

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA VIANNA KLASSEN

**OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO ELETROLÍTICO USANDO ELÉTRODO DE
ALUMÍNIO PARA REMOÇÃO DE TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO**

MEDIANEIRA

2023

CAMILA VIANNA KLASSEN

**OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO ELETROLÍTICO USANDO ELÉTRODO DE
ALUMÍNIO PARA REMOÇÃO DE TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO**

**Optimization of the electrolytic process using aluminum electrode for
tetracycline removal in aqueous medium**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador(a): Prof. Dr. Ismael Laurindo da Costa
Junior

MEDIANEIRA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

CAMILA VIANNA KLASSEN

**OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO ELETROLÍTICO USANDO ELÉTRODO DE
ALUMÍNIO PARA REMOÇÃO DE TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 04/dezembro/2023

Ismael Laurindo Costa Junior
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Daniel Walker Tondo
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Eduardo Borges Lied
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

MEDIANEIRA

2023

Dedico este trabalho à minha família, em especial a meus pais, pelo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, pelo apoio, pela força nos momentos difíceis, em especial aos meus pais Elisete Maria Klasen e Claudio Aloísio Klasen.

Ao meu orientador, Ismael Laurindo da Costa Junior, por toda a paciência e auxílio e conhecimentos a mim oferecidos durante esse processo.

Aos meus professores, por todos os conhecimentos oferecidos durante a minha graduação.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a minha formação.

Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade.

(Curie, Mary)

RESUMO

Devido ao uso contínuo dos fármacos de diversas classes, os medicamentos tornaram-se compostos persistentes no ambiente. Os antibióticos, quando inseridos nos ecossistemas, contribuem para surgimento de cepas bacterianas resistentes. Diante disso, os antimicrobianos pertencem ao grupo de substâncias consideradas contaminantes emergentes, por serem compostos capazes de serem acumulados nos compartimentos e não possuírem legislação que regule as concentrações de risco nas matrizes ambientais, como efluentes, águas, superficiais e águas subterrâneas. A tetraciclina (TCT) é um antibiótico cuja a estrutura apresenta uma alta estabilidade química, uma característica físico-química comum aos fármacos. Assim, nesta pesquisa buscou-se estudar as condições ótimas de remoção da TCT em meio aquoso por meio da aplicação do processo eletrolítico, utilizando um reator em escala laboratorial operado em bateladas com eletrodos de alumínio. As condições estudadas envolveram as variáveis tensão elétrica, pH e concentração do eletrólito suporte tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), definidas pelo planejamento fatorial completo 2^3 , e em seguida otimizados utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR). Foram verificadas a influência das variáveis independentes sobre o sistema através do modelo estatístico, no qual verificou-se que o fator de maior influência foi a diferença de potencial, sendo que as outras variáveis também apresentaram influências significativas, bem como a combinação binária entre ddp e concentração de eletrólito. Após a otimização, a cinética de remoção da TCT foi avaliada durante 240 min. A melhor condição experimental obtida foi pH=4,6; tensão=1,3 V e $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2 \text{ g L}^{-1}$, com previsão de remoção de 60%. A cinética de remoção se adequou melhor ao comportamento do modelo de segunda ordem, com R^2 de 0,99. De maneira geral, o processo eletrolítico demonstrou ser favorável para a remoção de TCT em meio aquoso.

Palavras-chave: processo eletrolítico; contaminantes emergentes; antibióticos, otimização.

ABSTRACT

Due to the continuous use of drugs from different classes, medications have become persistent compounds in the environment. Antibiotics, when inserted into ecosystems, contribute to the emergence of resistant bacterial strains. Therefore, antimicrobials belong to the group of substances considered emerging contaminants, as they are compounds capable of accumulating in compartments and do not have legislation that regulates risk concentrations in environmental matrices, such as effluents, water, surface water, and groundwater. Tetracycline (TCT) is an antibiotic whose structure presents high chemical stability, a physical-chemical characteristic common to drugs. Thus, in this research, we sought to study the optimal conditions for removing TCT in an aqueous medium by applying the electrolytic process using a laboratory-scale reactor operated in batches with aluminum electrodes. The variables studied involved the voltage, pH, and concentration of the supporting electrolyte ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), defined by the 2^3 complete factorial design, and optimized using the central composite rotational method (DCCR). After optimization, TCT removal kinetics were evaluated for 240 min. The best experimental condition obtained was $\text{pH}=4.6$; $\text{voltage}=1.3\text{ V}$ and $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0.2\text{ g L}^{-1}$, with expected removal of 60%. The removal kinetics followed the behavior of the second-order model, with R^2 of 0.99. In general, the electrolytic process proved to be favorable for the removal of TCT in aqueous media.

Keywords: electrolytic process, emerging contaminants, antibiotics, optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da tetraciclina	20
Figura 2 - Representação Célula eletrolítica	21
Figura 3 - Ilustração processo de eletrocoagulação	23
Figura 4 - Rotas de degradação de poluentes por eletro-oxidação	25
Figura 5 - Mecanismo de eletro-flotação	26
Figura 6 - Reator utilizado nos ensaios eletrolíticos. a) Eletrodo. b) Sistema	28
Figura 7- Espectro da [TCT]=10 mg L ⁻¹ no UV-Vis de 200 a 400nm em pH4 e 7.....	31
Figura 8 - Curvas de calibração na faixa de 1 a 12mg L ⁻¹ para TCT em pHs 5, 7 e 9	31
Figura 9 - Gráficos de contorno superfície de resposta para o percentual de remoção de TCT. (a) [Na ₂ S ₂ O ₃] e pH, (b) tensão e pH e c)[Na ₂ S ₂ O ₃] e tensão.....	33
Figura 10 - Eficiência do processo eletrolítico na remoção de TCT em solução aquosa obtidas nos ensaios do DCCR.....	35
Figura 11 - Diagrama de Pareto para a remoção (%) do fármaco TCT no processo eletrolítico pelo DCCR.....	35
Figura 12 - Relação entre valores previstos e valores observados nos estudos.....	37
Figura 13 - Superfícies de resposta para a remoção (%) do fármaco TCT pelo processo eletrolítico conforme o DCCR. (a) [Na ₂ S ₂ O ₃] e pH, (b) tensão e pH e c)[Na ₂ S ₂ O ₃] e tensão	38
Figura 14 - Perfil da variação de pH em função do tempo. [Na ₂ S ₂ O ₃]=0,2 g L ⁻¹ , tensão=1,3 V, [TCT]=10 mg L ⁻¹	39
Figura 15 - Variação de concentração de TCT em função do tempo. [Na ₂ S ₂ O ₃]=0,2 g L ⁻¹ , tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e [TCT]=10 mg L ⁻¹	40
Figura 16 - Variação da Corrente elétrica em função do tempo. [Na ₂ S ₂ O ₃]=0,2 g L ⁻¹ , tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e [TCT]=10 mg L ⁻¹	41
Figura 17- Porcentagem de remoção de TCT em função do tempo. [Na ₂ S ₂ O ₃]=0,2 g L ⁻¹ , tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e [TCT]=10 mg L ⁻¹	42
Figura 18 - Espectros de absorção da TCT ao longo do tempo de 240 min [Na ₂ S ₂ O ₃]=0,2 g L ⁻¹ , tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e [TCT]=10 mg L ⁻¹	43
Figura 19 - Ajuste dos dados aos modelos experimentais de Primeira e Segunda ordem.	43

