elétrica, quando há a aplicação de uma diferença potencial elétrica entre os eletrodos de ferro. A potência elétrica total aplicada pela fonte no processo de eletrocoagulação é distribuída em dois processos físicos principais: a ativação dos eletrodos permitindo liberar cátions (M<sup>n+</sup>) do anodo e elétrons (e<sup>-</sup>) do cátodo; e a transferência de massa das espécies iônicas devido a haver a difusão tanto pelo gradiente de concentração molar como pelo gradiente de potencial elétrico (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

Outro fator determinante na eliminação dos poluentes presentes, diz respeito ao tempo de eletrólise no qual a solução a ser tratada será exposta. Quando o tempo de eletrólise aumenta, a concentração de íons e seus flocos de hidróxidos aumentam na solução, levando a uma maior geração de lodo residual (KOBYA; GENGEC; DEMIRBAS, 2016). Embora comumente possa parecer que com a aplicação de um tratamento com maior tempo de eletrólise se atinja maior remoção de poluentes, em alguns casos (de acordo com as características da solução) em um determinado momento parte da matéria orgânica e inorgânica passível a remoção, e já coagulada, pode novamente se solubilizar, voltando a fazer parte da carga poluente presente no sistema. Desta forma, para processos em que não ocorra oxidação da matéria orgânica, o tempo de eletrólise deve ser acompanhado e investigado, para que se identifique o tempo ideal para que haja uma máxima redução da carga poluente.

Os fenômenos que influenciam no consumo de energia em uma célula de eletrocoagulação não ocorrem de uma forma estritamente sequencial (um fenômeno ocorrendo após o outro) ou estritamente paralela (um fenômeno ocorrendo ao mesmo tempo de outro). A iteração entre os fenômenos de ativação e de transporte de massa ocorre parte sequencialmente (como é o caso da difusão iônica, que só terá início com a ativação dos eletrodos) e parte paralelamente (como é o caso da migração iônica, que ocorre simultaneamente à ativação dos eletrodos). A Figura 8 apresenta um fluxograma que resume grande parte destas iterações e suas consequências sobre o comportamento de cada fenômeno no tempo (ROMANI, 2020).

39



Figura 8. Fluxograma esquemático de dependência entre fenômenos envolvidos na EC. Fonte: ROMANI (2020).

Todos os eventos envolvidos apresentam uma alta interdependência entre si. Se tomarmos como exemplo um meio com baixa condutividade inicial e for desejado sustentar fixo determinado fluxo de espécies iônicas (modo corrente elétrica constante) um alto gradiente de potencial elétrico será requisitado e, por consequência, a tensão elétrica total exigida da fonte de corrente contínua. Espera-se que com a elevação da tensão elétrica total, a ativação dos eletrodos seja intensificada (ROMANI, 2020).

A maior eficiência de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos  $(ERP_{tot})$  pelo tratamento pode ser estimada considerando a maximização da soma das frações mineralizadas de matéria orgânica total (como o carbono orgânico total - COT) e de matéria inorgânica total (remoção dos íons metálicos empregados como eletrólito) após o intervalo de tempo de tratamento ( $\Delta t$ ).

A maximização da remoção de matéria tanto orgânica como inorgânica pode ser o objetivo principal, no entanto, é conveniente relativizar essa remoção quanto ao seu consumo energético, pois esse termo deve ser o fator limitante da aplicação de um processo de tratamento quanto à redução de custos muitas vezes requeridos. O consumo energético ( $CE_{tot}$ ) pode ser estimado pela integração da tensão elétrica total (Equação (13)), cujas componentes (fenômenos envolvidos) são dependentes do tempo, quando se impõe a restrição de operação a corrente elétrica constante.

$$CE_{tot}(\Delta t) = i_0 \int_0^{\Delta t} \left[ U_{Eq} + U_{Act}(t) + U_{conc}(t) + U_{\Omega}(t) \right] dt$$
(13)

Onde:

$$U_{Eq} \sim -2.5 V \tag{14}$$

$$U_{Act}(t) = \frac{j}{\kappa_{tot,\#}(t)} \bigg|_{x=0} \frac{D_{Fe^{2+}}}{v_d|_{Fe^{2+}}} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$
(15)

$$U_{conc}(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{D_i}{u_i} [\ln(\kappa_{tot}(t))|_{x=0} - \ln(\kappa_{tot}(t))|_{x=d}]$$
(16)

$$U_{\Omega}(t) = \frac{|\vec{j}_{\Omega}|}{\kappa_{tot,*}(t)}d$$
(17)

Para que o quociente entre a eficiência de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos  $(ERP_{tot})$  e o consumo elétrico total  $(CE_{tot})$  seja maximizado (Equação (18)), pode se procurar a melhor condição operacional (redução de energia consumida) e maior eficiência de remoção para que o mais elevado índice de eficiência integrado no tempo (TIPI) isso seja atingido durante o processo de tratamento.

$$TIPI = \frac{ERP_{tot}(\Delta t)}{CE_{tot}(\Delta t)}$$
(18)

Um dos parâmetros que influencia o custo é o desgaste dos eletrodos de ferro pela ação do processo de eletrocoagulação. A quantidade de massa de metal constituinte do eletrodo removida (Equação (19)), pela ativação do ânodo, pode ser inferida pela componente da condutividade elétrica devido à introdução da espécie iônica representativa M<sup>n+</sup>.

$$MR_M(\Delta t) = \left(\frac{V_{ef}}{Fz_M u_M}\right) \int_0^{\Delta t} \kappa_{M,int}(t) dt = \left(\frac{V_{ef}}{Fz_M u_M}\right) \int_0^{\Delta t} [\kappa_{tot}(t) - \kappa_n] dt$$
(19)

Onde M representa o metal constituinte dos eletrodos. Para a obtenção de uma boa estimativa na quantidade de massa perdida de eletrodo de ferro no ânodo, é conveniente fazer a seguinte aproximação:  $\kappa_{tot}(t) - \kappa_n \approx \kappa_{tot}(t) =$ 

 $jd/U_{\Omega}$ , simplificando a Equação (18) e chegando a uma forma mais simples de estimar a massa perdida de metal durante o processo de EC, como mostrada na Equação (20).

$$MR_M(t) = \left(\frac{A_{ef} \cdot d}{Fz_M u_M}\right) \left(\frac{i_o \cdot d}{A_{ef} \cdot U_\Omega}\right) \Delta t = \frac{i_0}{U_\Omega} \left[\frac{d^2}{Fz_M u_M}\right] \Delta t$$
(20)

No contexto global do desempenho da EC, a avaliação da maior eficiência de remoção e do custo total efetivo pode auxiliar na investigação das melhores condições de operação, a partir de ajustes na condutividade elétrica, tensão e densidade de corrente elétrica empregados em testes preliminares (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

#### 2.8. Eletro-Fenton

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA's), baseados na reação Fenton, se destacam como tecnologias emergentes para o tratamento e remediação de águas e águas residuais. Na última década, houve um desenvolvimento significativo nos PEOA's, mostrando grande efetividade para a descontaminação de efluentes poluídos com, por exemplo, pesticidas tóxicos e persistentes, corantes orgânicos sintéticos, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, e uma variedade de poluentes industriais (BRILLAS *et al.*, 2009).

Comparado ao processo convencional de Fenton, o processo eletro-Fenton tem a vantagem de permitir um melhor controle do processo. Nesta abordagem, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é continuamente fornecido à solução contaminada. Além disso, a eletricidade como fonte de energia limpa é usada no processo, de modo que o processo global não cria poluentes secundários. Como o processo EF não utiliza reagentes nocivos, é um método favorável ao meio ambiente para ser utilizado no tratamento de água e águas residuais (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012).

Durante o processo EF para o tratamento de efluentes, o reagente Fenton é formado simultaneamente pela redução catódica de O<sub>2</sub> e Fe<sup>3+</sup>. Além da redução do íon férrico, ocorre a formação de peróxido de hidrogênio. Durante a eletrólise, as reações catódicas acontecem. No entanto, pelo menos duas das seguintes reações (Equações (21) e (22)) simultâneas são esperadas (ALVAREZ-GALLEGOS & SILVA-MARTINEZ, 2017).

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$
(21)

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \tag{22}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{23}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O \tag{24}$$

O principal mecanismo de qualquer processo que seja baseado em Fenton parte do fato do radical OH ser oxidado. Dessa forma, num sistema Fenton, o radical OH e produzido via uma reação Fenton homogênea (Equação (25)) e serve como a reação inicial de uma cadeia de reações Fenton (HE & ZHOU, 2017), como demonstrado a seguir.

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$$
(25)

$$H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2H$$
 (26)

$$Fe^{3+} + O_2H \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$$
 (27)

$$Fe^{2^+} + O_2H \to Fe^{3^+} + HO_2^-$$
 (28)

$$Fe^{2+} + OH \to Fe^{3+} + OH$$
(30)

O pH é um dos fatores mais importantes para o processo eletro-Fenton. Usualmente o processo Fenton é conduzido em meio ácido, sendo extensivamente relatado que o pH ótimo para o processo está em torno do pH 3,0 (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014; GUPTA & GARG, 2018). Devido à regeneração do Fe<sup>2+</sup>, através da reação entre Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o processo de Fenton se torna menos efetivo em pH menor do que 3,0. Em pH mais alto, a eficiência do processo EF diminui rapidamente, especialmente em pH's maiores do que 5,0 (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). Isto se deve principalmente ao fato de que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é instável em solução básica.

A disponibilidade do Fe<sup>2+</sup> é um pré-requisito essencial em um processo eletro-Fenton. Em alguns sistemas EF, do Fe<sup>2+</sup> é eletrorregenerado a partir de do Fe<sup>3+</sup>. Assim sendo, a concentração de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> tem um impacto significativo na eficiência global do tratamento. Geralmente a eficiência e taxa de degradação de um processo eletro-Fenton aumenta sob alta concentração de espécies de ferro, uma vez que Fe<sup>2+</sup> promove a geração dos radicais hidroxila e, uma maior concentração de espécies de ferro aumenta a força iônica da solução e, portanto, melhora a eficiência atual em um sistema EF.

No entanto, quando as espécies de ferro estão em excesso pode-se ter um efeito inverso, pois altas concentrações de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> levam a formação de precipitado de ferro a valores de pH mais elevados e decaimento da eficiência. Portanto, a concentração ótima de íons ferrosos ou férricos deve ser avaliada para maximizar a eficiência de eletro-Fenton (HE & ZHOU, 2017).

Dos trabalhos revisados e do estado da arte, foi possível observar que existe a necessidade de estratégias de pesquisa para avaliar a contribuição de cada variável do sistema tanto na eficiência de remoção como no consumo energético. A grande maioria dos trabalhos existentes de eletrocoagulação, embora insubstituíveis em suas contribuições para a ciência, acaba apresentando os mesmos tipos de estratégias: tratamento de um efluente a partir da EC, com aplicação de um planejamento experimental, testes nas melhores condições e estimativa de custo, sendo que estas estratégias muitas vezes acabam deixando de lado os fenômenos intrínsecos da eletrocoagulação, evitando se aprofundar na contribuição de cada fator para aumento da capacidade de remoção pela técnica. Considerando todo o contexto até aqui apresentando, neste trabalho foram propostas estratégias de aplicação da EC em solução contendo CIP, a fim de obter condições ótimas para alcance da máxima remoção do fármaco e concomitantemente manter uma mínima variação de temperatura e ixo consumo energético.

## **CAPÍTULO 3**

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de elucidar as etapas do estudo realizado neste trabalho, o fluxograma apresentado na Figura 9 apresenta a sequência experimental seguida.



Figura 9. Fluxograma da estratégia experimental seguida neste trabalho.

#### 3.1. Solução sintética de Ciprofloxacina (CIP)

Uma solução sintética de ciprofloxacina (CIP) foi preparada, solubilizando CIP em água deionizada obtida por osmose reversa na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e caracterizada quanto a concentração real, carbono orgânico total, pH e condutividade elétrica. A CIP foi escolhida para o presente estudo por ser um medicamento de alta prescrição para o tratamento de diversas infecções, com alta solubilidade em água, o que faz com que haja uma grande quantidade de resíduos deste composto dispostos no meio ambiente (DE WITTE *et al.*, 2010).

Embora a concentração da CIP ser empregada ser considerada alta, a escolha de concentrações maiores que 25 mgL<sup>-1</sup> se deu visto que as análises realizadas para a quantificação da CIP serem sensíveis, o que dificulta a

identificação de quantidades extremamente pequenas. Portanto, visando à minimização de resultados errôneos e, permitindo obter confiabilidade e reprodutibilidade nos resultados da eficiência de remoção da CIP pela EC, optouse por iniciar o estudo com uma concentração maior de CIP (50 mgL<sup>-1</sup>) em solução. Deve-se ressaltar que o objetivo de empregar uma solução de CIP sintética, a ser tratada por EC, foi testar a eficiência do processo da EC frente a remoção deste composto. Desta forma, os resultados podem ser utilizados como ponto de partida para a realização da EC em um efluente real que contenha resíduos de CIP, como efluentes hospitalares, de hospitais veterinários ou de indústria farmacêutica.

#### 3.2. Montagem e operação do reator EC

Um reator EC de caixa retangular foi construído, constituído de placas de acrílico com 5 mm de espessura, 400 mm de altura e largura de 400 mm. Um espaço fixo de 10 mm foi mantido entre as placas, empregando um separador de acrílico. A vedação do reator foi garantida utilizando-se borrachas vedantes de 3 mm de espessura nas bordas entre o separador e as placas de acrílico. Um furo central de 10 mm de diâmetro foi feito na parte frontal do reator, a fim de ser utilizado na realização de coletas. A constituição do reator permite que duas placas com dimensões de 390 mm x 330 mm x 1 mm possam ser arranjadas em dois terminais, servindo como um ânodo e um cátodo. Visando garantir a estruturação do reator, foram empregados parafusos na estrutura metálica, com o intuito de fortificá-la. O volume efetivo do reator é de 1400 mL por batelada e a área efetiva de 0,11 m<sup>2</sup> ( $A_{ef} = 0,11 m^2$ ). Uma fonte de corrente contínua (BK Precision®, modelo 1685B), permitindo a aplicação de voltagens de 0 a 36 V e provendo uma faixa de corrente elétrica de 0 a 10, completa o sistema, sendo conectada aos eletrodos, a fim de ser a força motriz para a realização do processo. A tensão elétrica total é automaticamente registrada pela fonte. A Figura 10 representa as partes constituintes do reator e a Figura 11 representa a visão frontal do reator EC.



1. Estrutura metálica, com furo para coleta de

#### amostra

- 2. Placa de acrílico 400 mm x 400 mm x 5 mm
- 3. Borracha vedante inerte 3 mm
- 4. Placa metálica, 390 mm x 330 mm x 1 mm
- 5. Espaçador de acrílico 10 mm

**Figura 10.** Exemplificação da sequência de montagem das partes removíveis do reator de EC (2 placas de acrílico com 5 mm de espessura, 2 placas metálicas com 1 mm de espessura, espaçador de acrílico em com 10 mm de espessura, borracha de vedação com 3 mm espessura).