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Exemplos de fármacos encontrados no meio ambiente.....	18
Quadro 2 - Principais antibióticos encontrados em matrizes ambientais	19
Quadro 3 - Propriedades físico-químicas da Tetraciclina.....	20
Quadro 4 - Exemplos de processos eletrolíticos aplicado a poluentes	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo 2^3 para o processo eletrolítico	28
Tabela 2 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento composto rotacional 2^3 para o processo eletrolítico	28
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção da TCT em solução aquosa	32
Tabela 4 - Matriz do planejamento DCCR com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção de TCT	34
Tabela 5 - Modelo matemático e coeficientes de determinação (R^2) para remoção de TCT segundo o DCCR	36
Tabela 6 - ANOVA do modelo quadrático para eficiência de remoção do TCT	36
Tabela 7 - Parâmetros de regressão dos modelos cinéticos para o processo eletrolítico de remoção de TCT em meio aquoso	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Contaminantes Emergentes	16
3.2 Fármacos residuais no meio ambiente	16
3.2.1 Antibióticos como contaminantes ambientais.....	18
3.2.2 Tetraciclina	19
3.3 Processos eletrolíticos aplicados como tratamento	21
3.3.1 Eletrocoagulação/ Eletrofloculação	22
3.3.2 Eletro-Oxidação.....	24
3.3.3 Eletroflotação	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Reagentes, Padrões e Soluções	27
4.2 Determinações Analíticas	27
4.3 Otimização das condições experimentais	27
4.4 Cinética de remoção da tetraciclina	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Caracterização da Tetraciclina	31
5.2 Otimização das condições de remoção da TCT	32
5.3 Comportamento das variáveis pH, Concentração, Corrente elétrica, e Porcentagem de remoção no ensaio em condições otimizadas	39
5.4 Cinética de remoção de TCT pelo processo eletrolítico otimizado	42
6 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, com o advento das indústrias e das tecnologias, a população mundial passou a utilizar diversos produtos que surgiram e foram melhorados nas últimas décadas. Dentre esses produtos há uma vasta quantidade de fármacos, como antibióticos, anti-inflamatórios, hormônios, analgésicos, antilipêmicos, quimioterápicos, utilizados para o tratamento de doenças, além de uma vasta gama de produtos de cuidados e higiene pessoal.

O acesso aos produtos da indústria farmacêutica para a população em geral melhorou a qualidade de vida das pessoas, bem como a longevidade. Em contrapartida, com o decorrer dos anos, os compostos orgânicos presentes nos produtos consumidos em larga escala passaram a ser encontrados em concentrações crescentes nos recursos hídricos, como rios, efluentes e em águas subterrâneas. Devido as estruturas dos compostos orgânicos serem de difícil decomposição, estes não são degradados durante o tratamento de efluentes nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) convencionais, passando a agir como um contaminante no meio ambiente.

Os fármacos, no corpo humano podem ser administrados comumente via venosa ou oral, no primeiro caso, o fármaco é introduzido na corrente sanguínea e parcialmente metabolizado, no segundo o medicamento é ingerido e parcialmente absorvido no sistema digestório. Em ambos os casos, os compostos não utilizados pelo corpo são excretados nas fezes e urina, destinados ao esgoto convencional.

Os fármacos fazem parte de uma vasta lista de compostos considerados contaminantes emergentes (CEs), são compostos que apresentam concentrações de ordem igual ou inferior à micrograma por litro, e que, potencialmente podem oferecer riscos à saúde humana, animal e ao meio ambiente.

A preocupação com os riscos oferecidos à saúde humana e ao meio ambiente pela presença de resíduos de caráter contaminante na água fez com que a ciência buscasse desenvolver novos métodos de tratamento não convencionais, buscando uma maior eficiência na remoção de CEs, buscando evitar a bioacumulação e defeitos indesejáveis nos ecossistemas.

Dentre os fármacos, os antibióticos quando acumulados nos ecossistemas podem gerar a resistência bacteriana

Dentro da classe dos antimicrobianos, destaca-se a tetraciclina, um antibiótico encontrado em matrizes ambientais, o que demanda de um monitoramento e a necessidade do desenvolvimento de um método eficiente para a sua degradação.

Buscando reduzir a exposição de matrizes ambientais a esses compostos químicos, houve o desenvolvimento de novos métodos de remoção de contaminantes, como a absorção, processos eletrolíticos, tratamentos envolvendo radiação UV dentre outros.

Os processos eletrolíticos são realizados através de células eletrolíticas compostas por eletrodos ligados à uma fonte de diferença de potencial imersos em solução onde adiciona-se um eletrólito suporte. Durante o processo de eletrólise, a célula induz reações que não ocorrem espontaneamente, realizando a degradação ou a remoção de componentes químicos presentes no meio aquoso.

Deste modo, esta pesquisa buscou estudar o processo de remoção de tetraciclina em água, empregando um sistema eletrolítico com eletrodo de alumínio e o tiosulfato de sódio como eletrólito suporte.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Otimizar o processo eletrolítico em escala laboratorial (sistema em bateladas), empregando eletrodos de alumínio e avaliar o seu potencial para a remoção de tetraciclina em meio aquoso.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar a tetraciclina em meio aquoso, avaliando o efeito do pH sobre o perfil espectroscópico;
- b) Otimizar as condições para a remoção da tetraciclina empregando delineamentos experimentais para as variáveis pH, tensão e concentração de eletrólito suporte;
- c) Estudar a cinética de remoção da tetraciclina no processo eletrolítico testado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminantes Emergentes

Contaminantes emergentes (CEs) são definidos como compostos químicos sintéticos ou naturais que quando presentes no meio ambiente podem oferecer riscos ou efeitos adversos à saúde humana ou ao meio ambiente (GEISSEN *et al.*, 2015).

Dentre os diversos CEs identificados no ambiente, os compostos são classificados de acordo com suas características em mais de 20 classes de substâncias, como os aditivos plásticos, aditivos alimentares como corantes e conservantes, neurotoxinas humanas, surfactantes, produtos de higiene pessoal, fármacos, biocidas e drogas ilícitas (NORMAN, 2022)

Segundo Norman (2022), atualmente são encontrados mais de 700 compostos classificados como CEs em efluentes na Europa, na grande maioria dos casos a concentração desses produtos vêm aumentando gradualmente ao longo do tempo, e só passaram a ser identificadas após o desenvolvimento de novos métodos de análise qualitativa eficientes.

Por não existir organizações internacionais que monitoram esses contaminantes emergentes e os seus efeitos ecotoxicológicos, eles são dispersos no ambiente por diversas fontes, como no esgoto doméstico, esgoto hospitalar e industrial, pela deposição atmosférica, de aterros sanitários onde há a produção de chorume, ou de atividades agrícolas, que são levados para o leito de afluentes com a água da chuva (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Em sua grande maioria, os CEs não apresentam regulamentação perante a legislação considerando os efeitos de ecotoxicidade ou potencial riscos à saúde devido à falta de análises que determinem a presença dos contaminantes e a necessidade de um processo adequado para a remoção dos mesmos quando presentes em recursos hídricos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

3.2 Fármacos residuais no meio ambiente

Com o avanço da indústria farmacêutica no século XX, muitas doenças que até então não eram tratadas passaram a receber intervenção medicamentosa, o que aumentou a qualidade e a longevidade de vida das pessoas. O consumo de medicamentos desde então é crescente, tanto em tratamentos humanos quanto a medicação de animais na agropecuária (SOUZA, 2016).

Os medicamentos, quando utilizados, são inseridos no metabolismo de maneira injetável ou via oral. Pela via injetável o fármaco será disperso diretamente na corrente sanguínea, onde parte dele irá realizar a sua função, e o excesso que não for utilizado pelo organismo será metabolizado pelos rins, fígado e pulmões, sendo então excretados pelas fezes, urina, respiração (SOUZA, 2016). Quando administrado por via oral, é ingerido e absorvido parcialmente no estômago e intestinos e a parte não absorvida pelo metabolismo é excretado para fora do organismo pelas fezes e pela urina (BILA; DEZOTTI, 2003; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

A principal fonte de fármacos nos efluentes são provindos de esgotos de residências in natura ou que passaram por estações de tratamento convencionais, do descarte indevido de medicamentos após expirar o prazo de validade, do esgoto de hospitais e de indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, do esterco de animais que é utilizado como fertilizantes no solo (MELO *et al.*, 2009; BOGER *et al.*, 2015).

A preocupação com a poluição dos recursos hídricos é recente. Os primeiros estudos realizados com o intuito de identificar a presença de fármacos em águas superficiais foram na década de 70, onde foram encontradas concentrações dos antilipêmicos clofibrato e etofibrato em concentrações próximas à $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (GARRISON *et al.*, 1976).

O uso diário de medicamentos pela população fez com que a quantidade de resíduos fármacos nos sistemas de esgoto aumentassem no decorrer das últimas décadas (ALENZI *et al.*, 2021). Atualmente, são encontradas concentrações de mais de 200 espécies de contaminantes classificados como poluentes emergentes em águas superficiais por todo o globo, onde cerca de 70 deles são fármacos da classe terapêutica, como antibióticos, anti-inflamatórios, antilipêmicos, hormônios e analgésicos (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; MELO, 2009). A preocupação com os efeitos dos fármacos na natureza é crescente, vários estudos quanto aos danos agudos gerados foram realizados, entretanto, pouco se sabe sobre os efeitos crônicos desses componentes, além dos possíveis metabolitos formados (PINTO, 2011)

Esses efeitos adversos podem ocorrer em qualquer nível biológico da hierarquia, podendo ser nas células, em órgãos, no organismo, em uma população de seres vivos ou até um ecossistema (BILA; DEZOTTI, 2003). O Quadro 01 apresenta alguns fármacos encontrados em concentrações consideráveis em águas superficiais em alguns países do globo.

Quadro 1 - Exemplos de fármacos encontrados no meio ambiente

Fármaco	Matriz Ambiental	Problemas causados	Referências
Amoxicilina	Água superficial	Resistencia bacteriana	Christian <i>et al.</i> (2003)
Ibuprofeno	Esgoto Bruto /Brasil	Estimulação do crescimento de cianobactérias e inibição do crescimento de plantas aquáticas	Stumpf (2009) Pomatti (2004)
Trimetoprim	Efluente de ETE/Suécia	Resistência bacteriana	Bendz (2005)
Tetraciclina	Água superficial/Itália	Resistência bacteriana	Calamari <i>et al.</i> (2003)
17a-Ethinylestradiol	Águas superficiais Dinamarca	Efeitos endócrinos sobre peixes, répteis e invertebrados	Yong <i>et al.</i> (2002)

Fonte: Autoria própria (2023)

3.2.1 Antibióticos como contaminantes ambientais

O crescimento mundial de consumo de antibióticos em 76 países entre os anos de 2000 e 2015 foi de 65%, um aumento de 21,1 para 35,5 bilhões de doses diárias definidas utilizadas. Esse aumento do consumo está relacionado com o aumento do produto interno bruto per capita, o aumento de renda propiciou o aumento da qualidade de vida e consumo de novos produtos. Outro fator importante é a expansão da indústria farmacêutica, que proporcionou produtos com menores custos (KLEIN *et al.*, 2018).

Os antibióticos quando presentes no meio ambiente apresentam um risco biológico muito grande, suas propriedades de toxicidade seletiva muitas vezes ainda estão ativas. A resistência bacteriana está diretamente ligada ao consumo de antibióticos, expor fungos e bactérias às concentrações desses compostos favorece desenvolvimento de novas cepas bacterianas mais resistentes aos antibióticos (SOUZA, 2016; KLEIN *et al.*, 2018).

O Quadro 2 apresenta alguns estudos já realizados envolvendo a presença de antibióticos em compartimentos ambientais.

Quadro 2 - Principais antibióticos encontrados em matrizes ambientais

Antibiótico	Matriz ambiental	concentração	Referências
Amoxicilina	Esgoto bruto	0,05 mg L ⁻¹	Christian <i>et al.</i> (2003)
Tetraciclina	Águas superficiais	110ng L ⁻¹	Melo <i>et al.</i> (2007)
Trimetoprim	Águas superficiais	710ng L ⁻¹	Boxal (2004)
Ofloxacina	Esgoto hospitalar	0,4µg L ⁻¹	Johansson; Tysklind (2001)
Norfloxacina	Águas superficiais	0,06µg L ⁻¹	Andreozzi; Raffaele; Nicklas (2002)
Lincomicina	Águas superficiais	32,6ng L ⁻¹	Zuccato <i>et al.</i> (2006)
Claritromicina	Águas superficiais	18,1ng L ⁻¹	Zuccato <i>et al.</i> (2006)
Azitromicina	Águas subterrâneas (Espanha)	16,1 ng L ⁻¹	López-Serna <i>et al.</i> (2012)
Ciprofloxacina	Águas subterrâneas (Espanha)	12,3ng L ⁻¹	López-Serna <i>et al.</i> (2012)

Fonte: Autoria própria (2023)

3.2.2 Tetraciclina

A tetraciclina (TCT) é um antibiótico que foi descoberto na década de 50, pertence a primeira geração da família das tetraciclinas, a característica principal da estrutura desses compostos são os quatro anéis, sendo um deles aromático, no qual está presente na função fenol (Figura 01), sua atividade antimicrobiana abrange o espectro de bactérias gram-positivas, gram-negativas, bactérias aeróbicas e anaeróbicas, bem como alguns protozoários. Dentre os espectros, a tetraciclina demonstra ser mais eficiente no combate a bactérias gram-positivas. No espectro gram-negativo, a tetraciclina apresenta uso limitado, devido ao surgimento de novas cepas mais resistentes ao antibiótico (KLEIN, 1995; JARA, 2006).

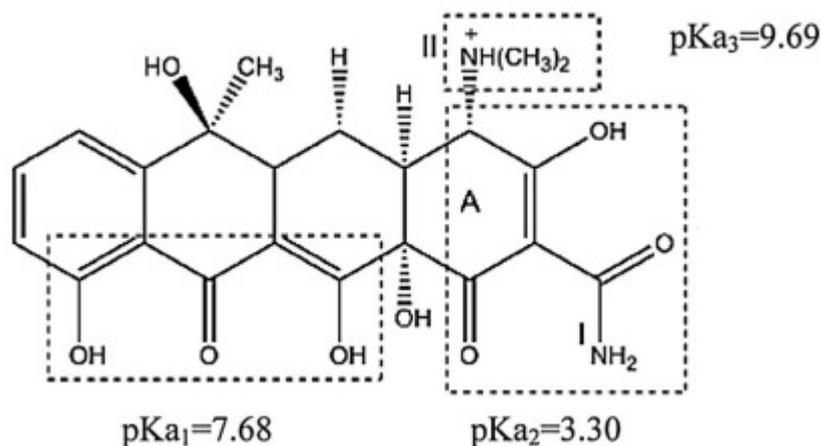
O mecanismo de ação das tetraciclinas no organismo é semelhante ao mecanismo dos aminoglicosídeos, que inibem a síntese proteica por uma ligação ribossomo 30S, bloqueando o RNA mensageiro (PUBCHEM, 2022).

No corpo humano, a biodisponibilidade do fármaco varia de acordo com o método do uso do medicamento, sendo o mais proveitoso via intravenosa, com 100% de absorção intramuscular com absorção inferior à 40%, ou via oral que apresenta absorção de aproximadamente 80% em adultos quando consumida em jejum, sendo que alguns alimentos e o leite reduzem a absorção gastrointestinal em 50% ou mais.

As vias de eliminação no corpo humano são o fígado e a bile, onde o fármaco é concentrado e excretados pelas fezes e urina em sua forma biologicamente ativa.