Figura 11. Esquema do reator de EC fazendo a conexão elétrica com uma fonte de corrente elétrica contínua.

Para melhorar o desempenho do processo de EC a condutividade elétrica da solução foi ajustada empregando como eletrólitos de suporte cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) e cloreto de potássio (KCl). A adição do sal tem como consequência um aumento da produção de coagulante e um aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica, pois o aumento da condutividade do efluente reduz o consumo de energia devido à utilização de baixas voltagens (Chen, 2004).

Soluções de HCI (1M) e NaOH (1M) foram utilizadas para o ajuste de pH. Cada etapa do processo de eletrocoagulação foi realizada com tempo de eletrólise, baseado em testes preliminares, de 20 minutos. As amostras foram coletadas ao longo do tempo de tratamento, em intervalos de 5, 10, 15 e 20 minutos, a fim de avaliar o comportamento da condutividade elétrica e tensão elétrica, que foram medidas pontualmente. Seringas de 5 mL com agulhas de aço inoxidável de 0,6 mm de diâmetro foram inseridas através do tampão de borracha, realizando em média a coleta de 3 mL de amostra. O volume coletado foi suficiente para realizar as medidas de parâmetros, sem alterar o volume de solução em mais de 10% do volume inicial.

Ao longo dos experimentos, amostras foram coletadas e a condutividade elétrica lida periodicamente. As amostras coletadas foram acondicionadas em microtubos esterilizados do tipo Eppendorf<sup>®</sup> com capacidade de 2 mL, os quais foram fechados, identificados e armazenados em local seco e ao abrigo de fontes externas. Além disto, uma porção foi filtrada (filtros de 45 µm) e preparada, a fim de serem analisadas de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) e Carbono Orgânico Total (COT). As medidas de condutividade elétrica e temperatura foram obtidas diretamente por intermédio de um condutivímetro digital (modelo F30, Mettler Toledo) com termostato acoplado, operando-se o modo de compensação automática de temperatura nas leituras de condutividade. As medidas de pH foram realizadas através do método eletrométrico, utilizando um pHmetro digital (TECNAL, modelo TEC-3MP).

A tensão elétrica total fornecida pela fonte é distribuída na ativação elétrica dos eletrodos, difusão e migração das espécies iônicas, permitindo a liberação de espécies iônicas, formação de hidróxidos metálicos e remoção de poluentes. O indicador físico de intermediação, eficiência e estabilidade na operação do reator EC é a condutividade elétrica ( $\kappa$ ), como definida pelas Equações (7) e (8), cuja função é a de modular a tensão elétrica total, direcionar a maior produção de coagulantes, e promover maiores taxas de remoção de poluentes, além de regular o consumo de energia elétrica (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2020). No intuito de reduzir o consumo elétrico, elevadas condutividades elétricas (1-10 mScm<sup>-1</sup>) foram escolhidas para operar o reator EC sob a influência de tensões elétricas baixas (<10 V), permitindo a passagem de corrente elétrica, no modo contínuo e estacionário, pelo meio aquoso com consumo de energia elétrica mínima, evitando o superaquecimento do meio aquoso por efeito Joule.

#### 3.3. Estratégia de integração de eletrodos na eletrocoagulação

Embora a operação do reator de EC pareça simples, obter alta performance na remoção de poluentes como objetivo principal pode depender ou ser limitada pela característica principal dos efluentes a serem tratados, sendo necessário buscar as melhores faixas operacionais de parâmetros fundamentais e suas combinações como um todo no apoio a reações múltiplas para estabelecer uma condição otimizada do reator EC. Além disso, a escolha do material do eletrodo combinada com o tipo de eletrólito para manter a condutividade elétrica estacionária e influenciar positivamente na formação de eletrocoagulante, pode melhorar o desempenho da EC. Conforme relatado anteriormente por Espinoza-Quiñones et al. (2023), um reator EC quando composto por eletrodos de ferro precisa ser operado usando, por exemplo, eletrólitos à base de CaCl<sub>2</sub> para suportar uma condutividade elétrica estável de uma solução de tetraciclina seguida de tamponamento de seu pH em um ambiente alcalino estável (cerca de 10) no tempo, com formação de eletrocoagulantes à base de FeOH, aumentando a alta remoção de tetraciclina, mas não o suficiente para sua redução completa em curto tempo de tratamento por EC. Por outro lado, Espinoza-Quiñones et al. (2020) utilizaram um reator EC com eletrodos de ferro para a redução de matéria orgânica em efluente de cervejaria, com sua condutividade elétrica inicialmente suportada pela adição de NaCl como eletrólito, aumentando sua condutividade elétrica a partir das espécies iônicas de ferro liberado pelo ânodo e removendo parcialmente o COT a partir de reações químicas com eletrocoagulantes. Na segunda etapa do tratamento de efluente de cervejaria, um processo híbrido eletro-Fenton (EF) foi aplicado, com a formação de radicais hidroxila suportada por uma frequente reposição de peróxido de hidrogênio em um ambiente saturado de espécies de ferro, exibindo degradação progressiva de mais matéria orgânica sinalizada por uma drástica remoção de COT, mantendo uma taxa fixa de aumento na condutividade elétrica.

Seguindo os principais *insights* obtidos de pesquisas anteriores envolvendo efluentes basicamente orgânicos, usando diferentes eletrodos, foi proposta uma estratégia de integração de processos de EF em três etapas. Com base no processo EC, eletrodos de ferro e eletrólitos à base de CaCl<sub>2</sub> foram utilizados na

primeira etapa para promover a formação de eletrocoagulante à base de FeOH e manter uma condutividade elétrica estacionária, baseada em espécies de cálcio catiônico em um ambiente alcalino estável (pH 10-12) devido ao estabelecimento de uma especiação química adequada encontrada para espécies químicas à base de ferro e cálcio. Como segunda etapa, um processo EC baseado em eletrodo de alumínio foi aplicado para reduzir o pH altamente alcalino em um ambiente contendo espécies químicas de ferro e cálcio, incluindo quantidades residuais de CIP e seus subprodutos, visando o próximo estágio de um processo EF híbrido, mais eficiente. Nesse sentido, o processo de EC com eletrodos de alumínio tem evidenciado bons resultados na remoção de cálcio e ferro, promovendo redução do pH em ambiente alcalino e formando eletrocoagulantes à base de cálcio e ferro (NIGRI et al., 2020). Uma queda no pH possui a vantagem de promover a formação de radicais hidroxila a partir da adição de peróxido de hidrogênio, com base em um reator EC operado com eletrodos de aço inox, na redução de todos os poluentes orgânicos residuais, espécies químicas de ferro e alumínio, entre outros.

# 3.3.1. Etapa 1: tratamento de CIP por eletrocoagulação com eletrodos de ferro (EC-Fe)

- 3.3.1.1. Testes preliminares
- 3.3.1.1.1. Testes preliminares com cloreto de potássio

Foram realizados testes empregando solução sintética contendo CIP a uma concentração de 50 mgL<sup>-1</sup> para avaliar o efeito da EC na condutividade elétrica e o comportamento de produção de ferro ao longo do tempo. Visando assegurar a aplicação de condutividades elétricas mais altas, empregou-se cloreto de potássio (KCI) como eletrólito de suporte afim de elevar a condutividade inicial. Nesse contexto, testaram-se condutividades elétricas iniciais de 1, 5 e 10 mScm<sup>-1</sup>, em experimentos realizados em triplicata em períodos de 90 minutos. A densidade de corrente elétrica (DCE) aplicada nos experimentos efetuados foi equivalente a 45,45 Am<sup>-2</sup> (5 A).

3.3.1.1.2. Testes preliminares com cloreto de cálcio

A concentração inicial da solução foi de 50 mgL<sup>-1</sup> de CIP. A condutividade elétrica da solução foi ajustada para 10 mScm<sup>-1</sup> empregando como eletrólito

cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). O pH inicial foi ajustado para 3, 6 e 9, e os testes realizados em triplicata. As amostras foram coletadas ao longo do tempo de tratamento, em intervalos de tempo de 5, 10, 15 e 20 minutos, a fim de avaliar o comportamento da condutividade elétrica da temperatura, que foram medidas pontualmente. A densidade de corrente elétrica (DCE) aplicada nos experimentos efetuados foi equivalente a 45,45 Am<sup>-2</sup> (5 A). Posteriormente, testes preliminares foram realizados empregando o pH inicial 7.

#### 3.3.1.2. Planejamento experimental e testes cinéticos

Considerando a primeira etapa do processo de integração, para observar a remoção máxima de CIP na solução sintética empregando EC-Fe, foi realizado o planejamento experimental Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2<sup>2</sup> com a variação de dois parâmetros: q<sub>1</sub> - condutividade elétrica q<sub>2</sub> – intensidade de corrente elétrica (ICE), associado a 5 pontos centrais e 4 axiais. O DCCR é utilizado quando se deseja avaliar o efeito de um número reduzido de variáveis previamente reconhecidas como significativas (ALBANI *et. al.*, 2020). Foram realizados 13 experimentos em duplicata, de forma aleatória, nos quais as duas variáveis independentes foram alternadas. As condições operacionais do reator para a realização dos experimentos estão apresentadas na Tabela 1. As amostras coletadas foram filtradas com filtros de seringa 0,45 µm e submetidas a análise de COT e CLAE.

O valor de  $\alpha$  foi calculado em função do número de variáveis independentes (n=2) através da Equação (31):

$$\alpha = (2^n)^{1/4} = 1,41 \tag{31}$$

	<b>q</b> <sub>1</sub> :	<b>q</b> <sub>2</sub> :
Níveis	Condutividade elétrica	Intensidade de corrente
	(mScm⁻¹)	elétrica - ICE (A)
-1,41	2,00	3,00
-1	3,17	3,59
0	6,00	5,00
1	8,83	6,41
1,41	10,00	7,00

Tabela 1. Variáveis utilizadas e seus níveis.

Sendo que a densidade de corrente elétrica (j) também pode ser usada como a variável q<sub>2</sub>, sem alterar os resultados estatísticos, já que  $j = ICE/A_{ef}$ , portanto em densidade de corrente elétrica teríamos as densidades de corrente elétrica de 27,27 Am<sup>-2</sup>, 32,60 Am<sup>-2</sup>, 45,45 Am<sup>-2</sup>, 58,31 Am<sup>-2</sup> e 63,64 Am<sup>-2</sup>.

O efeito das variáveis independentes na resposta foi avaliado a partir das superfícies de resposta tridimensionais, ajustadas a partir do modelo de segunda ordem proposto (Equação (32)). As análises estatísticas e o ajuste do modelo foram realizados a partir do software Statistica, considerando-se a análise de variância (ANOVA) e o teste F com nível de 5% significância.

$$Y_{i} = \beta_{0} + \sum_{i=1}^{k} \beta_{i} q_{i} \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} q_{i}^{2} + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j < i}^{k} \beta_{ij} q_{i} q_{j} + \epsilon$$
(32)

Na melhor condição de tratamento obtida, utilizando como resposta a eficiência de remoção de CIP e remoção de COT, realizou-se o teste cinético empregando tempo de eletrólise de 20 minutos, densidade de corrente elétrica de 45,45 Am<sup>-2</sup> (intensidade de corrente elétrica de 5A) e condutividade de 6 mScm<sup>-1</sup>.

## 3.3.2. Etapa 2: tratamento de CIP por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio (EC-Fe-AI)

A segunda etapa da estratégia foi a integração da EC com eletrodos de alumínio (EC-Fe-AI) após a etapa com ferro, a fim de reduzir o pH altamente alcalino (10-12) característico da primeira etapa do tratamento. Nesta etapa, após os primeiros 20 minutos de tratamento da etapa 1, empregando o reator EC mostrado na Figura 10, os eletrodos de ferro foram substituídos por um par ânodo-cátodo de eletrodos de alumínio. As condições iniciais de condutividade elétrica e de pH (≈10) do tratamento na etapa 2 foram as condições de saída da etapa 1, aplicando a densidade de corrente elétrica de 45,45 Am<sup>-2</sup> e o tempo de eletrolise foi de 20 minutos. Os ensaios foram realizados em triplicata, amostras foram coletadas a cada 5 minutos e os parâmetros condutividade elétrica total foi registrada ao longo do processo.

## 3.3.3. Etapa 3: tratamento de CIP por eletrocoagulação e eletro-Fenton utilizando eletrodos de aço inox (EC-Fe-AI-EF)

Em processos eletroquímicos, principalmente os que envolvem a reação Fenton, o pH tem papel notável, desempenhando um papel importante na eficiência do processo (DARGAHI et al., 2023). Seu efeito está diretamente ligado a estabilidade do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a taxa de produção do radical OH e a forma do ferro na solução (ZHANG et al., 2019; DARGAHI et al., 2023) e neste contexto, o pH adequado para obter os melhores resultados pelo processo EF são em valores de pH ácidos, o que foi alcançado ao aplicar a etapa de tratamento com eletrodos de alumínio. Para a realização da etapa 3, as condições iniciais foram as condições de saída da etapa 2. Nesta etapa, utilizando o reator apresentado na Figura 10, os eletrodos de alumínio foram substituídos por eletrodos de aço inoxidável. Eletrodos de aço inoxidável apresentar baixo risco em relação à toxicidade potencial e demonstraram permitir altas eficiências de remoção (KARICHAPPAN et al., 2014). Ainda, eletrodos de aço inoxidável permitem que a eletrocoagulação e processos eletrooxidativos ocorram em conjunto (SIMSEK, 2023). Este tipo de eletrodo favorece a eletrólise da água e tem baixa liberação de metal pelo cátodo, dessa forma, foi utilizado como catalisador para o eletro-Fenton o próprio ferro residual derivado da primeira etapa de tratamento. Para a realização da etapa de eletro-Fenton, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi adicionado como agente oxidante, na concentração de 3000 mgL<sup>-1</sup> no tempo inicial de tratamento (tempo zero da etapa 3). A concentração empregada foi utilizada baseada em testes preliminares e pesquisas anteriores. O processo de eletro-Fenton foi realizado até o esgotamento do reagente, sendo seguido de eletrocoagulação. O tempo de eletrolise aplicado nesta etapa foi de 30 minutos, com densidade de corrente elétrica de 45,45 Am<sup>-2</sup>. Os ensaios foram realizados em triplicata, amostras foram coletadas a cada 3 minutos e os parâmetros condutividade elétrica, pH, temperatura e concentração de CIP e TOC foram medidos. A concentração de peróxido de hidrogênio residual foi avaliada e a tensão elétrica total foi registrada ao longo do processo.

Para a realização da Etapa 3 com reposição de peróxido de hidrogênio, foi realizada a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na concentração de 3000 mgL<sup>-1</sup> no tempo inicial de tratamento (tempo zero da etapa 3) e após 5 minutos (tempo de 45 minutos da

Etapa 3), alíquotas equivalentes a concentração de 2100 mgL<sup>-1</sup> de peróxido foram acrescentadas, realizando o mesmo procedimento a cada 5 minutos, nos tempos de 50 e 55 minutos.