A Figura 1 apresenta a estrutura química da tetraciclina, a qual apresenta em sua estrutura as funções orgânicas amida, amina, álcool, cetona, enol e fenol, além apresentar carbonos quirais. O Quadro 3 apresenta as características físico-químicas na tetraciclina, onde verifica-se que a estrutura apresenta várias constantes ácidas, devido aos agrupamentos orgânicos presentes na estrutura.

Figura 1 - Estrutura química da tetraciclina



Fonte: Ouaiassa (2014)

A estrutura da tetraciclina pode sofrer variações, como protonação ou ainda apresentar sua forma zwitteriônica, de acordo com as variações de pH (OUISSA, 2014). Os valores de pKas observados no Quadro 3 são relacionados à estrutura de acordo com seus grupos funcionais.

Quadro 3 - Propriedades físico-químicas da Tetraciclina

Parâmetro	Valor	Referência
Fórmula Molecular	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	Indice (2023)
Peso Molecular (g mol^{-1})	444,4	PubChem(2023)
Solubilidade em água 25°C(mg L^{-1})	231	PubChem(2023)
pK _{a1}	7,68	PubChem(2023)
pK _{a2}	3,3	PubChem(2023)
pK _{a3}	9,69	Ouaiassa(2014)
pK _{ow}	-1,37	PubChem(2014)
Ponto de fusão (°C)	172-174	Indice(2023)
Ponto de ebulição (°C)	790,6	Indice(2023)
Excreção por via renal (%)	70	Indice (2023)

Fonte: Autoria própria (2023)

3.3 Processos eletrolíticos aplicados como tratamento

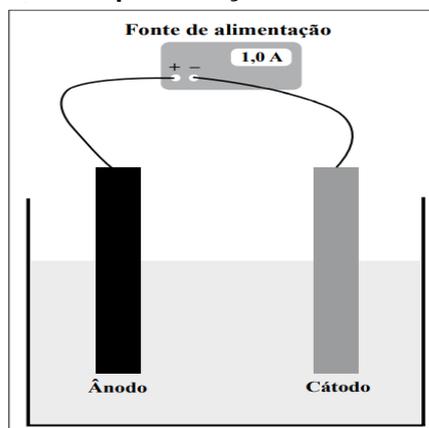
A acumulação de fármacos como a TCT na natureza passou a se tornar um problema, fato esse decorrente da ineficiência dos métodos de tratamento de efluentes convencionais para a grande maioria das estruturas de fármacos e outros CEs. A grande maioria dos poluentes emergentes não são removidos nas unidades de tratamento de esgoto convencionais, as estruturas desses compostos normalmente são complexas, portanto, esses compostos podem ser encontrados em concentrações consideradas altas excedendo $1\mu\text{g L}^{-1}$ em águas residuais após o tratamento convencional, podendo encontrar dosagens até mesmo em água potável utilizada para consumo (BIJLSMA *et al.*, 2021).

Uma das possibilidades de tratamento é o emprego de processos eletrolíticos, baseados em eletrólise nos quais ocorrem as reações físico-químicas de oxidação e redução, onde a solução estudada não oxida ou reduz de maneira espontânea, e quando aplicado uma diferença de potencial por um gerador, gera uma corrente elétrica que induz uma reação de oxirredução não espontânea (MOLLAH *et al.*, 2004).

Zhang *et al* (2021) destaca que os processos eletrolíticos são tecnologias altamente eficientes e de fácil operação e com potencial de combinação com outras formas de tratamentos de contaminantes.

A Figura 2 apresenta uma célula de eletrólise é formada por ânodos e cátodos de material metálico, onde o material das hastes varia de acordo com o processo eletrolítico utilizado, onde os eletrodos estão ligados a um gerador que produz uma tensão elétrica, e um eletrólito dissolvido na solução estudada (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Figura 2 - Representação Célula eletrolítica



Fonte: Nascimento *et al.* (2021)

A eficiência dos processos eletrolíticos está relacionada com variáveis, como o material utilizado nos ânodos das células eletrolíticas e com o eletrólito presente na solução e sua concentração. Dentre esses processos, os mais utilizados mundialmente para a remoção de poluentes emergentes são a eletrocoagulação, eletroflotação, eletro-oxidação e eletrodeposição (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

O Quadro 4 apresenta algumas das aplicações de processos eletrolíticos destinados a remoção de contaminantes orgânicos.

Quadro 4 - Exemplos de processos eletrolíticos aplicado a poluentes

Poluente	Matriz ambiental	Tipos de processos	Eficiência	Referências
Sulfametoxazol	Água residuária sintética	Eletro-oxidação	28%	Santos (2021)
Doxycycline hyclate	Água residuária	Eletrocoagulação	96,4%	Baran <i>et al.</i> (2017)
Sulfathiazol	Água residuária	Eletrocoagulação	3,3%	Baran <i>et al.</i> (2017)
Ciprofloxacina	Água residuária	Eletrocoagulação	99%	Yoosefian <i>et al.</i> (2016)
Cefixima	Solução aquosa	Eletrocoagulação	90,1%	Mostafaloo; Yari; Mohammadi (2019)
Ibuprofeno	Água subterrânea	eletrocoagulação	78%	Negarestani <i>et al.</i> (2020)
acetoaminofeno	Água subterrânea	eletrocoagulação	48%	Negarestani <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Autoria própria (2023)

3.3.1 Eletrocoagulação/ Eletrofloculação

O processo de eletrocoagulação consiste na flotação, coagulação e oxidação de poluentes orgânicos não particulados, sendo um processo eficiente, de simples operação, curto tempo de reação e baixa formação de lodo residual, e subprodutos nocivos, demonstrando boa remoção de componentes orgânicos como fármacos e corantes e componentes inorgânicos (MÓDENES *et al.*, 2017; AHMADZADEH *et al.*, 2017). Para Grecco, Souza e Zanoni (2021, p. 410) “a eletrofloculação consiste em um método eletroquímico para o tratamento de água que associa dois fenômenos eletroquímicos: a eletrocoagulação e a eletroflotação”.

Durante a eletrocoagulação ocorrem reações envolvendo o eletrodo de alumínio, o qual forma cátions positivos do metal e libera elétrons na solução (Eq. 01). Decorrente das reações que ocorrem no eletrodo, há a formação de íons hidroxila, produzidos a partir de moléculas de água, formando gás hidrogênio (Eq. 02) Os íons

hidroxila posteriormente reagem com os íons formados a partir da reação do eletrodo de alumínio) (RAHMAN *et al.*, 2023)

De acordo com Mechelhoff, Kelsall e Graham (2013) as equações químicas a seguir representam a formação de produtos da eletrólise do alumínio.

a) Reação de oxidação do alumínio:



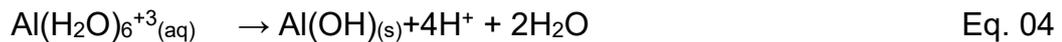
b) Reação de produção de íons hidroxila:



c) Reação de solvatação do Cátion:



d) Reação de formação de agentes coagulantes:

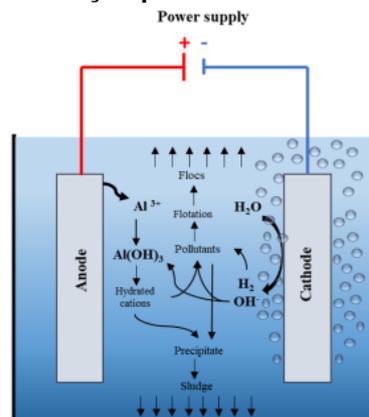


e) Reações secundárias:



A Figura 3 representa o processo de eletrocoagulação, o sistema é composto por um gerador ligado à duas placas metálicas que funcionam com ânodo e cátodo da solução, o metal utilizado neste reator é o alumínio, demonstrando o processo desestabilização da solução pela formação de cátions metálicos e hidroxilas, formando precipitados (lodo) e a coágulos pequenos, que são flotados.

Figura 3 - Ilustração processo de eletrocoagulação



Fonte: Almukdad, Hawari e Hafiz (2021)

No processo de eletrocoagulação, bem como outros processos eletrolíticos, um dos fatores que influenciam na eficiência da remoção dos poluentes é a distância entre os eletrodos, devido ao campo eletrostático gerado na solução ser dependente deste (KYSAS; MATIS, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2021). É necessário a análise da distância ideal entre as placas de eletrodos, onde uma distância mínima entre elas diminui a eficiência por haver demasiadas colisões entre as moléculas de hidróxidos formadas, com o aumento da distância entre as placas até a distância ideal, a eficiência é crescente (GARCIA-SEGURA, 2017).

3.3.2 Eletro-Oxidação

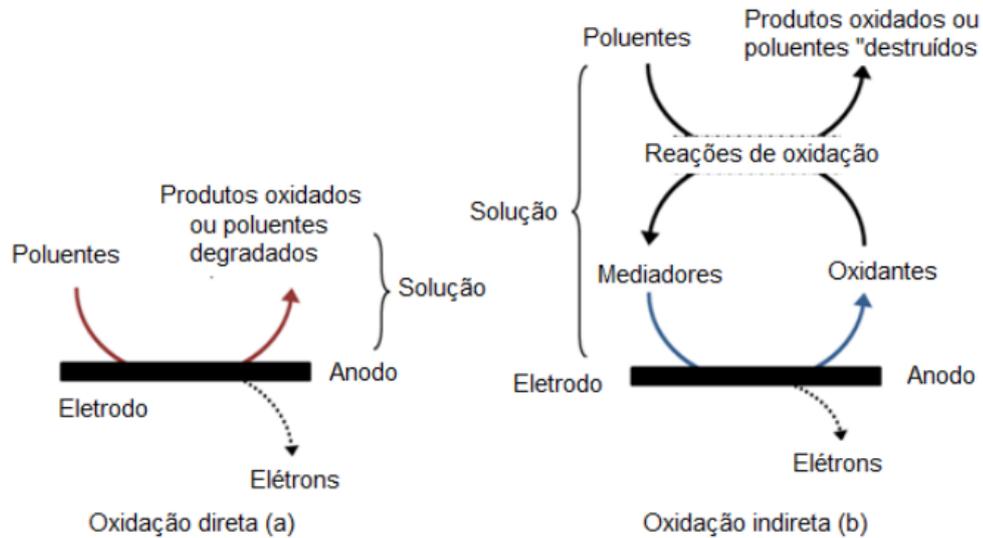
O processo de eletro-oxidação ocorre por uma reação redox induzida, onde o cátodo sofre redução e oxidações no ânodo, o interesse desse processo é oxidar os compostos orgânicos e fazer com que o metal pesado sofra uma redução (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Durante a oxidação anódica ocorre a transferência de carga diretamente na superfície do eletrodo, onde há a troca de elétrons entre os eletrodos e o poluente, indiretamente através da geração de espécies oxidantes no reator (NASCIMENTO, 2021)

No processo de oxidação dos compostos orgânicos ocorre diversas reações químicas em etapas, rompendo as cadeias dos poluentes, formando subprodutos de cadeias menores, que podem sofrer oxidação nas etapas seguintes, onde os subprodutos são degradados, formando dióxido de carbono, água, amônia, etc. (FENG *et al.*, 2013; MOLLAH *et al.* 2004). A Figura 4 apresenta o mecanismo de degradação de poluentes por eletro-oxidação.

Devido à formação de íons hidroxila, que promovem a formação de espécies oxidativas, bem como a reatividade do grupo interferem no processo de eletro-oxidação, fazendo com o que o fenômeno se limite a ocorrer em uma fina camada na superfície do eletrodo (MASCIA *et al.*, 2006).

Figura 4 - Rotas de degradação de poluentes por eletro-oxidação



Fonte: Adaptado de Pelinson (2013)

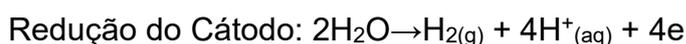
Há controvérsias quanto a influência na eficiência da eletro-oxidação, alguns estudos realizados indicam que ao inserir eletrólitos de caráter oxidante o processo de eletro-oxidação aumenta, entretanto, os radicais hidróxido ainda são os principais responsáveis pela oxidação dos poluentes (FENG *et al.*, 2013; NASCIMENTO, 2021).

3.3.3 Eletroflotação

A flotação consiste em um processo de separação de compostos por gravidade, onde há a formação de espuma, denominada flotado. O processo favorece a remoção de íons ou partículas hidrofóbicas, por meio da passagem de bolhas de gás pela solução (KYSAS; MATIS, 2016)

O processo de eletroflotação é uma alternativa eficiente para o desenvolvimento da flotação, onde as bolhas de gás são formadas por meio da eletrólise do meio aquoso (KYSAS; MATIS, 2016). O método é caracterizado pela formação de gás hidrogênio (H_2) que são liberados do cátodo (Equação 06), e interagem com os contaminantes, favorecendo a formação de um lodo flotado na solução (CERQUEIRA, 2011; SHADI *et al.*, 2021).

No ânodo há a formação de gás oxigênio (O_2) de acordo com a Equação 07.



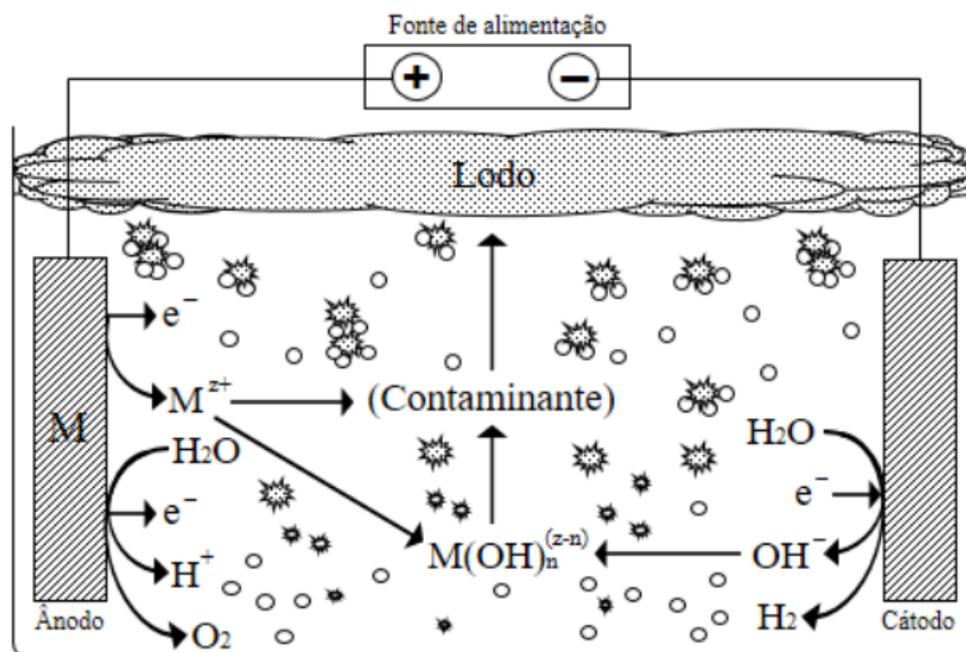
Eq. 06

Oxidação do Ânodo: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^{-}_{(aq)}$

Eq. 07

Após a formação de bolhas de gás, as bolhas são desprendidas da superfície dos eletrodos, acabam carregando os micropoluentes para a superfície do reator, formando uma espuma, denominada lodo. A Figura 5 apresenta o mecanismo de flotação em uma célula eletrolítica (BRACHER *et al.*, 2018).