#### 3.4. Análises físico-químicas e elementares

#### 3.4.1. Carbono Orgânico Total - COT

A determinação de da concentração de Carbono Orgânico Total (COT) nas amostras brutas e após o tratamento por EC foi realizada empregando um analisador de carbono orgânico por espectrometria NDIR (infravermelho não dispersivo) equipado com um mostrador OCT-L (Shimadzu, modelo TOC-L) e uma unidade de medição de nitrogênio total (TNM-L).

#### 3.4.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE-MS

A concentração de CIP foi determinada por CLAE com detector de espectroscopia de massa (MS) e interface de Ionização de Electrospray (ESI) utilizando um LC-MS2020 da Shimadzu. A separação da cromatografia líquida foi feita utilizando uma coluna analítica C18ec (50 mm x 4,6 mm x 5 µm) (VDS Optilab). A aquisição de dados foi realizada pelo software LabSolution 5.65 (Shimadzu). Um volume de 10 µL de foi injetado através de um auto mostrador. Utilizou-se como fase móvel A água ultrapura 0,1% e fase móvel B acetronitrila 0,1%.

#### 3.4.3. Análise espectrométrica EAMUV-Vis

A concentração do fármaco nas amostras brutas e após o tratamento por EC foi determinada utilizando-se espectrofotômetro UV-Vis (modelo UV-M51, marca BEL). A identificação de fármacos pode ser realizada por meio de análise de seu espectro de absorção molecular na região ultravioleta, que varia entre 190 nm e 400 nm. Cubetas de quartzo com caminho óptico de 10mm serão empregadas como porta amostras. Inicialmente buscou-se observar as bandas de absorção máxima ( $\lambda_{máx}$ ) da CIP, variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. A curva de calibração a partir de diluições da CIP foi obtida, variando em diversas concentrações entre 0,25 e 100 mgL<sup>-1</sup>. A leitura em varredura de amostras de solução de CIP foi realizada em diferentes valores de pH com a finalidade de acompanhar a evolução do perfil de absorção molecular em UVvis da CI, bem como a alteração da intensidade do pico de máxima absorbância tido como referência de identificação e quantificação da CIP.

### 3.4.4. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total - TXRF

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) (Bruker, modelo S2 PICOFOX) foi aplicada na determinação simultânea de elementos químicos da série dos metais, em amostras líquidas aplicando o método do padrão interno. Baseando-se na metodologia adaptada de (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2015), um método de análise foi preparado, contendo as instruções das condições de operação, do tempo de aquisição de dados, e da lista de elementos a serem identificados e quantificados. Como porta amostras foram utilizados discos refletores de quartzo (30 mm de diâmetro, 3mm), previamente limpos. Uma alíquota de 5 µL de uma solução de silicone foi depositada no centro dos discos refletores. A fim de determinar a concentração ideal do padrão de gálio 1,0 gL<sup>-1</sup>, a princípio serão preparadas amostras com diferentes diluições de amostra, portanto serão testados os volumes de solução de gálio de 5, 10, 25 e 50. Alíquotas de 5 µL da amostra preparada foram depositadas no centro dos discos refletores e posteriormente foram secos em capela de fluxo laminar, formando-se uma camada muito fina. Todas as medidas de TXRF foram realizadas em triplicatas com tempo de análise de 300 s.

#### 3.4.5. Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier – FTIR permite a medição dos espectros vibracionais dos compostos presentes em amostras. O equipamento para a realização de análise se trata do FTIR (Perkin Elmer, FT-IR/FT-NIR Spectrum Frontier). Visando identificar ou detectar a ausência de grupos funcionais principais característicos às moléculas orgânicas na solução de ciprofloxacina. As amostras devem ser analisadas utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros deverão ser obtidos em triplicatas na faixa de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras.

#### 3.4.6. Determinação da concentração residual de peróxido de hidrogênio

Para os experimentos empregando os processos Fenton e eletro-Fenton foi realizada a determinação do peróxido de hidrogênio residual, empregando a metodologia adaptada de NOGUEIRA *et al.* (2005). Dessa forma, os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados por método espectrofotométrico, no qual o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio (conforme ilustrado pela Equação (33)), sendo avaliado no comprimento de onda de 446 nm.

$$VO^{3-} + H^{+} + H_2O_2 \rightarrow VO_2^{3+} + 3H_2O$$
 (33)

Primeiramente, foram preparadas as soluções necessárias para a determinação analítica.

- a) Solução de metavanadato de amônio: Dissolver 11,7 g de metavanadato de amônio em 55,6 mL de ácido sulfúrico 9 molL<sup>-1</sup> e aferir o balão volumétrico de 1000 mL com água destilada.
- b) Solução padrão: Dissolver 34,4 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % P.A em 1000 mL de água destilada. A solução apresenta concentração de 10.000 mgL<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio.
- c) Solução de trabalho: Pipetar 10 mL da solução padrão e aferir o volume do balão volumétrico para 100 mL. A solução resultante apresenta concentração de 1.000 mgL<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio.

Para determinação da concentração, foi utilizada uma curva de calibração com a solução padrão, nas concentrações de 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 250 e 300 mgL<sup>-1</sup>. Para a curva de calibração e o procedimento amostral adicionaram-se 2 mL de metavanadato de amônia à 1 mL de amostra e a leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 446 nm.

#### 3.5. Avaliação da toxicidade empregando Artemia salina

Foi realizado um bioensaio a fim de avaliar a toxicidade da solução sintética de CIP pré e pós-tratamento, utilizando como bioindicador o

microcrustáceo *Artemia salina*, seguindo a metodologia descrita por MEYER *et al.* (1982). Inicialmente preparou-se uma solução salina para eclosão dos cistos. Utilizou-se um balão volumétrico de 1 L, contendo 23,0 g de NaCl, 11,0 g de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O; 4,0 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1,3 g de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e 0,7 g de KCl. O pH foi ajustado para 9,0, com o uso de uma solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e então em um béquer de 600 mL adicionou-se a solução e os cistos de *Artemia salina*. O tempo necessário de eclosão foi de 48 horas.

Preparou-se diluições de 20%, 40%, 60%, 80% e 100% de efluente em triplicata para cada condição. Depositou-se 10 larvas de *A. salina* em tubos de ensaio contendo 5 mL da diluição, os quais foram posteriormente mantidos sob a presença de luz em capela de fluxo laminar pelo período de 24 horas. Registrou-se o número de artemias vivas em cada tubo, a fim de estimar a concentração letal mediana de fármaco residual (CL<sub>50</sub>). O valor de CL<sub>50</sub> foi determinada pelo software Trimmed Spearman-Karber Method, versão 1.5, de acordo com a metodologia descrita por HAMILTON *et al.* (1977).

#### 3.6. Determinação da concentração de espécies iônicas

A fim de determinar a concentração molar das espécies iônicas e especialmente do ferro iônico durante a execução dos experimentos de eletrocoagulação, foi realizada a determinação a partir da relação entre a condutividade e a concentração molar das espécies. A partir da análise por TXRF, a concentração das espécies em sua forma elementar pode ser determinada. No entanto, no caso do ferro, por exemplo, existe o interesse em estimar a concentração aproximada do ferro iônico. Nesse contexto, a concentração pode cálcio foi medida e a condutividade elétrica referente a esta concentração pode ser estimada a partir da Equação (7). Considerando que a condutividade total é a soma da contribuição de cada espécie química para a condutividade elétrica (Equação (8)), pode-se representar a condutividade total na etapa 1 pela Equação (34).

$$\kappa_{Total-Etapa1}(t) = z_{Ca} F u_{Ca} C_{Ca}(t) + z_{Fe} F u_{Fe} C_{Fe}(t)$$
(34)

Na segunda etapa da estratégia de tratamento por EC, eletrodos de alumínio foram utilizados, dessa forma, a representação da condutividade total é dada pela Equação (36).

$$\kappa_{Total-Etapa\,2}(t) = \kappa_{Total-Etapa\,1}(t) + z_{Al}Fu_{Al}C_{Al}(t) \tag{35}$$

$$\kappa_{Total-Etapa\,2}(t) = z_{Ca}Fu_{Ca}C_{Ca}(t) + z_{Fe}Fu_{Fe}C_{Fe}(t) + z_{Al}Fu_{Al}C_{Al}(t)$$
(36)

Na terceira etapa, foi utilizado um par de eletrodos de aço inoxidável. O aço inox é uma liga metálica composta por ferro, cromo, níquel e outros elementos, como molibdênio e titânio, que conferem diversas propriedades ao material (WU *et al.*, 2022). Nesse contexto, na etapa 3, considerou-se a contribuição das espécies presentes na condutividade elétrica total como a contribuição de uma mistura de elementos, conforme as Equações (37) e (38).

$$\kappa_{Total-Etapa\,3}(t) = \kappa_{Total-Etapa\,2}(t) + z_{mix}Fu_{mix}C_{mix}(t) \tag{37}$$

$$\kappa_{Total-Etapa3}(t) = z_{Ca}Fu_{Ca}C_{Ca}(t) + z_{Fe}Fu_{Fe}C_{Fe}(t)$$

$$+ z_{Al}Fu_{Al}C_{Al}(t) + z_{mix}Fu_{mix}C_{mix}(t)$$
(38)

A partir das medidas da concentração molar de cálcio, da mobilidade iônica do ferro e do cálcio e das medidas de condutividades elétrica realizadas periodicamente durante os experimentos, foi possível estimar as concentrações de elementos em cada etapa.

## 3.7. Metodologia para determinação do índice de eficiência integrado no tempo (TIPI)

Inicialmente, o índice de eficiência integrado no tempo pode ser estimado pela Equação (18), porém, considerando que tensão elétrica total é a soma de algumas tensões elétricas dedicadas à realização de trabalhos elétricos na dessorção de espécies iônicas metálicas do ânodo para o meio e no transporte de massa e partículas eletricamente carregadas por todo o meio e que esses mecanismos dependem da condutividade elétrica e da densidade de corrente, (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2023), alguns ajustes são necessários na estimativa desse índice. Conforme reportado por ROMANI *et al.* (2020), o índice

de eficiente integrado no tempo, denominado TIPI, pode ser considerado para avaliar o desempenho da EC.

Embora, conforme mostrado pela Equação (18), o consumo de energia elétrica seja considerado na definição da função TIPI, a tensão elétrica pode ser considerada em vez do consumo de energia elétrica, como foi reportado por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2023). A tensão elétrica total reflete diretamente nos principais parâmetros de operação do reator EC para um melhor cenário de remoção de poluentes em contexto estacionário, principalmente se a condutividade elétrica e a densidade de corrente elétrica (ou seu equivalente, intensidade de corrente elétrica) fossem mantidas fixas ao longo do tempo. Assim, conforme ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2023), a função TIPI (Equação (39)) foi definida como o quociente entre a fração integrada no tempo de remoção do poluente (PRTIF, um parâmetro adimensional com valor entre 0 e 1) com penalidade logarítmica e a tensão média (AV, em V), conforme mostrado em Equações (40) e (41), respectivamente.

Quando não há foco em alcançar valores de referência para a legislação, o termo da penalidade pode ser desconsiderado, resultando na Equação (18), já apresentada.

$$TIPI = \frac{PRTIF + \ln[PRTIF]}{AV}$$
(39)

$$PRTIF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left[ \frac{1}{t_{EC}} \int_{0}^{t_{EC}} \left[ 1 - \frac{C_{i}|_{t}}{C_{i}|_{0}} \right] dt \right]$$
(40)

$$AV = \frac{1}{t_{EC}} \int_0^{t_{EC}} V_{tot}[\kappa; j] dt$$
(41)

## **CAPÍTULO 4**

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Caracterização da solução de CIP

Visando a caracterização da solução sintética de CIP (C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) de concentração de 50 mgL-1, verificou-se um pH correspondente a 5,4 e concentração de carbono orgânico total de 32,6 mgL<sup>-1</sup>. Este valor, quando confrontado com a concentração inicial, revela que aproximadamente 65% da concentração medida de CIP refere-se ao carbono. Dessa forma, uma vez que a massa molar da molécula de CIP equipara-se a 331,35 gmol<sup>-1</sup>, pode-se constatar que o valor nominal presente corresponde a 62%, certificando que o valor aferido é similar ao nominal. A condutividade elétrica da solução de CIP mostrou-se baixa, 32,1 µScm<sup>-1</sup>, indicando a necessidade de utilizar eletrólitos de suporte para executar a EC em atividades futuras.

Para obtenção do comprimento de onda onde ocorre a máxima absorção da CIP, realizou-se varreduras espectrométricas em UV-Vis no pH natural da solução. A partir da Figura 12, que ilustra o espectro obtido para a CIP em pH natural, observa-se que o comprimento de onda de máxima absorção encontra-se em 275 nm, em torno da região de máxima absorção reportada por (TASCA *et al.*, 2020; YOOSEFIAN *et al.*, 2017; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2016). Pode-se ressaltar que o espectro da CIP apresenta duas bandas de absorção referentes aos grupos cromóforos presentes na molécula: uma amina e um grupo carboxílico (GARCIA-GALAN *et al.*, 2008).

Foram realizadas varreduras em dois pH's extremos (2 e 11), a fim de avaliar se haveria alteração no comportamento. Quando mantida a pHs extremos, a CIP é bastante solúvel em meio aquoso. Considerando a Figura 13, observa-se que para os pH's 2 e 5,4 não existe alteração no comprimento de onda de máxima absorção, havendo apenas um leve declínio na intensidade. Para o pH 11, além de um deslocamento do comprimento de onda para 270 nm, existe um declínio maior na intensidade do pico. Pode-se observar que perto do limite inferior de comprimento de onda para a varredura no UV, existe um pico significativo.



Figura 12. Espectro obtido para a CIP em pH natural, concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> obtido em EAM UV-vis.



Figura 13. Espectro de absorção da CIP em diferentes pH.

Ao observar a Figura 4, que ilustra o diagrama de especiação da CIP de acordo com o pH, conclui-se que o deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção foi influenciado pelo protanamento/desprotonamento da molécula de CIP. Quando a solução de CIP for mantida em seu pH natural (~5,4), a molécula em solução possui suas funções amina e ácido carboxílico protonados, predominando sua forma catiônica. Quando considerados pH's próximos a 2 as conclusões obtidas são a mesma, já que se encontra em meio ácido, portanto o grupo carboxílico e amina presentes na molécula de CIP, apresentam-se protonados (NH<sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, COOH), mantendo a molécula com carga +2, não havendo deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção. Em pHs elevados, normalmente acima de 9, os mesmos grupos apresentam-se desprotonados (N, NH, COO<sup>-</sup>), mantendo a molécula com carga -1. Desta forma, quando a molécula apresenta-se com carga positiva, sua solubilidade é alta (BAPTISTUCCI, 2012). Embora a variação do pH da solução de CIP desloque o pico de máxima absorção, a partir de testes preliminares verificou-se que em ambos os comprimentos de onda, a proporção de redução da CIP após o tratamento é a mesma. Isso acontece devido ao fato de que a molécula continua sendo CIP, ou seja, não se altera.