Figura 5 - Mecanismo de eletroflotação



Fonte: Bracher *et al.*, (2018)

A corrente aplicada pela fonte também pode ser alternada, formando ondas com cristas mais elevadas tornando-se polarizada, a exposição de micropoluentes por um determinado período pode tanto aumentar a porcentagem de degradação, como diminuir (CERQUEIRA, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes, Padrões e Soluções

O fármaco tetraciclina (TCT) foi adquirido na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich ®), com pureza de $\leq 98,0\%$. Foram preparadas soluções estoques na concentração de 1000 mg L^{-1} , avolumadas em água ultrapura e conservadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ sob refrigeração, protegidas da luz.

No ensaio eletrolítico foi usado tiosulfato de sódio P.A. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Didática®) e os ajustes de pH ácido sulfúrico P.A (H_2SO_4 , NEON®) e hidróxido de sódio (NaOH, NEON®).

4.2 Determinações Analíticas

A determinação da concentração da TCT ocorreu em espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura de feixe simples (PerkinElmer™ LAMBDA XLS) e espectrofotômetro de feixe duplo (Thermo Scientific, Evolution 260 BIO), no intervalo de 200 a 400 nm com resolução de 2 nm. Foram usadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A calibração da TCT empregou triplicatas de soluções com concentração de 0, 5, 1, 2, 4, 8 e 12 mg L^{-1} em pH 5, 7 e 9 avolumadas em água. Os valores de pH serão determinados pelo método eletrométrico utilizando um pHmetro de bancada marca Hanna.

4.3 Otimização das condições experimentais

Foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, constituído por um béquer de 1000 mL, colocado sobre um agitador magnético (Fisatom®). Um tripé será utilizado para fixar os eletrodos dentro do béquer. Os eletrodos foram confeccionados em alumínio, de largura 5 cm, comprimento de 10 cm e espessura de 0,3 mm. Utilizou-se uma fonte de tensão AFR-DC Regulated Power Supply, modelo FA3005T, conectada aos eletrodos inseridos no béquer (Figura 6).

Figura 6 - Reator utilizado nos ensaios eletrolíticos. a) Eletrodo. b) Sistema



Fonte: Autoria própria (2023)

Com o propósito de verificar a influência das variáveis independentes pH, Tensão Elétrica e concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o processo eletrolítico, utilizou-se de delineamentos experimentais (DoE). Inicialmente, se elaborou-se um planejamento fatorial 2^3 com 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 01). A concentração do fármaco TCT foi de 10 mg L^{-1} e o tempo de exposição em 30 min. A resposta utilizada foi a porcentagem de remoção da TCT, calculada com base na concentração remanescente após o tempo de cada ensaio.

Tabela 1 – Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo 2^3 para o processo eletrolítico

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes		
	-1	0	+1
pH	5	7	9
Tensão (V)	1	4	7
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (g L^{-1})	0,1	0,4	0,7

Fonte: Autoria própria (2023)

Para otimizar as condições com a resposta obtidas no planejamento fatorial inicial, realizou-se os deslocamentos necessário nas faixas das variáveis independentes e utilizou-se de um delineamento composto central rotacional (DCCR) constituído de um fatorial 2^3 com dois níveis (-1 e +1), com 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais (-1,68 e +1,68), totalizando 17 ensaios (Tabela 2).

Tabela 2 - Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento composto rotacional 2^3 para o processo eletrolítico

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	2,48	3,5	5	6,5	7,52
Tensão (V)	0,48	1,5	3,0	4,5	5,52
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (g L^{-1})	0,082	0,15	0,25	0,35	0,418

Fonte: Autoria própria (2023)

O *software Statistica*, versão 8.0 (StatSoft™, USA), foi utilizado para determinação dos efeitos das variáveis independentes pela metodologia de superfície de resposta. A resposta utilizada na análise estatística será a porcentagem de remoção de TCT e seu ajuste ao modelo quadrático por meio da ANOVA de regressão com nível de confiança de 95%.

4.4 Cinética de remoção da tetraciclina

O estudo cinético foi realizado a partir das condições otimizadas em relação as variáveis tensão, pH e concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ para o processo eletrolítico. A concentração inicial da TCT utilizada foi de 10 mg L^{-1} e o experimento foi conduzido durante 240min com aferição da concentração no analito em intervalos regulares (0, 1, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, e 240 min). Nos mesmos tempos foram monitorados o pH e a corrente elétrica.

Os modelos ordem zero, primeira ordem e segunda ordem foram ajustados para avaliar o decaimento da concentração ao longo do tempo de experimento, assim como para determinação do tempo de meia-vida da TCT.

A determinação da relação entre a taxa de remoção dos fármacos e suas respectivas concentrações (ordem da reação) é uma importante etapa no estudo da cinética das reações químicas. A ordem da reação é entendida como a dependência da velocidade da reação com a concentração. Onde C_0 é a concentração inicial do reagente, e C_t concentração do reagente decorrido um tempo t de reação (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).

Se dC/dT satisfazer à Equação 08, n será a ordem da reação.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad \text{Eq. 08}$$

Quando $n = 0$ (reação de ordem zero), $n = 1$ (reação de primeira ordem) e $n = 2$ (reação de segunda ordem), a Equação 08 levará, respectivamente, às Equações 09, 10 e 11.

$$C = C_0 - k_0 \cdot t \quad \text{Eq. 09}$$

$$C = C_0. e^{-k_1.t} \quad \text{Eq. 10}$$

$$C = \frac{C_0}{1+C_0.k_2.t} \quad \text{Eq.11}$$

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de remoção foram ajustados aos modelos (Equações 09, 10 e 10) empregando o *software OriginPro 8.0*. Para determinação do tempo de meia vida foram utilizadas as Equações 12, 13 e 14 (PETRUCCI, 2007).

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2K_0} \quad \text{Eq. 12}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad \text{Eq. 13}$$

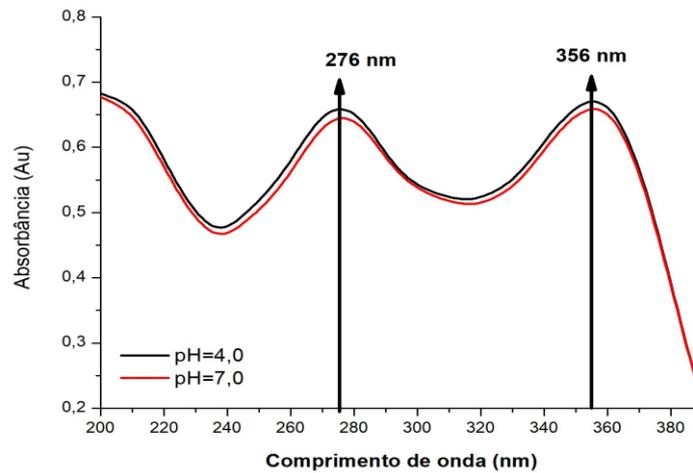
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 C_0} \quad \text{Eq. 14}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Tetraciclina

A tetraciclina (TCT) apresenta duas bandas máximas de absorção características no comprimento de onda de 276 nm e 356 nm, como mostra a Figura 7. A degradação da TCT foi monitorada pelo comprimento de 276 nm.