#### 4.2. Testes preliminares

#### 4.2.1. Testes preliminares com cloreto de potássio

Em um primeiro momento, experimentos foram conduzidos com condutividades inicialmente fixas em 1, 5 e 10 mScm<sup>-1</sup>, empregando a solução sintética de CIP. Adicionou-se cloreto de potássio (KCI) como eletrólito intentando aumentar sua condutividade elétrica inicial. Os testes foram executados visando o monitoramento do comportamento da condutividade e tensão elétricas bem como da temperatura, em intervalos sucessivos de 5 minutos de coleta e leituras periódicas em um tempo total de 90 minutos.

Para tanto, a corrente elétrica utilizada foi equivalente a i= 5 A, associada a uma densidade de corrente elétrica de 45,45 Am<sup>-2</sup>. Ademais, fixou-se o pH em um valor próximo a 5,0 visto que o aumento desse pH inicial ocorre durante o processo, devido a eletrólise da água, que resulta na formação de gás hidrogênio e produção de

íons OH<sup>-</sup> (YAVUZ & OGÜTVEREN, 2018). As Figuras 14-16 trazem os perfis dos parâmetros avaliados para as condutividades de 1, 5 e 10 mScm<sup>-1</sup>.



**Figura 14.** Perfis de (a) concentração de ferro e potássio, (b) condutividade elétrica e (c) remoção de COT, para a condutividade inicial de 1 mScm<sup>-1</sup>.

Ao observar a Figura 14 (1 mScm<sup>-1</sup>), verifica-se que nos primeiros 15 minutos sucedeu-se um aumento e decaimento gradativo da concentração de Ferro (Fe<sup>2+</sup>) e Potássio (K<sup>+</sup>), sucessivamente. O aumento na concentração de Ferro, no que lhe diz respeito, é proveniente do desprendimento de Fe<sup>2+</sup> do ânodo. Além disto, no tempo aludido, averígua-se aumento na condutividade elétrica (desgaste no eletrodo) e na porcentagem de remoção de carbono orgânico total visto que inicialmente a taxa de

formação de coagulantes aumenta à medida que a condutividade elétrica aumenta. Alusivo à remoção, o notório aumento nos primeiros 15 minutos atrela-se ao aumento da condutividade, tendo em vista que a remoção é diretamente proporcional à mesma. Entre 40 e 50 minutos, constata-se início de decaimento na condutividade que até o momento apresentava oscilação próxima a 1,5 mScm<sup>-1</sup>, consequentemente indicando aumento na resistividade do processo. No fim do processo, a concentração de íon potássio encontrou-se próxima de 0,2 gL<sup>-1</sup> mostrando que não foi totalmente consumido no processo. Por outro lado, a condutividade elétrica aproximou-se do valor inicial de 1 mScm<sup>-1</sup> e a remoção resultante foi cerca de 30%.



**Figura 15**. Perfis de (a) concentração de ferro e potássio, (b) condutividade elétrica e (c) remoção de COT, para a condutividade inicial de 5 mScm<sup>-1</sup>.
Como relatado por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2020), a variação averiguada na condutividade elétrica é atrelada à ocorrência de fenômenos físicos diversos tais como ativação do eletrodo, eletromigração, convecção, difusão e coagulação. Relacionado à condutividade elétrica de 5 mScm<sup>-1</sup>, averiguou-se aumento gradativo nos primeiros 50 min (Figura 15). Concomitantemente, observa-se uma queda na concentração de potássio (cátion K<sup>+</sup>), ponderando-se então que o processo da EC acaba agindo removendo os eletrólitos. Ademais, próximo a 60 minutos verifica-se aumento e decaimento acentuado nas concentrações de ferro e potássio, consecutivamente.

Dessa forma, pode-se afirmar que o comportamento de aumento da condutividade pode ser dado em virtude do fenômeno de ativação do ânodo, onde verifica-se a oxidação anódica, e consequentemente, incorporação de espécies iônicas como Fe<sup>2+</sup> uma vez que os eletrodos utilizados são constituídos de ferro. O aumento aludido é evidenciado entre 45 e 55 minutos. No que diz respeito ao fim do processo, a concentração de ferro encontrava-se próxima de 2,0 gL<sup>-1</sup> enquanto a concentração de potássio final foi cerca de 0,3 gL<sup>-1</sup>, demonstrando consumo quase que total do íon em questão. Contudo, a maior remoção de COT verificada ao longo do processo evidenciou-se em 90 minutos, resultando em aproximadamente 30.

Observando a Figura 16, destaca-se um aumento com relação à condutividade de 10 mScm<sup>-1</sup> nos primeiros 5 min e vago decaimento nos 20 min próximos. Considerando os fenômenos de coagulação que ocorrem durante o processo de EC, pode-se atribuir a queda na condutividade após estes 5 minutos aos fenômenos em questão. Além disso, uma vez que a condutividade elétrica permite a passagem de cargas elétricas, o decaimento atribuído à mesma indica aumento na resistividade. Observa-se que os valores entre os tempos de 10 e 45 minutos encontram-se próximos, ou seja, houve uma manutenção da condutividade neste período, o que indica que o uso de condutividades maiores que 5 mScm<sup>-1</sup> mantém um perfil mais adequado para o parâmetro da condutividade elétrica, pois sua oscilação pode ocasionar a queda da eficiência do processo. Ademais, os valores atrelados à condutividade apresentaram pouca discrepância quando contrapostos e o valor final foi próximo ao valor de 10 mScm<sup>-1</sup> inicialmente submetido. Ao final do processo, a remoção resultante apresentou seu ponto máximo, próxima a 45%, evidenciando aperfeiçoamento na eficiência do processo quando comparada a condutividades

65

menores (1 e 5 mScm<sup>-1</sup>). As concentrações de ferro e potássio obtidas foram equivalentes e próximas a 4 gL<sup>-1</sup>, demonstrando que o íon potássio foi pouco consumido para a obtenção da remoção supradita na condutividade de 10 mScm<sup>-1</sup>, diferentemente das condutividades expostas anteriormente.



**Figura 16**. Perfis de (a) concentração de ferro e potássio, (b) condutividade elétrica e (c) remoção de COT, para a condutividade inicial de 10 mScm<sup>-1</sup>.

Analisando-se a Tabela 2, a seguir, evidencia-se que em condutividades menores (1 mScm<sup>-1</sup>) a temperatura apresenta notória oscilação dado que ao comparar os valores ao longo do tempo a discrepância é perceptível. Ao confrontar o valor inicial e final, percebe-se variação de 0,5°C diferentemente dos valores associados a condutividades mais altas, cuja variação máxima entre os valores

corresponde a 0,3°C. Os valores associados a 10 mScm<sup>-1</sup>, por sua vez, apresentaram maior estabilidade quando comparados aos demais, uma vez que majoritariamente a temperatura manteve-se fixa em 23°C. Nesse contexto, em condutividades mais altas, tem-se um menor efeito térmico, decorrente do efeito Joule, dessa forma, podendo-se ter uma maior confiança de que a remoção de poluentes se dá devido ao processo da EC.

No que diz respeito à tensão, constata-se que em condutividades menores os valores associados são maiores e mais dissemelhantes que àqueles relativos a condutividades mais altas. Alusivo à condutividade de 1 mScm<sup>-1</sup>, observa-se que a diferença entre seu valor inicial e final resulta em 1,4 V e, de igual forma, discrepância entre valores aferidos em intervalos de 5 minutos, inferindo pouca estabilidade ao processo. Entretanto, em condutividades mais altas, a diferença máxima resultante foi igual a 0,2 V entre os valores alcançados. A condutividade de 10 mScm<sup>-1</sup>, por seu lado, exibiu predominantemente o valor de 2,4 V de tensão, conferindo maior estabilidade em grande parte do tempo de ocorrência do processo.

O perfil obtido para condutividade elétrica, remoção de TOC e os valores observados para temperatura e tensão vinculados ao experimento empregando inicialmente 10 mScm<sup>-1</sup>, evidenciam que mantendo-se a condutividade alta o suficiente, tem-se uma maior estabilidade do processo de EC. Este fator, no que lhe concerne, faz-se fundamental para manter a eficiência do processo assim como condicionar custo e consumo energético mais baixo.

	1 mScm <sup>-1</sup>		5 m	Scm <sup>-1</sup>	10 mScm <sup>-1</sup>	
Tempo (min)	T (°C)	Tensão (V)	T (°C)	Tensão (V)	T (°C)	Tensão (V)
0	22	8,3	22	2,4	20	2,5
5	23	7,6	22	2,3	20	2,5
10	23	7,5	23	2,3	20	2,5
15	24	7,4	23	2,4	23	2,4
20	23	7,3	24	2,4	23	2,3
25	24	7,3	23	2,5	23	2,4
30	25	7,2	24	2,3	23	2,4

**Tabela 2.** Variações de temperatura e tensão, para os experimentos empregando condutividades de 1, 5 e 10 mScm<sup>-1</sup>.

35	25	7,2	24	2,4	23	2,4
40	25	7,2	24	2,4	23	2,4
45	25	7,2	23	2,5	23	2,4
50	25	7,2	23	2,5	23	2,4
55	25	7,1	24	2,3	23	2,4
60	27	7,1	23	2,4	23	2,4
75	27	7,0	23	2,3	23	2,4
90	27	6,9	23	2,3	23	2,4

# 4.2.2. Testes preliminares com o eletrólito cloreto de cálcio

A fim de avaliar o efeito na remoção de CIP e manutenção da condutividade elétrica durante a EC, adicionou-se cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) às soluções de CIP. Primeiramente, a fim de verificar o efeito dos diferentes pH's iniciais na estrutura da ciprofloxacina, foram testados os pH's 3, 6 e 9. Os perfis de condutividade elétrica e pH ao longo do tempo de tratamento nos três pH's testados encontram-se na Figura 17.



**Figura 17.** (a) Perfil da condutividade elétrica em relação ao tempo; (b) Perfil do pH em relação ao tempo (densidade de corrente elétrica de 45 Am<sup>-2</sup>).

Conforme observado a condutividade da CIP é baixa devido ao fármaco, inicialmente, ser praticamente ausente de íons. Na revisão constatou-se que uma das complexidades do processo de eletrocoagulação é escolher o eletrólito de suporte correto, para que dentre as três etapas ocorra a hidrólise dos compostos, formando íons que possibilitam o processo pelas suas massas iônicas. Uma das diferenças do ferro e do alumínio que pode ser observada é a presença, ainda que instável, de compostos trivalentes de ferro, mas que em sua maioria são divalente e, o alumínio, possui compostos apenas trivalentes. Contudo, ainda é difícil prever exatamente o quanto o pH está relacionado com a formação desses hidróxidos, que vão ser responsáveis pela remoção do poluente, ainda que segundo MOUSSA *et al.* (2017) é possível determinar a relação entre o pH e a diferença de potencial na formação dos íons de ferro, sejam eles divalentes ou trivalentes.

Nos experimentos de eletrocoagulação e posteriormente analise de FTIR (Figura 18), realizados até o momento, para respectivamente remover a CIP e constatar a liberação de compostos ferrosos obteve-se, conforme nos dois gráficos apresentados, que com o eletrólito de suporte sendo o cloreto de cálcio e os coagulantes sendo compostos ferrosos que formam íons, um aumento no pH durante os 6 primeiros minutos, se mantendo constante durante o resto do bem como uma variação praticamente insignificante experimento, na condutividade em relação ao tempo. Dado que a condutividade é a facilidade com que elétrons se movem pelo meio, pode-se concluir que há algo dificultando seu aumento, o que provavelmente é a facilidade, como dito na introdução, que os compostos férricos têm de formar hidróxidos e precipitar, não estando mais na forma de íons. Isso também pode explicar a estabilização do pH a cerca de 25°C, como foi medido pois, por mais que um composto tenha um caráter básico, o que tem maior influência no aumento ou retração no valor do pH é a formação de íons H+ e OH-. Ressaltando que é muito difícil perceber um relacionamento real entre a influência do pH e parte da eficiência do processo de eletrocoagulação, devido ao comportamento e pH inicial da água nas temperaturas obtidas durante o experimento, o que foi visto também durante a revisão bibliográfica. O ferro forma os precipitados após se hidrolisar e estabilizar, mas antes, sua hidrólise, é responsável pela remoção do que é indesejado no efluente e o FTIR consegue constatar o grau de eficiência dessa eletrocoagulação.



**Figura 18**. Espectro de FTIR de amostras de Ciprofloxacina 50 mgL-1 tratadas por eletrocoagulação (densidade de corrente elétrica de 45 Am<sup>-2</sup>).

A análise de FTIR demonstrou que o pH não tem uma influência significante, já que as alterações nas bandas presentes foram pequenas. Tal fenômeno pode ser justificado observando os grupos funcionais presentes na CIP: apesar de ter grupos NH, ela possuiu muitos anéis aromáticos, flúor e radicais que caracterizam ácidos carboxílicos em sua maioria. Foi reportado por BAPTISTUCCI (2012) que os pKa's da CIP são relativamente altos, sendo 6,2 e 8,8. Sabe-se que quanto maior o pKa mais fraco é o ácido conjugado formado pelo composto em questão, mais forte é sua base formada em uma possível ionização. Como descrito, ocorre a hidrolise da água na eletrocoagulação, e esses produtos podem reagir formando hidróxido ferroso, mas isso não quer dizer que todos os grupos OH<sup>-</sup> acabam reagindo com o ferro presente, podendo formar até mesmo outras bases ou ácidos fracos no meio aquoso. O que tornaria o pH algo mais equilibrado, não demonstrando tanta mudança graficamente e, explicaria o aumento do pH nos primeiros 5 minutos da remoção de CIP.

A remoção de CIP pelo tratamento por eletrocoagulação no tempo de tratamento de 40 minutos mostrou-se em torno de 60% para os três pH's testados, o que possivelmente ocorreu devido ao aumento do pH para valores maiores que 10 já nos primeiros 5 minutos em todos os testes, conforme evidenciado pela Figura 16, ou seja, como logo no início do tratamento já há o

aumento de pH o valor do pH inicial não influencia na capacidade de remoção da CIP.

Posteriormente foram realizados testes fixando a densidade de corrente elétrica na faixa de 45,45 Am<sup>-2</sup> e o pH inicial em 7 a fim de observar o perfil de condutividade elétrica (para as condutividades iniciais de 5 e 10 mScm<sup>-1</sup>), tensão elétrica e concentração de cálcio ao longo do processo. Os resultados referentes aos testes preliminares, em relação a condutividade elétrica estão apresentados na Figura 19.

Conforme reportado por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2020) e ROMANI *et al.* (2020), a condutividade é fundamental em um processo de EC, pois controla a força do campo elétrico de ativação do eletrodo, e mantém a transferência de espécies iônicas em um consumo energético estável no tempo. Desse modo, há necessidade de se acompanhar a condutividade, e de realizar manutenções quando necessário para que seja possível obter um processo estacionário. A partir de trabalhos anteriores, verificou-se que ao trabalhar com o cloreto de cálcio como eletrólito, é possível obter perfis de condutividade e tensão elétrica quase estacionários, além de aumentar a taxa de remoção da CIP. Também se verificou que os eletrodos de ferro, possuem máxima eficiência para remover o poluente, em soluções cujos pHs são alcalinos.



**Figura 19.** Perfil de condutividade elétrica no tempo (densidade de corrente elétrica 45,45 Am<sup>-2</sup>, pH inicial = 7).

A condutividade elétrica possui um comportamento dependente do tempo de eletrólise e da concentração de espécies iônicas. A partir da Figura 20 é possível observar que existe uma queda na concentração de cálcio durante os 20 minutos de tratamento. Como a condutividade elétrica permanece com perfil quase constate, pode-se concluir que existem mais espécies iônicas presentes em solução, nesse caso, podendo-se indicar a presença de íons ferrosos.



**Figura 20**. Perfil de concentração de cálcio ao longo da eletrocoagulação (densidade de corrente elétrica 45,45 Am<sup>-2</sup>, pH inicial = 7).

Durante o processo de tratamento por EC é possível observar o perfil da tensão elétrica total, que indica que o processo se encontra em estado de tensão estacionário. Em altas condutividades elétricas tem-se a vantagem de ocorrer a manutenção da medida de condutividade elétrica e consequente obtém-se um perfil estacionário de tensão elétrica, o que favorece o processo do ponto de visto de consumo e custo total.



Figura 21. Perfil de tensão elétrica no tempo para o tratamento por eletrocoagulação (densidade de corrente elétrica 45,45 Am<sup>-2</sup>, pH inicial = 7).

Quando ocorre o aumento da densidade de corrente, a oxidação também aumenta, promovendo assim um maior transporte de material coagulado (através de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>). Conforme os dados obtidos nos resultados preliminares, observou-se a necessidade de testar uma faixa de densidade de corrente elétrica mais abrangente assim como relacionar a condutividade elétrica inicial a estas correntes, dessa forma, foi proposto um planejamento experimental a ser realizada nas próximas etapas a fim de maximizar a remoção de ciprofloxacina dentro deste contexto.

De acordo com os testes obtidos a remoção de CIP em 20 minutos para a condutividade elétrica inicial de 5 mScm<sup>-1</sup> foi de 45% e para 10 mScm<sup>-1</sup> foi de 47%, o que demonstra que apesar da condutividade ser dobrado o efeito na

remoção do fármaco não foi significativo, mostrando ainda a necessidade de estudos aprofundados.

Considerando os resultados apresentados e com base em conclusões obtidas de trabalhos anteriores propôs-se a utilização do cloreto de cálcio como eletrólito nas demais etapas desta pesquisa, já que como demonstrado por VALENÇOLA (2021) e ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2023), ao efetuar o processo de eletrocoagulação empregando eletrodos de ferro e o eletrólito CaCl<sub>2</sub>, observa-se um comportamento estável no comportamento da condutividade elétrica e tensão.

## 4.3. Planejamento experimental DCCR para a etapa EC-Fe

Um planejamento experimental composto central (DCCR) foi proposto, a fim de determinar a melhor condição experimental quanto a intensidade de corrente elétrica (q1) e a condutividade elétrica (q2) da solução de CIP a ser tratada por eletrocoagulação. Os resultados obtidos na aplicação do planejamento ao utilizar como resposta a remoção de CIP e a redução do COT podem ser observados na Tabela 3.

Encoio		a (mSom-1)	Remoção de CIP	Remoção de COT	
Ensaio	<b>q</b> <sub>1</sub> : ICE (A)	q <sub>2</sub> : к (mscm <sup>-</sup> )	(%) ± dp	(%) ± dp	
1	3,59	3,17	57,3 ± 1,6	$38,7 \pm 2,9$	
2	3,59	8,83	72,3 ± 2,5	$48,7 \pm 2,9$	
3	6,41	3,17	64,1 ±2,0	$45,8 \pm 0,6$	
4	6,41	8,83	75,0 ± 0,9	$46,5 \pm 2,7$	
5	3,00	6,00	66,1 ± 3,4	53,1 ± 3,1	
6	7,00	6,00	71,7 ± 3,0	$60,4 \pm 3,6$	
7	5,00	2,00	61,6 ± 3,1	$28,4 \pm 1,7$	
8	5,00	10,00	78,2 ± 2,3	$42,0 \pm 0,8$	
9 (PC)	5,00	6,00	83,5 ± 1,2	$62,8 \pm 3,2$	
10 (PC)	5,00	6,00	83,2 ± 0,8	58,1 ± 2,9	
11 (PC)	5,00	6,00	83,7 ± 1,1	61,1 ± 4,5	
12 (PC)	5,00	6,00	81,1 ±0,7	$59,3 \pm 3,5$	
13 (PC)	5,00	6,00	83,8 ± 1,0	64,1 ± 3,8	

**Tabela 3.** Condições experimentais, médias e desvios padrões das remoções de CIP e COT no planejamento DCCR.

PC = ponto central.

As Tabelas 4 e 5 apresentam a análises de variância (ANOVA), considerando os efeitos significativos, os resíduos e a regressão, sendo que nos fatores q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub> estão contidos os efeitos lineares, em q<sub>1</sub><sup>2</sup>, q<sub>2</sub><sup>2</sup> os efeitos quadráticos de cada variável e em q<sub>1</sub>:q<sub>2</sub> estão os efeitos das interações lineares.

Fatores	GI	50	ОМ	F	n-valor
<b>Tabela 4</b> . Análise Fe.	de variância	(ANOVA) para	a a resposta	remoção de CIP	pelo processo de EC-

Fatores	GL	20	QIVI	F	p-valor	
<b>q</b> 1	1	57,64	57,64	9,38	0,001	
<b>q</b> 1 <sup>2</sup>	1	60,75	60,75	9,88	0,008	
$\mathbf{q}_2$	1	221,28	221,28	36,01	6,2x10⁻⁵	
<b>q</b> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1	1796,80	1796,80	292,38	8,6x10 <sup>-10</sup>	
<b>q</b> 1: <b>q</b> 2	1	43,77	43,77	7,12	0,02	
Regressão	5	2180,25	436,05	63,23	-	
Falta de ajuste	3	29,69	9,90	1,61	0,24	
Erro puro	12	73,75	6,15	-	0	
Resíduo	15	103,44	6,90	-	0	
Total	20	2283,82	114,19	18,58	-	
		a state and state of the following		· · · · · · · · · · · ·		_

GL= graus de liberdade; SQ = soma quadrática; QM = quadrados médios.

Tabela 5.	Análise	de	variância	(ANOVA)	para a	resposta	remoção	de COT	pelo process	o de EC-
Fe.										

Fatores	GL	SQ	QM	F	p-valor
<b>q</b> 1	1	75,03	75,03	16,60	0,001
<b>q</b> <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1	601,48	601,48	133,06	7,5x10 <sup>-8</sup>
<b>q</b> <sub>2</sub>	1	608,00	608,00	134,50	7,1x10 <sup>-8</sup>
q <sub>2</sub> <sup>2</sup>	1	528,03	528,03	116,81	1,5x10 <sup>-7</sup>
Regressão	4	1812,53	453,13	85,57	-
Falta de ajuste	4	30,48	7,62	1,69	0,22
Erro puro	12	54,24	4,52	-	0
Resíduo	16	84,73	5,30	-	0
Total	20	1601,76	80,09	17,72	-

GL= graus de liberdade; SQ = soma quadrática; QM = quadrados médios.

Observando a Tabela 4, pode -se concluir que nas condições em que  $F_{calculado} > F_{tabelado}$ , o modelo quadrático proposto foi validado, já que  $F_{calculado}$  (18,58) é maior que  $F_{tabelado}$  (2,90), para o intervalo de confiança de 95%. A boa reprodutividade dos dados experimentais obtidos para o parâmetro de resposta, foi confirmada com o bom ajuste dos dados experimentais para a redução de CIP ( $R^2 = 0.9471$  e  $R_{ajustado} = 0.9339$ ). O mesmo pode ser observado a partir da Tabela

5, para a redução de COT, já que o ajuste dos dados experimentais apresentou  $R^2 = 0.9547 \text{ e } R_{ajustado} = 0.9396 \text{ sendo } F_{calculado} (17,72) \text{ maior que } F_{tabelado} (3,01).$ 

Considerando que os dados foram bem ajustados pelo modelo proposto (Eq. 32), os modelos polinomiais obtidos, em função da condutividade elétrica (q<sub>1</sub>) e da intensidade de corrente elétrica (q<sub>2</sub>) para a remoção de CIP e de COT são dados pelas Eqs. (34) e (35).

$$R_{CIP}|_{EC-Fe} = -65.4194 + 39.7533q_1 - 3.8220q_1^2 + 12.9097q_2 - 0.8942q_2^2$$
(34)  

$$R_{COT}|_{EC-Fe} = -60.8680 + 17.0077q_1 - 1.2146q_1^2$$

$$+ 24.0405q_2 - 1.6496q_2^2 - 0.5862q_1q_2$$
(35)

Observando o gráfico de Pareto apresentado na Figura 22, pode-se concluir que a eficiência do processo de EC-Fe é fortemente dependente da intensidade de corrente elétrica e da condutividade elétrica inicial.



**Figura 22.** Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de a) CIP e b) COT, no planejamento DCCR para a etapa 1 (EC-Fe).

Pode-se verificar que o modelo de segunda ordem propostos descreve o comportamento das variáveis estudadas para ambos os parâmetros respostas, como mostrado pela Figura 23, que contém a análise dos resíduos. A Figura 23 b) e e) demonstram que o pressuposto de homoscedasticidade foi atendido. Observa-se que os resíduos foram independentes e seguiram uma distribuição normal.



**Figura 23.** a) Valores normais esperados x resíduos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores observados x preditos para a remoção de CIP na EC-Fe. d) Valores normais esperados x resíduos; e) Valores preditos x resíduos e f) Valores observados x preditos para a remoção de COT na EC-Fe.

A partir dos dados experimentais obtidos e do modelo de segunda ordem proposto, foram confeccionadas as superfícies de resposta para a remoção de CIP (Figura 24) e remoção de COT (Figura 25). Na Figura 22, para a remoção de CIP é possível observar uma região de máximo em torno dos pontos centrais (ICE = 5 A e  $\kappa_0$  = 6 mScm<sup>-1</sup>). Para a remoção de COT uma resposta análoga pode ser observada, no entanto, pode-se afirmar que o efeito da variação de ICE na redução de concentração de carbono orgânico não se mostrou tão acentuado.



**Figura 24.** Superfície de resposta referente a remoção de CIP para o planejamento experimental de eletrocoagulação.



**Figura 25.** Superfície de resposta referente a remoção de TOC para o planejamento experimental de eletrocoagulação.

Dessa forma, a partir das conclusões obtidas, foi possível determinar que a faixa de trabalho para a maior remoção do fármaco nos experimentos cinéticos encontra-se em 5 A (45,45 Am<sup>-2</sup>) e 6 mScm<sup>-1</sup>, mantendo-se ainda o tempo de tratamento em 20 minutos de eletrolise a fim de observar o potencial de remoção de poluentes pela EC em um intervalo de tempo reduzido.

#### 4.4. Etapa 1: Eletrocoagulação com eletrodos de ferro (EC-Fe)

Na melhor condição de remoção obtida pelo planejamento experimental realizou-se o teste cinético para observar melhor o comportamento da remoção de CIP e COT na eletrocoagulação empregando eletrodos de ferro. A Figura 26 apresenta o comportamento de remoção de CIP e COT no tempo.



**Figura 26.** Perfis para o tratamento de CIP na Etapa 1 - EC-Fe, para a) remoção de CIP e TOC e toxicidade residual, condutividade elétrica e tensão elétrica total e c) pH e temperatura ( $\kappa_0$ = 6 mScm<sup>-1</sup>, ICE= 5 A).)

Observa-se pela Figura 26a) que a remoção de CIP e de COT apresenta um comportamento semelhante. De 0 a 5 minutos, obteve-se a mesma remoção para ambos, e nota-se que apresentaram também valores aproximados de 5 a 10 minutos. Apesar de as remoções terem valores semelhantes, a remoção de COT ainda é menor, uma vez que apesar de uma grande parte de CIP ter sido reduzida, o COT faz referência também a outros carbonos presentes sob forma de compostos orgânicos menores, tendo assim, uma remoção inferior. Esses resultados se mostraram semelhantes com os relatados por YOOSEFIAN *et. al.*, (2016), onde mostraram que o tempo ótimo para a remoção de CIP é de 20 a 23 minutos.

A partir da Figura 26b) é possível observar que a condutividade elétrica se mantém praticamente constante. A condutividade elétrica possui um comportamento dependente do tempo de eletrólise e da concentração de espécies iônicas, uma vez que cada espécie iônica disponível no meio aquoso contribui para o valor da condutividade elétrica total, e a soma das contribuições individuais resulta na condutividade elétrica total. A tensão também se manteve constante, como mostrado na Figura 26b). A tensão elétrica é diretamente influenciada pela condutividade elétrica, uma vez que, ela pode ser negativamente influenciada guando há uma gueda brusca de condutividade elétrica no seio da solução, aumentando-a e originando efeitos indesejáveis como o aquecimento Joule.

Analisando o perfil de pH, apresentado na Figura 26c), é notável que há um aumento do pH nos primeiros minutos da realização do processo de EC-Fe, sendo este um comportamento ocasionado pela combinação eletrodo de ferro com eletrólito de cloreto de cálcio, conforme demonstrado por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2023).

Os ensaios de toxicidade foram realizados para visar a avaliação dos efeitos tóxicos da solução tratada em sistemas biológicos do reino animal, tanto pelo fármaco e pelos possíveis produtos formados durante a EC. A Tabela 6, apresenta os resultados para a concentração letal mediana ao longo da primeira etapa de tratamento.

Processo/Tempo de		N⁰ A		IC			
eletrólise	20%	40%	60%	80%	100%		(95%)
CIP 50 mg/L	6/30	24/30	20/30	30/30	30/30	30.0	26-34
EC-Fe-0min	0/30	24/30	20/00	00/00	50/50	50,0	20 04
EC-Fe-5min	3/30	20/30	30/30	30/30	30/30	33,6	29-38
EC-Fe-10min	3/30	9/30	29/30	30/30	30/30	42,5	36-49
EC-Fe-15min	5/30	9/30	22/30	28/30	30/30	46,0	39-54
EC-Fe-20min	1/30	5/20	26/30	30/30	30/30	52,3	47-58

**Tabela 6.** Número de artemias mortas e concentração letal mediana com de toxicidade na Etapa 1 de tratamento (EC-Fe), em diferentes tempos de eletrólise.