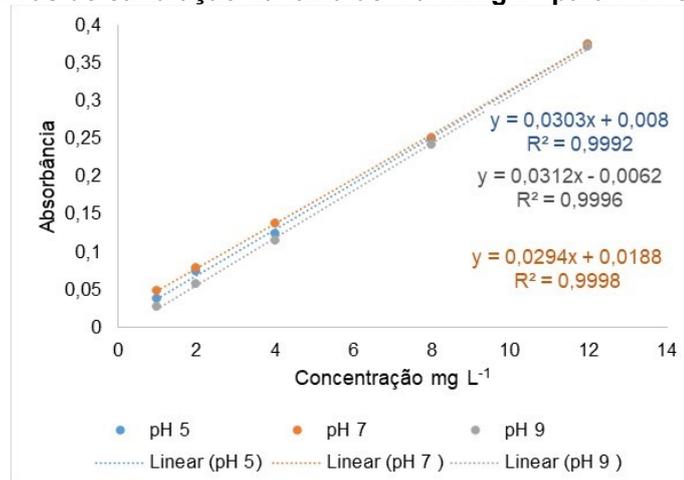
Figura 7- Espectro da [TCT]=10 mg L⁻¹ no UV-Vis de 200 a 400nm em pH4 e 7



Fonte: Autoria própria (2023)

A Figura 8 apresenta a relação entre concentração de TCT e absorbância, no intervalo entre 1 e 12 mg L⁻¹, obtendo as equações da reta para a quantificação nos pHs 5, 7 e 9.

Figura 8 - Curvas de calibração na faixa de 1 a 12mg L⁻¹ para TCT em pHs 5, 7 e 9



Fonte: Autoria própria (2023)

Considerando os valores de R^2 , todas as curvas foram consideradas adequadas para a determinação das concentrações de TCT.

5.2 Otimização das condições de remoção da TCT

A otimização foi realizada utilizando o planejamento experimental, assim como a análise das superfícies de resposta, durante os ensaios investigou-se o processo de remoção da TCT e como as variáveis pH, Tensão e concentração do eletrólito $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ influenciaram no percentual final de remoção.

A Tabela 3 apresenta a matriz experimental para o planejamento inicial (2^3), apontando os níveis para os fatores pH, tensão e concentração do eletrólito $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, bem como os percentuais de remoção da TCT no decorrer dos 11 ensaios realizados.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção da TCT em solução aquosa

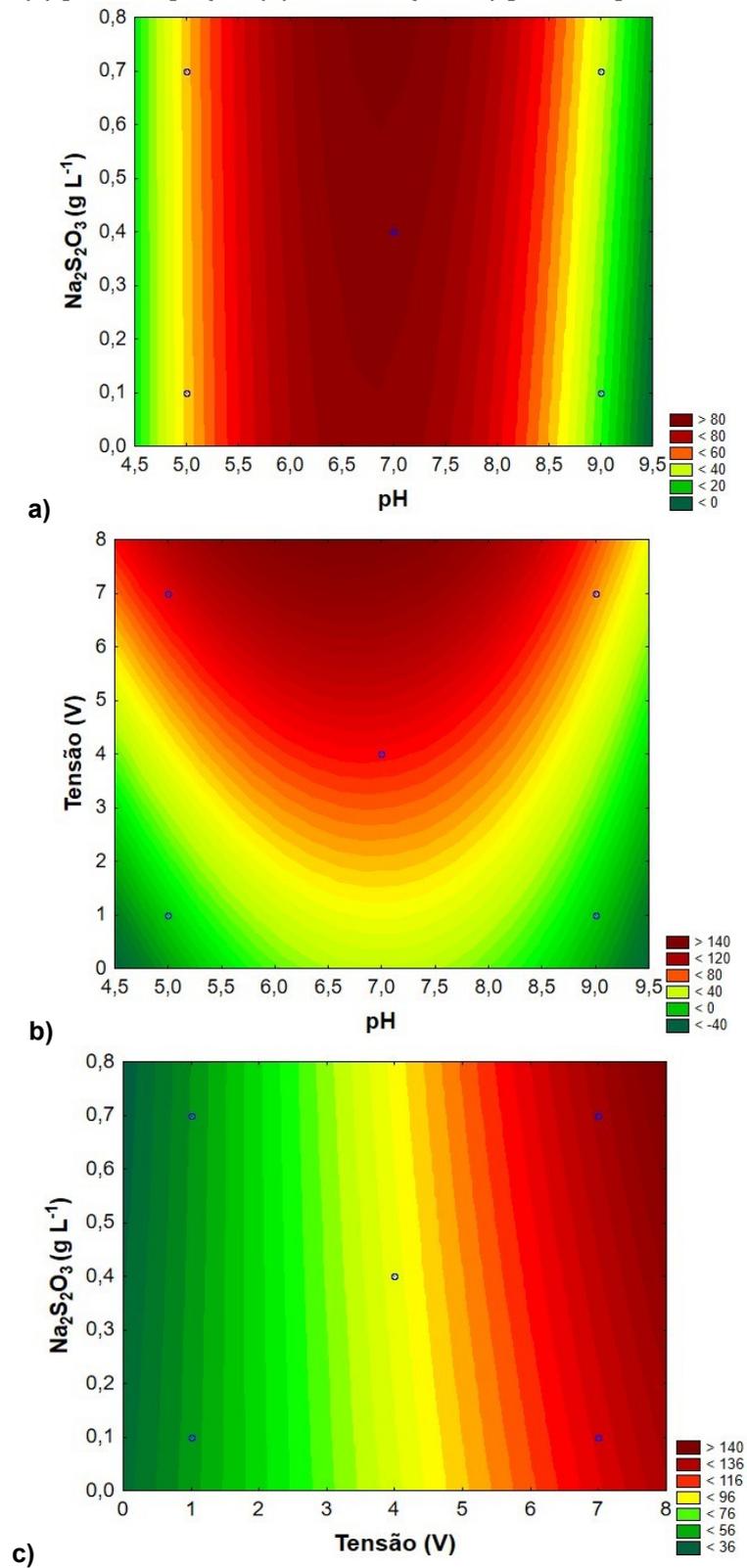
Ensaio	Fatores Codificado (Real)			Variável resposta
	pH	Tensão (V)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ (g L^{-1})	Remoção (%)
1	-1 (5)	-1 (1)	-1 (0,1)	3,45%
2	+1(9)	-1 (1)	-1 (0,1)	0,00%
3	-1 (5)	+1 (7)	-1 (0,1)	94,74%
4	+1(9)	+1 (7)	-1 (0,1)	59,15%
5	-1 (5)	-1 (1)	+1 (0,7)	0,00%
6	+1(9)	-1 (1)	+1 (0,7)	0,00%
7	-1 (5)	+1 (7)	+1 (0,7)	100,00%
8	+1(9)	+1 (7)	+1 (0,7)	78,24%
9	0 (7)	0 (4)	0 (0,4)	87,42%
10	0 (7)	0 (4)	0 (0,4)	88,39%
11	0 (7)	0 (4)	0 (0,4)	94,70%

Fonte: Autoria própria (2023)

Verificou-se que por meio da variável resposta que o pH é o principal fator que influenciou no processo de remoção, sendo o meio ácido o mais favorável para o processo eletrolítico desenvolvido.

A Figura 9 apresenta os gráficos contorno, relacionando as variáveis do sistema, em (a) associou-se à concentração de eletrólito e o pH, onde é possível observar que a região mais favorável para a remoção da TCT é crescente com o aumento da concentração do eletrólito e pH entre 6,5 e 7,0.

Figura 9 - Gráficos de contorno superfície de resposta para o percentual de remoção de TCT. (a) $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ e pH, (b) tensão e pH e c) $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ e tensão



Fonte: Autoria própria (2023)

Em (b) a relação entre os fatores tensão e pH aponta que a região de melhor degradação para o analito ocorre em pH entre 6,5 e 7,0 e tensão superior a 6 V.

Quando relacionados os fatores concentração do sal e tensão, a melhor faixa de remoção ocorre em elevadas concentrações do sal e tensão elevada.

A fim de otimizar as condições experimentais iniciais, verificou-se a necessidade de um deslocamento para a o DCCR. Foram propostas as faixas de 0,2 a 0,6 g L⁻¹ do eletrólito (Na₂S₂O₃), 5 a 7 para o pH e 2 a 5 V para a tensão. A matriz experimental para o delineamento composto central rotacional (DCCR) é apresentada na Tabela 4, indicando os fatores tensão, pH e [Na₂S₂O₃].