Observa-se pela Figura 26a) e pela Tabela 6, que a solução sem tratamento, no tempo 0 minutos, a partir de 40% diluição apresenta alto grau de toxicidade, indicando que a solução sem tratamento é tóxica, o que confere com o observado em trabalhos publicados, já que a CIP é um antibiótico com efeitos tóxicos e possui persistência ambiental. Na etapa de EC-Fe, com 5 minutos, a mortalidade e a mobilidade do bioindicador é similar ao tempo 0, concluindo que o tratamento nesse tempo ainda é insuficiente. Ao decorrer da eletrólise, percebese que há uma menor mortalidade para as artemias, principalmente no tempo de 15 e 20 minutos com 20% e 40% de diluição praticamente não há mortalidade, porém, chegando mais próximo ao efluente tratado bruto, a mortalidade aumenta. Os resultados de  $CL_{50}$  nesses tempos se apresentaram praticamente iguais ( $\approx$ 50%) indicando ainda há toxicidade residual de 50%, apesar de ter diminuído.

### 4.5. Etapa 2: Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio (EC-Fe-AI)

Ao final da primeira etapa do tratamento (EC-Fe), observa-se que o pH final referente a esta etapa foi de aproximadamente 10, caracterizando-se como um pH altamente alcalino. Com intuito de realizar um processo oxidativo avançado na última etapa, observou-se a necessidade de diminuir o pH da solução tratada para valores menores que 5-6. Um teste de comportamento para o pH empregando eletrodos de aço inoxidável foi proposto, a fim de verificar se a utilização deste material como eletrodos, resultariam no decaimento do pH. A Figura 27 demonstra o comportamento do pH ao longo do tempo de tratamento de 40 minutos, se estes eletrodos fossem empregados nas etapas 2 e 3.

Pode ser observado que os eletrodos de aço não possuem a característica de diminuir o pH apenas empregando a eletrocoagulação e sem a presença de agentes acidificantes.

Dentro deste contexto, partindo do pressuposto da necessidade de reduzir o pH da solução com objetivo de aplicar o tratamento por eletro-Fenton, já que este processo eletroquímico oxidativo avançado (PEOA) torna-se inviável em pH's alcalinos (LIU *et al.*, 2018; NIDHEESH *et al.*, 2021), foram empregadas placas de alumínio como eletrodos. Realizar o processo de eletrocoagulação com alumínio foi reportado (NIGRI *et al.*, 2020) como uma boa opção para reduzir a concentração de elementos como cálcio, sendo este o eletrólito empregado neste trabalho. A condutividade inicial nesta etapa do tratamento foi de aproximadamente 5800 µScm<sup>-1</sup>.



**Figura 27.** Perfil de pH e temperatura para o teste com eletrodos de aço inoxidável, empregados como segundos e terceira etapa de tratamento.

A partir da Figura 28, percebe-se o decaimento da condutividade ao longo no tempo, onde de forma indireta pode-se empregar as Equações 7 e 8 e a partir dos valores de condutividade, determinar a concentração de cálcio.

Conforme esperado, o perfil de pH apresentou um decaimento, provavelmente advindo da remoção de cálcio da solução, assim como da remoção do ferro livre resultando da etapa de EC-Fe. O pH apresentou uma queda significativa de aproximadamente 10 até 5,5. Quando o reator é operado com condutividade elevada, observa-se a minimização do efeito Joule, já que a temperatura ao longo do processo não se altera significativamente.

Apesar de alterações em relação a condutividade elétrica, observa-se na Figura 28b) que tensão elétrica durante o processo não foi grandemente perturbada, podendo-se afirmar que a o sistema eletrólito-solução ainda manteve o equilíbrio operacional.



**Figura 28.** Perfis para o tratamento de CIP na Etapa 2 - EC-AI, para a) remoção de CIP e TOC e toxicidade residual, condutividade elétrica e tensão elétrica total e c) pH e temperatura (tempo de tratamento: 20 minutos, ICE: 5 A).

Considerando a capacidade de remoção, observa-se da Figura 28a), que ao final da etapa EC-Fe-AI a eficiência de remoção de CIP e COT foi de aproximadamente 80% e 65%, resultando nessa forma em concentrações residuais de 10 mgL<sup>-1</sup> e 11 mgL<sup>-1</sup>, respectivamente.

A avaliação da toxicidade empregando *Artemia salina* foi realizada na etapa 2, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7.	. Número	de artemia	s mortas e	concentração	letal mo	ediana	com c	de toxicidad	le na	Etapa	2
de tratam	ento (EC	-Fe-Al), em	diferentes	tempos de ele	etrólise.						

Processo/Tempo de		N⁰ A	CL (%)	IC			
eletrólise	20%	40%	60%	80%	100%	0250 (70)	(95%)
EC-Fe-Al 25min	1/30	5/20	26/30	30/30	30/30	52,3	47-58
EC-Fe-Al 30min	9/30	12/30	15/30	29/30	30/30	48,7	36-67
EC-Fe-Al 35min	5/30	7/30	15/30	27/30	30/30	54,5	46-65
EC-Fe-Al 40min	1/30	6/30	10/30	25/30	29/30	58,3	52-65

Observando a Tabela 7, é possível observar que durante a etapa de eletrocoagulação empregando eletrodos de alumínio, os valores de CL<sub>50</sub> não apresentaram grandes aumentos em relação a primeira etapa. Isso pode ser explicado a partir da menor eficiência de remoção de poluentes nesta etapa.

#### 4.6. Etapa 3: Eletro-Fenton (EC-Fe-AI-EF)

Como última etapa de tratamento, a fim de aumentar a eficiência de remoção de poluentes e posteriormente adicionar uma etapa de polimento, foram empregados eletrodos de aço inoxidável e foi realizado o tratamento por eletro-Fenton. Considerando o pH de saída da segunda etapa do tratamento ( $\approx$ 5,5) e as concentrações residuais de CIP e COT, foi adicionada a concentração inicial de 3000 mgL<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Como o foco deste trabalho foi obter alta eficiência de remoção em um curto espaço de tempo, foi considerado necessário acrescentar esta etapa de tratamento por processo oxidativo avançado, a fim de minar as concentrações de poluentes. A estratégia empregada inicialmente, foi de acrescentar uma única alíquota inicial deste agente oxidante e posteriormente, ao ocorrer o esgotamento do mesmo a partir do tempo de 10 minutos, conforme pode ser observado na Figura 29, deixar a eletrocoagulação agir como processo de polimento, já que os eletrodos empregados são de aço inoxidável. A Figura 30 a-c) ilustra os perfis de remoção de CIP e TOC, toxicidade residual, condutividade elétrica, tensão elétrica total, pH e temperatura sem reposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 29.** Curva de decaimento da concentração de peroxido de hidrogênio durante a etapa de eletro-Fenton do processo EC-Fe-AI-EF, sem reposição de peroxido de hidrogênio no tempo.

A partir da Figura 29, observa-se que o peróxido de hidrogênio acrescentado inicialmente, mostrou um decaimento de mais que 50% da concentração inicial, nos primeiros minutos da Etapa 3. Este comportamento indica a necessidade de reposições periódicas ao longo do tempo, a fim de manter a eficiência do processo eletro-Fenton em equilíbrio do inicio ao fim.



**Figura 30.** Perfis para o tratamento de CIP na Etapa 3 – SS-EC-EF a) remoção de CIP e TOC e toxicidade residual sem reposição de  $H_2O_2$ , condutividade elétrica e tensão elétrica total sem reposição de  $H_2O_2$ , c) pH e temperatura sem reposição de  $H_2O_2$ , d) remoção de CIP e TOC e toxicidade residual com reposição de H2O2, e) condutividade elétrica e tensão elétrica total com reposição de  $H_2O_2$ , e) condutividade elétrica e tensão elétrica total com reposição de  $H_2O_2$ , e) pH e temperatura com reposição de  $H_2O_2$ .

A oscilação na condutividade ao longo do processo se dá por dois fatores: primeiro, ao realizar a reação Fenton, o ferro disponível na forma de íons ferrosos será consumido pela própria reação, havendo uma alteração na disponibilidade da contribuição deste íon para o valor da condutividade. Posteriormente, percebese a oscilação durante o tempo de eletrólise remanescente, fato já previsto a acontecer, já que nesta etapa a solução inicial de CIP já se encontra com quase 90% de remoção de seus poluentes e um tempo de tratamento, se somado, de mais de 40 minutos. Apesar de existir o decréscimo da condutividade elétrica, observa-se que a mesma chegou a um valor mínimo de ≈4800  $\mu$ Scm<sup>-1</sup>, apenas 20% inferior a condutividade inicial de 6000  $\mu$ Scm<sup>-1</sup> no tempo de tratamento 0 minutos da etapa EC-Fe.

A Figura 30c) apresenta o perfil de pH e de temperatura a longo dos 30 minutos de realização da etapa de tratamento EC-Fe-AI-EF, sendo possível observar uma queda no pH nos primeiros minutos de eletro-Fenton e em sequência a estabilização. A temperatura manteve-se sem oscilações importantes, reafirmando a ausência de tratamento térmico nesse processo.

O perfil de tensão elétrica ao longo do processo encontra-se ilustrado na Figura 30b). Observa-se que não existem grandes variações no comportamento da tensão e que diferente das outras etapas, que apresentaram tensões em torno de 2,5 V, nesta etapa a tensão elétrica mostrou-se mais elevada, em torno de 4,8 V.

Conforme pode ser observado pela Figura 30a), mesmo obtendo altas remoções de CIP na Etapa 3 sem reposição de peróxido, a toxicidade residual remanescente mostrou-se em torno de 30%, tendo uma relação diretamente proporcional a quantidade residual de COT. Com o intuito de elevar a remoção de COT e alcançar uma toxidade residual minimamente possivel, foi realizada a Etapa 3- EC-EF com reposição de peróxido de hidrogênio no tempo (Figura 30d-f).

A Figura 31 ilustra o comportamento da concentração, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) residual na etapa EC-EF com reposição.

86



Figura 31. Curva de decaimento da concentração de peroxido de hidrogênio durante a etapa de eletro-Fenton do processo EC-Fe-AI-EF, com reposição de peroxido de hidrogênio no tempo (a cada 5 minutos).

Empregando a estratégia de integração associada a etapa com reposição de H2O2, foram obtidas elevadas remoções dos poluentes CIP (≈100%) e COT (≈90%), assim como valores de toxicidade residual menores que 5%, conforme Figura 30d). Este comportamento comprova que a toxicidade residual está diretamente ligada a concentração de carbono orgânico total, já que a toxicidade só foi significativamente reduzida após a remoção deste poluente na etapa 3 com reposição, o que justifica a utilização de um processo oxidativo avançado para o tratamento da CIP e seus potenciais subprodutos.

A estratégia de realizar a integração de processos de eletrocoagulação a partir da troca de eletrodos teve como objetivo principal aumentar a eficiência de tratamento em um intervalo de tempo reduzido. A Figura 32 apresenta as remoções de CIP e COT ao longo das três etapas propostas, totalizando um tempo de tratamento final de 60 minutos.



**Figura 32.** Perfil de remoção de CIP e de COT e toxicidade residual ao longo da integração de processos EC com a Etapa 3 com reposição de  $H_2O_2$ .

Da Figura 32 é possível observar que os primeiros minutos de tratamento por EC são essenciais, pois este processo apresenta em seu início a maior taxa para remoção de poluentes. Devido as características inerentes ao próprio processo, após os primeiros 20 minutos estratégias necessitam ser propostas para remediar possíveis bloqueadores de eficiência, como por exemplo a passivação dos eletrodos, a alteração do pH, condutividade e temperatura. Na primeira etapa a estratégia foi de deixar o tratamento por EC com eletrodos de ferro ocorrer na melhor faixa de operação para a remoção de CIP, por tanto, foi realizado um planejamento DCCR para encontrar a melhor condição operacional nesta etapa. Na melhor condição observaram-se remoção de CIP e COT na ordem de 70% e 60%, respectivamente.

Como segundo etapa os eletrodos de ferro foram substituídos por eletrodos de alumínio a fim de reduzir o pH altamente alcalino da solução. Tal resultado foi efetivo, já que ao final desta etapa o pH da solução tratada manteve na ordem de 5,5 e a remoção de CIP e COT apresentou acréscimo para 80% e 65%.

Na última etapa observou-se a necessidade de um processo eficiente para a remoção remanescente de poluentes, nesse contexto, o tratamento por eletro-Fenton com reposição de peroxido ao longo do tratamento, foi adicionado a estratégia de tratamento. Observa-se na Figura 32 que nos primeiros minutos da etapa EC-Fe-AI-EF a remoção de CIP e COT aumenta e posteriormente estaciona, devido a técnica ter alcançado o máximo de seu potencial. Considerando os resultados obtidos para a redução da concentração de CIP (≈100%) e de COT (≈90%), pode-se afirmar que a estratégia proposta se mostrou eficiente.

Da Figura 30d), observa-se que com o decaimento da toxicidade residual associado a remoção do COT, pode-se afirmar que a toxicidade está diretamente relacionada remoção dos poluentes.

A fim de compreender melhor o comportamento das espécies durante toda a estratégia de integração, a concentração molar das espécies iônicas e especialmente do ferro iônico durante a execução dos experimentos de eletrocoagulação foi determinada a partir da relação entre a condutividade e a concentração molar das espécies, conforme a Equação (7). Considerando que a condutividade total é a soma da contribuição de cada espécie química para a condutividade elétrica (Equação (8)), pode-se representar a condutividade total na etapa 1 pela Equação (34), na etapa 2 pela Equação (36) e na Etapa 3, pela Equação (38). A Figura 33 apresenta os resultados obtidos, divididos pelas etapas de integração.



**Figura 33.** Perfil de concentração molar das especies químicas contribuintes para o perfil de condutividade elétrica ao longo das 3 etapas de tratamento.

A partir da análise por TXRF, a concentração das espécies em sua forma elementar pode ser determinada, neste caso, a concentração de cálcio foi determinada ao longo de todo processo e a condutividade elétrica referente a essa concentração foi atribuída, podendo-se obter a condutividade elétrica referente a contribuição das demais espécies por diferença. No caso do ferro e alumínio, por exemplo, existe o interesse em estimar a concentração aproximada do ferro iônico, já que considerando o pH atingido durante o processo, observa-se a partir do diagrama de especiação do ferro e do alumínio, estes têm tendencia a formar hidróxidos e consequentemente coágulos, a partir dos pH's 7 e 4, respectivamente. A técnica empregada para determinar a concentração mede a concentração elementar total, portanto, devemos estimar a partir da condutividade elétrica a contribuição dessas espécies iônicas.

A partir das análises de TXRF, foi possível obter as concentrações elementares do cálcio, ferro, alumínio, níquel e cromo ao longo das 3 etapas de tratamento, conforme apresentado na Tabela 8.

Amostro	Concentração elementar (mgL <sup>-1</sup> )								
Amostra	Ca	Fe	AI	Ni	Cr				
CIP 50 mg/L com κ0= 6mS/cm	3255 ± 102	-	-	-	-				
Etapa 1: EC-Fe 5 min	3008 ± 65	6 ± 2	-	-	-				
Etapa 1: EC-Fe 20 min	2001 ± 60	32 ± 3	-	-	-				
Etapa 2: EC-AI 25 min	1960 ± 29	350 ± 3	27 ± 10	0,02 ± 0,01	0,15 ± 0,01				
Etapa 2: EC-AI 40 min	1740 ± 41	256 ± 5	63 ± 28	0,08 ± 0,02	0,16 ± 0,01				
Etapa 3: EC-AI-EF com reposição 45 min	1685 ± 44	490 ± 7	139 ± 44	28 ± 1	61 ± 1				
Etapa 3: EC-AI-EF com reposição 60 min	1303 ± 56	518 ± 6	168 ± 69	99 ± 1	88 ± 1				

Tabela 8. Concentração elementar do cálcio, ferro, alumínio, níquel e cromo nas etapas de tratamento.

# 4.7. Análise do consumo energético, custo efetivo e índice de eficiência integrado no tempo

Considerando o custo agregado aos processos de tratamento, os materiais utilizados na para a realização da EC no presente trabalho, foram selecionados visando minimizar o custo total. Considerando os eletrodos mais utilizados para eletrocoagulação, destacam-se aqueles constituídos de alumínio e de ferro, sendo o último o mais viável economicamente (EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009). Levando-se em consideração a condutividade inicial da solução sintética de CIP, de aproximadamente 32  $\mu$ Scm<sup>-1</sup>, observou-se a necessidade de empregar um eletrólito de suporte a fim de aumentar tal condutividade, minimizando oscilações de eficiência e consumo durante a execução do processo. Neste contexto, adicionou-se cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) às soluções de CIP. A seleção do eletrólito foi feita levando em consideração o custo-benefício, a massa de reagente a ser aplicada ( $\approx$ 4 gL<sup>-1</sup>) e a estabilidade da condutividade elétrica no tempo ao empregar tal eletrólito. A partir de trabalhos anteriores, verificou-se que ao trabalhar com o cloreto de cálcio como eletrólito, é possível obter perfis de condutividade e tensão elétrica quase estacionários, além de aumentar a taxa de remoção da CIP.

Em relação a melhor condição de operação do reator, a partir das Equações (13) e (20) estimou-se um consumo energético de aproximadamente 15,5 Wh para cada os experimentos, totalizando 110 minutos. O custo efetivo do processo também leva em consideração a perda de massa dos eletrodos, nesse caso, constituídos de ferro, alumínio e aço inoxidável. Considerando o custo de mercado do kWh e o custo do kg de ferro, é possível estimar que um custo total de aproximadamente R\$4,10 para a realização de um processo EC integrado conforme as estratégias apresentadas.

O índice de desempenho integrado no tempo proposto por ROMANI *et al.* (2020) consiste em um índice que pesa a remoção obtida para um determinado poluente em relação ao custo total efetivo, no entanto, como a condutividade elétrica e a densidade de corrente elétrica aplicadas foram constantes ao longo do processo de integração EC, um novo formato para este índice foi proposto, a partir da Equação (39). A Figura 34 ilustra o perfil da TIPI estimada em todas as etapas do processo.



Figura 34. Perfil do TIPI para os parametros CIP e COT durante as tres etapas da integração do processo EC.

A TIPI se trata de um índice que avalia somente o uso da energia elétrica para a remoção dos poluentes. Neste contexto, quanto maior o valor, melhor está sendo destinada a potência elétrica para o resultado de remoção. Observando a Figura 34, a princípio, na Etapa 1 observa-se uma rápida ascensão da TIPI até o momento em que é realizada a troca de eletrodos. Já na Etapa 2, a TIPI cessa essa ascensão, mostrando que as placas de alumínio tem uma boa performance enérgica, mas esse cessar mostra que o alumínio não mantem a taxa de remoção tão alta quanto a da primeira etapa, o que demonstra que essa etapa mantem a performance energética, mas essa etapa se justifica mais pela correção do pH, que era o objetivo principal.

Na Etapa 3, observa-se uma queda na TIPI, devido a troca por eletrodos de aço, principalmente devido a etapa de ativação, sendo que nessa última etapa o comportamento no tempo mostra uma progressão gradativa durante os ensaios, sendo totalmente relacionada a remoção de poluentes, pois a tensão elétrica mostrou-se estacionaria durante os ensaios da Etapa 3. Dessa forma, justifica-se a troca pelas placas de aço, já que a manutenção das placas de alumínio, a partir da TIPI, não demonstrou ser vantajosa.

# **CAPÍTULO 5**

# 5. CONCLUSÃO

O processo de EC é uma etapa propicia na obtenção de uma boa remoção de CIP e a matéria orgânica. A partir do planejamento experimental aplicado obteve-se um modelo de resposta com boa concordância com a série de dados experimentais. A eficiência na resposta quanto a redução de CIP foi atingida na ordem de 70% e aproximadamente 60% para o COT, quando utilizadas as condições experimentais consideradas melhores a partir do planejamento experimental, condutividade elétrica de 6 mScm<sup>-1</sup> e intensidade de corrente elétrica 5 A (45,45 Am<sup>-2</sup>), com 20 minutos de eletrólise.

Como segundo etapa de tratamento para remoção de ciprofloxacina, os eletrodos de ferro foram substituídos por eletrodos de alumínio a fim de reduzir o pH altamente alcalino da solução. Tal resultado foi efetivo, já que ao final desta etapa o pH da solução tratada manteve na ordem de 5,5 e a remoção de CIP e COT apresentou acréscimo para 80% e 65%. Na última etapa observou-se a necessidade de um processo eficiente para a remoção remanescente de poluentes, nesse contexto, o eletro-Fenton foi adicionado a estratégia de tratamento. Observou-se que nos primeiros minutos da etapa EC-Fe-AI-EF a remoção de CIP e COT aumentou e posteriormente estacionou, devido a técnica ter alcançado o máximo de seu potencial. Considerando os resultados obtidos para a redução da concentração de CIP (≈100%) e de COT (≈80%) e a visível redução da toxicidade, evidenciada a partir do aumento da concentração letal mediana para 80%, pode-se afirmar que a estratégia proposta se mostrou eficiente.

Na última etapa observou-se a necessidade de um processo eficiente para a remoção remanescente de poluentes, nesse contexto, o tratamento por eletro-Fenton com reposição de peroxido ao longo do tratamento, foi adicionado a estratégia de tratamento. Considerando os resultados obtidos para a redução da concentração de CIP (≈100%) e de COT (≈90%), pode-se afirmar que a estratégia proposta se mostrou eficiente, já que a toxicidade residual obtida for menor do que 5%.

93

Em relação a melhor condição de operação do reator, estimou-se um consumo energético de aproximadamente 15,5 Wh para cada experimento realizado no tempo de tratamento de 110 minutos. O custo efetivo do processo também leva em consideração a perda de massa dos eletrodos, nesse caso, constituídos de ferro, alumínio e aço inoxidável. Considerando o custo de mercado do kWh e o custo do kg de ferro, alumínio e do aço inoxidável é possível estimar que um custo total de R\$4,10 para a realização de um processo EC integrado, seguindo a metodologia apresentada neste trabalho.

# 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADZADEH, S.; ASADIPOUR, A.; POURNAMDARI, M.; BEHNAM, B.; RAHIMI, H. R.;DOLATABADI., M. (2017). Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* **109**, 538–547.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. (2018). Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **149**, 257–266.

AHMED, Y.; ZHONG, J.; YUAN, Z.; GUO, J. (2021) Simultaneous removal of antibiotic resistant bacteria, antibiotic resistance genes, and micropollutants by a modified photo-Fenton process. *Water Research* **197**, 117075.

AL-RIYAMI, I. M.; MOHAMMED, I.; AHMED, M.; AHMED, A.; CHOUDRI, B. S. (2018). Antibiotics in wastewaters: a review with focus on Oman. *Applied Water Science* **8**, 1–10.

ASEMAN-BASHIZ, E.; REZAEE, A.; MOUSSAVI, G. (2021). Ciprofloxacin removal from aqueous solutions using modified electrochemical Fenton processes with iron green catalysts. *Journal of Molecular Liquids* **324**, 114694.

AVCI, A.; İNCI, İ.; BAYLAN, N. (2020). Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube. *Journal of Molecular Structure* **1206**, 1–7.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2**, 557–572.

BAIJU, A.; R. GANDHIMATHI, S. T.; RAMESH, A.; NIDHEESH, P. V. (2018). Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. *Journal of Environmental Management* **210**, 328– 337.

BANI-MELHEM, K.; SMITH, E. (2012). Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. *Chemical Engineering Journal* **198–199**, 201–210.

BAPTISTUCCI, C. B. (2012). Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução

aquosa por meio de processos oxidativos avançado baseado em ozônio. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

BARAN, W.; ADAMEK, E.; JAJKO. M; SOBCZAK, A. (2018). Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere* **194**, 381–389.

BORBA, F. H.; SCHMITZ, A.; PELLENZ, L.; BUENO, F.; KASPER, N.; WENZEL, B. M.; BARONI, S.; DALL'OGLIO, I. C.; MÓDENES, A.N. (2018). Genotoxicity and by-products assessment in degradation and mineralization of Ciprofloxacin by UV/H2O2 process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 6979–6988.

BORRELY, S. I.; CAMINADA, S. M. L.; PONEZI, A. N.; SANTOS, D. R.; SILVA, V. H. O. (2012). Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. *O Mundo da Saúde* **36**, 556–563.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Resolução n° 357 de 17 de março de 2005*. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Acesso em 10 de agosto de 2023.

CHAKRABORTTY, S.; NAYAK, J.; PAL, P.; KUMAR, R.; CHAKRABORTY, R. (2020). Separation of COD, sulphate and chloride from pharmaceutical wastewater using membrane integrated system: Transport modeling towards scale-up. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 104275.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. (2019). Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. *Separation and Purification Technology* **210**, 463–472.

CHELLAM, S.; SARI, M. A. (2016). Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *Journal of Hazardous Materials* **304**, 490–501.

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

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. (2002). Investigation on the electrolysis voltage

of electrocoagulation. Chemical Engineering Science 57, 2449-2455.

CUI, M. H.; GAO, L.; LEE, H. S.; WANG, A. J. (2020). Mixed dye wastewater treatment in a bioelectrochemical system-centered process. Bioresource Technology **297**, 122420.

DAMARAJU, M.; BHATTACHARYYA, D.; PANDA, T. K.; KURILLA, K. K. (2020). Marigold wastewater treatment in a lab-scale and a field-scale continuous bipolarmode electrocoagulation system. *Journal of Cleaner Production* **245**, 118693.

DAS, P. P.; ANWESHAN, A.; MONDAL, P.; SINHA, A.; BISWAS, P.; SARKAR, S.; PURKAIT, M. K. (2021). Integrated ozonation assisted electrocoagulation process for the removal of cyanide from steel industry wastewater. *Chemosphere* **263**, 128370.

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DALL'OGLIO, I. C.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; RIBEIRO, C.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. (2017). New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **5**, 5448–5459.

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; BORBA, F. H.; DE SOUZA, A. R. C.; KROUMOV, A. D. (2018). Integrated two-phase purification procedure for abatement of pollutants from sanitary landfill leachates. *Chemical Engineering Journal* **334**, 19–29.

DE SOUZA, A. R. C. (2016). *Remoção do fármaco Cloridrato de Ciprofloxacina em solução pelo processo da eletrocoagulação.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universaidade Estadual do Oeste do Paraná.

DE WITTE, B.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K.; SAERENS, K.; DE WISPELAERE, P.; DEWULF, J. (2010). Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 78, 1142–1147.

DEGHLES, A.; KURT, U. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. (2016). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 104*, 43–50.

DIA, O.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; DUBÉ, R.; IHSEN, B. S. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. (2017). *Chemosphere* **168**, 1136–1141.

DIZGE, N.; AKARSU, C.; OZAY, Y.; GULSEN, H. E.; ADIGUZEL, S. K.; MAZMANCI, M. A. (2018). Sono-assisted electrocoagulation and cross-flow membrane processes for brewery wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering* **21**, 52–60.

EBERT, I.; BACHMANN, J.; KÜHNEN, U.; KÜSTER, A.; KUSSATZ, C.; MALETZKI, D.; SCHLÜTER, C. (2011). Toxicity of the fluoroquinolone antibiotics enrofloxacin and ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* **30**, 2786–2792.

EMERICK, T.; VIEIRA, J. L.; SILVEIRA, M. H. L.; JOÃO, J. J. (2020). Ultrasoundassisted electrocoagulation process applied to the treatment and reuse of swine slaughterhouse wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 104308.

ENSANO, B. M. B.; BOREA, L.; NADDEO, V.; BELGIORNO, V.; DE LUNA, M. D. G.; BALAKRISHNAN, M.; C. BALLESTEROS, F. C. (2019). Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of Hazardous Materials* 361, 367–373.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. T. F.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SILVA JR, G. F.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal* **151**, 59–65.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, P. S.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BORBA, C. E.; ABUGDERAH, M. M.; KROUMOV, A. D. (2012). Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology. *Separation Science and Technology* **47**, 688–699.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DE PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. Analysis of trace elements in groundwater using ICP-OES and TXRF techniques and its compliance with brazilian protection standards. (2015). *Water, Air, and Soil Pollution* **226**.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DE SOUZA, A. R. C.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G.; DE PAULI, A. R.; DE SOUZA, P. S. C.; KROUMOV, A. D. (2016). Removal Performance, Antibacterial Effects, and Toxicity Assessment of Ciprofloxacin Treated by the Electrocoagulation Process. *Water, Air, and Soil Pollution* **227**.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; ROMANI, M.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; UTZIG, C. F.; DALL'OGLIO, I. C. (2020). A mathematical approach based on the Nernst-Planck equation for the total electric voltage demanded by the electrocoagulation process: Effects of a time-dependent electrical conductivity. *Chemical Engineering Science* **220**.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DALL'OGLIO, I. C.; DE PAULI, A. R.; ROMANI, M.; MÓDENES, A. N.; TRIGUEROS, D. E. G. (2021). Insights into brewery wastewater treatment by the electro-Fenton hybrid process: How to get a significant decrease in organic matter and toxicity. *Chemosphere* **263**.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; VALENÇOLA, W. V. R.; DALL'OGLIO, I. C.; OBREGÓN, P. L.; ROMANI, M. (2023) A significant reduction in the cost of the iron electrodes-based electrocoagulation process with higher tetracycline removal performances when addressed by a time-integrated performance index. *Journal of Applied Electrochemistry*.

EYVAZ, M. (2016). Treatment of brewery wastewater with electrocoagulation: Improving the process performance by using alternating pulse current. *International Journal of Electrochemical Science* **11**, 4988–5008.

S.; ALI TORABIAN, FARHADI, BEHNOUSH AMINZADEH, VAHID KHATIBIKAMAL, AND MOHAMMAD ALIZADEH FARD. (2012). Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxiphotoelectrocoagulation processes. Journal of Hazardous Materials 219-220, 35-42.

FEKADU, S.; ESAYAS ALEMAYEHU, RAF DEWIL, AND BART VAN DER BRUGGEN. (2019). Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the Total Environment* **654**, 324–337.

99

FERNANDES, A.; M. J. PACHECO, L. CIRÍACO, A. LOPES. (2015). Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Applied Catalysis B: Environmental* **176–177**, 183–200.

GARCIA-SEGURA, S.; MARIA MAESIA S. G. EIBAND, JAILSON VIEIRA DE MELO, AND CARLOS ALBERTO MARTÍNEZ-HUITLE. (2017). Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **801**, 267–299.

GIRI, A. S.; GOLDER, A. K. (2014). Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: Reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSC Advances* **4**, 6738–6745.

GUPTA, A.; GARG, A. (2018). Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment. *Chemosphere* **193**, 1181–1188.

HAKIZIMANA, J. N.; BOUCHAIB GOURICH, MOHAMMED CHAFI, YOUSSEF STIRIBA, CHRISTOPHE VIAL, PATRICK DROGUI, AND JAMAL NAJA. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination* **404**, 1–21.

HANSEN, H. K.; SEBASTIÁN FRANCO PEÑA, CLAUDIA GUTIÉRREZ, ANDREA LAZO, PAMELA LAZO, AND LISBETH M. OTTOSEN. (2019). Selenium removal from petroleum refinery wastewater using an electrocoagulation technique. *Journal of Hazardous Materials* **364**, 78–81.

HASHIM, K. S.; ANDY SHAW, RAFID AL KHADDAR, MONTSERRAT ORTONEDA PEDROLA, AND DAVID PHIPPS. (2017). Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *Journal of Environmental Management* **189**, 98–108.

HASSAN, M.; NARCIS POUS, BING XIE, JESÚS COLPRIM, MARIA DOLORS BALAGUER, SEBASTIA PUIG (2017). Influence of iron species on integrated microbial fuel cell and electro-Fenton process treating landfill leachate. *Chemical Engineering Journal* **328**, 57–65.

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. (2010). Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic
wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology* **71**, 308–314.

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

HUANG, Y.; JIEWEN JIANG, LUMING MA, YAOWEI WANG, MANLI LIANG, ZHIGUO ZHANG; LIANG LI. (2020). Iron foam combined ozonation for enhanced treatment of pharmaceutical wastewater. *Environmental Research* **183**, 109205.

IGWEGBE, C. A.; STEPHEN N. OBA, CHUKWUNONSO O. ANIAGOR, ADEWALE GEORGE ADENIYI, AND JOSHUA O. IGHALO. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **93**, 57–77.

IKHLAQ, A.; FARHAN JAVED, ASIA AKRAM, ABDUL REHMAN, FEI QI, MALEEHA JAVED, MUHAMMAD JAWAD MEHDI, FATIMA WAHEED, SARA NAVEED, HAFIZ ABDUL AZIZ. (2020). Synergic catalytic ozonation and electroflocculation process for the treatment of veterinary pharmaceutical wastewater in a hybrid reactor. *Journal of Water Process Engineering* **38**, 101597.

KARICHAPPAN, T.; VENKATACHALAM, S.; JEGANATHAN, P. M. (2014). Treatment of Rice Mill Wastewater Using Continuous Electrocoagulation Technique: Optimization and Modelling Treatment of Rice Mill Wastewater Using Continuous Electrocoagulation Technique. *Optimization and Modelling* **57**, 761– 768.

KATZUNG, B. G. 2012. Cholinoceptor-Activating & Cholinesterase-Inhibiting Drugs.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *Journal of Environmental Management* **128**, 949–963.

KO<sup>\*</sup>, K.; D. DOLAR, D. A<sup>\*</sup>, AND B. KUNST. (2007). Removal of antibiotics from a model wastewater by RO / NF membranes. *Separation and Purification Technology* **53**, 244–249.

KOBYA, M.; GENGEC, E.; DEMIRBAS, E. (2016). Operating parameters and

costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **101**, 87–100.

KOVALAKOVA, P.; LESLIE CIZMAS, THOMAS J. MCDONALD, BLAHOSLAV MARSALEK, MINGBAO FENG, VIRENDER K. SHARMA. (2020). Chemosphere Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere* **251**, 126351.

KÜMMERER, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management* **90**, 2354–2366.

LE, T. S.; DANG, N. M.; TRAN, D. T. (2021). Performance of coupling electrocoagulation and biofiltration processes for the treatment of leachate from the largest landfill in Hanoi, Vietnam: Impact of operating conditions. *Separation and Purification Technology* **255**, 117677.

LI, C.; YUANFEI MEI, GAOXIANG QI, WEI XU, YUEMING ZHOU, AND YU SHEN. (2020). Degradation characteristics of four major pollutants in chemical pharmaceutical wastewater by Fenton process. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 104564.

LINKE, G. E.; JINGWEN CHEN, WEI XIAOXUAN, SIYU ZHANG, XIANLIANG QIAO, CAI XIYUN, XIE QING. (2010). Aquatic photochemistry of fluoroquinolone antibiotics: kinetics, pathways, and multivariate effects of main water constituents. *Environmental Science and Technology* **44**, 2400–2405.

LIU, X.; YAOYU ZHOU, JIACHAO ZHANG, LIN LUO, YUAN YANG, HONGLI HUANG, HUI PENG, LIN TANG, AND YANG MU. (2018). Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps. *Chemical Engineering Journal* **347**, 379–397.

MAHDIZADEH, H.; MALAKOOTIAN, M. (2019). Optimization of ciprofloxacin removal from aqueous solutions by a novel semi-fluid Fe/charcoal microelectrolysis reactor using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* **123**, 299–308.

MAHESH, S.; KRISHAN KISHOR GARG, VIMAL CHANDRA SRIVASTAVA,

INDRA MANI MISHRA, BASHESHWAR PRASAD, AND INDRA DEO MALL. (2016). Continuous electrocoagulation treatment of pulp and paper mill wastewater: Operating cost and sludge study. *RSC Advances* **6**, 16223–16233.

MAHMAD, M. K. N.; M. A. Z. MOHD REMY ROZAINY, ISMAIL ABUSTAN, AND NORLIA BAHARUN. (2016). Electrocoagulation Process by Using Aluminium and Stainless Steel Electrodes to Treat Total Chromium, Colour and Turbidity. *Procedia Chemistry* **19**, 681–686.

MI, X.; YI LI, XINGMING NING, JINHU JIA, HAITAO WANG, YUGUO XIA, YAN SUN, SIHUI ZHAN. (2019). Electro-Fenton degradation of ciprofloxacin with highly ordered mesoporous MnCo2O4-CF cathode: Enhanced redox capacity and accelerated electron transfer. *Chemical Engineering Journal* **358**, 299–309.

MOLLAH, M. Y. A.; PAUL MORKOVSKY, JEWEL A. G. GOMES, MEHMET KESMEZ, JOSE PARGA, DAVID L. COCKE. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* **114**, 199–210.

MONEER, A. A.; NABILA M. EL-MALLAH, MANAL M. EL-SADAAWY, MOHAMED KHEDAWY, AND MOHAMED S. H. RAMADAN. (2021) Kinetics, thermodynamics, isotherm modeling for removal of reactive Red 35 and disperse yellow 56 dyes using batch bi-polar aluminum electrocoagulation. *Alexandria Engineering Journal* **60**, 4139–4154.

MOREIRA, F. C.; J. SOLER, AMÉLIA FONSECA, ISABEL SARAIVA, RUI A. R. BOAVENTURA, ENRIC BRILLAS, AND VÍTOR J. P. VILAR. (2015). Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. *Water Research* **81**, 375–387.

MOUSEL, D.; DANIEL BASTIAN, JULIAN FIRK, LAURENCE PALMOWSKI, JOHANNES PINNEKAMP. (2021) Removal of pharmaceuticals from wastewater of health care facilities. *Science of the Total Environment* **751**, 141310.

MOUSSA, D. T.; MUFTAH H. EL-NAAS, MUSTAFA NASSER, MOHAMMED J. AL-MARRI. (2017) A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management* **186**, 24–41.

NASRULLAH, M.; LAKHVEER SINGH, ZAHARI MOHAMAD, SITI NORSITA, SANTHANA KRISHNAN, NORUL WAHIDA, A. W. ZULARISAM. (2017). Treatment of palm oil mill effluent by electrocoagulation with presence of hydrogen peroxide as oxidizing agent and polialuminum chloride as coagulant-aid. *Water Resources and Industry* **17**, 7–10.

NEGARESTANI, M.; MAHSA MOTAMEDI, AMIR KASHTIARAY, ALI KHADIR, MIKA SILLANPÄÄ. (2020). Simultaneous removal of acetaminophen and ibuprofen from underground water by an electrocoagulation unit: Operational parameters and kinetics. *Groundwater for Sustainable Development* **11**.

NEMATI SANI, O.; ALI ASGHAR NAVAEI FEZABADY, MOHSEN YAZDANI, MAHMOUD TAGHAVI. (2019) Catalytic ozonation of ciprofloxacin using γ-Al2O3 nanoparticles in synthetic and real wastewaters. *Journal of Water Process Engineering* **32**, 100894.

NIDHEESH, P. V.; JAIMY SCARIA, D. SYAM BABU, AND M. SURESH KUMAR. (2021). An overview on combined electrocoagulation-degradation processes for the effective treatment of water and wastewater. *Chemosphere* **263**, 127907.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination* **299**, 1–15.

NIGRI, E. M.; SANTOS, A. L. A.; ROCHA, S. D. F. (2020). Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering* **37**, 101442.

OUMAR, D.; DROGUI PATRICK, BUELNA GERARDO, DUBÉ RINO, AND BEN SALAH IHSEN. (2016). Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. *Journal of Environmental Management* **181**, 477–483.

PANIKULAM, P. J.; YASRI, N.; ROBERTS, E. P. L. (2018). Electrocoagulation using an oscillating anode for kaolin removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 2785–2793.

PARK, J. A.; BORAM YANG, CHANHYUK PARK, JAE WOO CHOI, CASE M. VAN GENUCHTEN, SANG HYUP LEE. (2017). Oxidation of microcystin-LR by the

104

Fenton process: Kinetics, degradation intermediates, water quality and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal* **309**, 339–348.

ROCA JALIL, M. E.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science* **114**, 69–76.

ROCHA, A. C. DE L.; KLIGERMAN, D. C.; OLIVEIRA, J. L. DA M. (2019). Panorama da pesquisa sobre tratamento e reúso de efluentes da indústria de antibióticos. *Saúde em Debate* **43**, 165–180.

ROMANI, M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E. (2020). Journal of Environmental Chemical Engineering New insights into the improvement of electrocoagulation performance on the basis of a time-integrated performance index: The pivotal role of electrical conductivity. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8**, 103902.

ROMANI, M. Estudo dos fenômenos de ativação dos eletrodos, difusão e migração iônica em meio eletrolítico e sua representação matemática da demanda energética no processo de eletrocoagulação: O papel da condutividade elétrica na remoção de poluentes (2020). Tese de Doutorado em Engenharia Química, Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

SAKTHISHARMILA, P.; PALANISAMY, P. N.; MANIKANDAN, P. (2017). A characteristic study on generation and interactive effect of electrocoagulated floc with Direct Green 1 and Reactive Red 2. *Journal of Molecular Liquids* **231**, 160–167.

SHAHEDI, A.; DARBAN, F. TAGHIPOUR, A. JAMSHIDI-ZANJANI. (2020). A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. *Current Opinion in Electrochemistry* **22**, 154–169.

SONG, P.; ZHAOHUI YANG, GUANGMING ZENG, XIA YANG, HAIYIN XU, LIKE WANG, RUI XU, WEIPING XIONG, AND KITO AHMAD. (2017). Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* **317**, 707–725.

TASCA, A. L.; DAVIDE CLEMATIS, ELEONORA STEFANELLI, PANIZZA, M. P

105

M. (2020). Ciprofloxacin removal: BDD anode coupled with solid polymer electrolyte and ultrasound irradiation. *Journal of Water Process Engineering* **33**, 101074.

TEJEDOR-SANZ, S.; ORTIZ, J. M.; ESTEVE-NÚÑEZ, A. (2017). Merging microbial electrochemical systems with electrocoagulation pretreatment for achieving a complete treatment of brewery wastewater. *Chemical Engineering Journal* **330**, 1068–1074.

WU, L.; ZHANG, C.; XU, B.; ZHANG, L.; YIN, H.; ZHANG, R.; JIANG, X.; WANG, Y.; SU, J.; LIU, G.; KHAN, D. F.; QU, X.; KIM, M.; KIM, Y. T.; CHOI, J.; ODOROKI, N.; WADAYAMA, T.; ZAMANIZADEH, H. R.; SUNDE, S.; POLLET, B. G.; SELAND, F.; NOVALIN, T.; ERIKSSON, B.; PROCH, S.; BEXELL, U.; MOFFATT, C.; WESTLINDER, J.; LAGERGREN, C.; LINDBERGH, G.; LINDSTRÖM, R. W.; ROZMUS-GÓRNIKOWSKA, M.; KUSIŃSKI, J.; CEMPURA, G.; MORGIEL, J. (2022). Controlled contribution of Ni and Cr cations to stainless steel 304 electrode: Effect of electrochemical oxidation on electrocatalytic properties. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* **117**, 140561.

YI, X.; LIN, C.; JIE, E.; ONG, L.; WANG, M.; ZHOU, Z. (2018). Occurrence and distribution of trace levels of antibiotics in surface waters and soils driven by non-point source pollution and anthropogenic pressure. *ECSN*.

YOOSEFIAN, M.; AHMADZADEH, S.; AGHASI, M.; DOLATABADI, M. (2017). Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* **225**, 544–553.

ZAIED, B. K.; RASHID, M.; NASRULLAH, M.; ZULARISAM, A. W.; PANT, D.; SINGH, L. (2020). A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment* **726**, 138095.

ZHANG, D. B.; WU, X. G.; WANG, Y. S.; ZHANG, H. Landfill leachate treatment using the sequencing batch biofilm reactor method integrated with the electro-Fenton process. (2014). *Chemical Papers* **68**, 782–787.

ZHANG, N.; XUE, C.; WANG, K.; FANG., Z. Efficient oxidative degradation of fluconazole by a heterogeneous Fenton process with Cu-V bimetallic catalysts.

(2020). Chemical Engineering Journal 380, 122516.

ZHANG, Q.; DU, R.; TAN, C.; CHEN, P.; YU, G; DENG, S. Efficient degradation of typical pharmaceuticals in water using a novel TiO<sub>2</sub>/ONLH nano-photocatalyst under natural sunlight. (2021). *Journal of Hazardous Materials* **403**, 123582.

ZODI, S.; MERZOUK, B.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. (2013). Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Separation and Purification Technology* **108**, 215–222.