Tabela 4 - Matriz do planejamento DCCR com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção de TCT

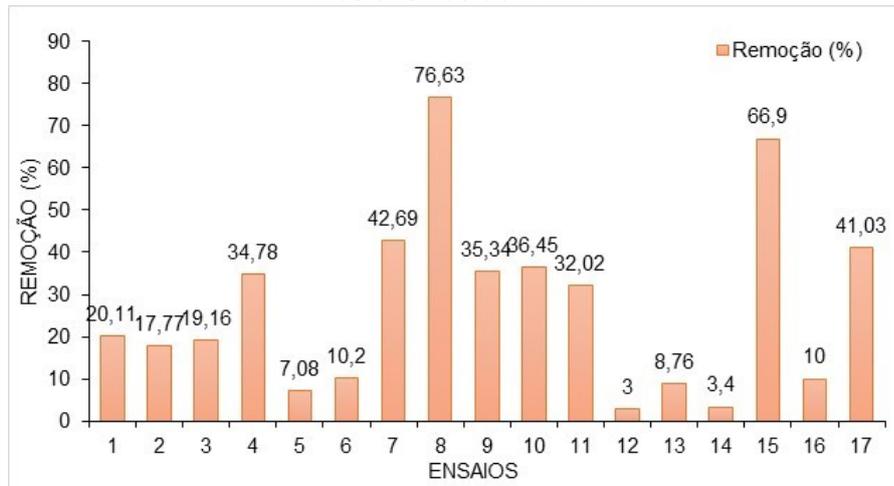
Ensaio	Fatores Codificado (Real)			Variável resposta
	pH	Tensão (V)	[Na ₂ S ₂ O ₃] (g L ⁻¹)	Remoção (%)
1	-1 (3,5)	-1 (1,5)	-1 (0,15)	20,11%
2	+1(6,5))	-1 (1,5)	-1 (0,15)	17,79%
3	-1 (3,5)	+1 (4,5)	-1 (0,15)	19,16%
4	+1(6,5)	+1 (4,5)	-1 (0,15)	34,78%
5	-1 (3,5)	-1 (1,5)	+1 (0,35)	7,08%
6	+1(6,5)	-1 (1,5)	+1 (0,35)	10,80%
7	-1 (3,5)	+1 (4,5)	+1 (0,35)	42,69%
8	+1(6,5)	+1 (4,5)	+1 (0,35)	76,63%
9	,0 (5)	0 (3)	0 (0,25)	35,44%
10	0 (5)	0 (3)	0 (0,25)	36,45%
11	0 (5)	0 (3)	0 (0,25)	20,11%
12	-1,68(2,48)	0 (3)	0 (0,25)	3,00%
13	+1,68(7,52)	0 (3)	0 (0,25)	8,76%
14	0 (5)	-1,68(0,48)	0 (0,25)	3,40%
15	0 (5)	+1,68(5,52)	0 (0,25)	66,90%
16	0 (5)	0 (3)	-1,68(0,082)	10,00%
17	0 (5)	0 (3)	+1,68(0,418)	41,43%

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 4, verificou-se que as maiores remoções de TCT ocorreram em pH entre 5 e 6,5, tensão de 4,5 a 5,5 V e [Na₂S₂O₃] de 0,25 a 0,35 g L⁻¹. A Figura 10 apresenta o percentual de remoção da TCT pelo processo eletrolítico empregado, com base nos ensaios delineados pelo DCCR da Tabela 4.

Ao analisar o gráfico, observa-se que o melhor percentual de remoção ocorreu nos ensaios 8 (76,63%), que corresponde ao pH 6,5, tensão 4,5 V e [Na₂S₂O₃] de 0,35g L⁻¹. A partir desses ensaios foi realizada a ANOVA de regressão ao modelo quadrático para obtenção das superfícies de resposta e os valores dos efeitos estimados de cada variável independente representados no Gráfico de Pareto(Figura 11).

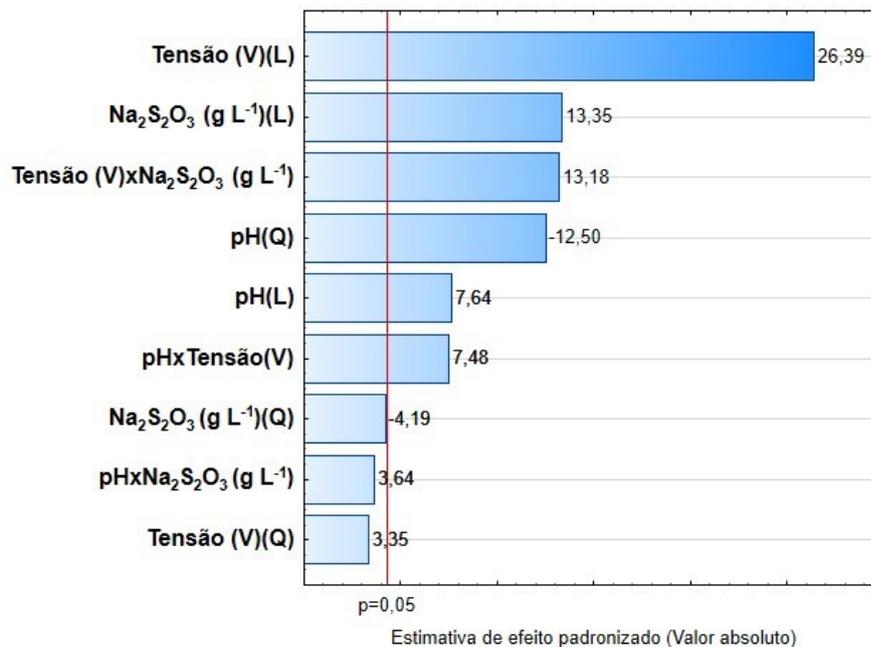
Figura 10 - Eficiência do processo eletrolítico na remoção de TCT em solução aquosa obtidas nos ensaios do DCCR



Fonte: Autoria própria (2023)

Observa-se na Figura 11 que todas as variáveis independentes, assim como a interação entre variáveis influenciam no percentual de remoção de TCT no processo eletrolítico. O valor positivo de Tensão e $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ indicam que a eficiência da remoção tende a aumentar com o aumento destas variáveis. Quanto ao pH quadrático tem-se que a eficiência da remoção aumenta com a diminuição do pH do meio.

Figura 11 - Diagrama de Pareto para a remoção (%) do fármaco TCT no processo eletrolítico pelo DCCR



Fonte: Autoria própria (2023)

Quanto aos efeitos das combinações binárias, a combinação entre tensão e concentração de eletrólito foi a que apresentou maior influência na eficiência no processo de remoção. A combinação pH e tensão também apresentou relação com a eficiência de remoção do analito.

Na análise dos parâmetros lineares do modelo, pode-se verificar que o principal fator que influencia o processo de remoção para a TCT em meio aquoso é a tensão, por apresentar o valor de 26,39 positivo. Além da tensão, a concentração de analito também demonstrou influenciar no processo de remoção da TCT. Isso pode ser explicado pelo fato do aumento da concentração do eletrólito e da tensão promoverem aumento da condutância da solução, o que acaba por resultar em processos de remoção mais eficientes (LU *et al.*, 2021).

A Tabela 05 apresenta o modelo quadrático para a remoção da TCT no processo eletrolítico. A equação foi obtida a partir da ANOVA de regressão dos dados experimentais.

Tabela 5 - Modelo matemático e coeficientes de determinação (R²) para remoção de TCT segundo o DCCR

Modelo	R ² (%)
$\% = 34,0 \pm (1,3) + 9,5 \pm (1,2) * \text{pH} - 17,2 \pm (1,3) * \text{pH}^2 + 33,0 \pm (1,2) * \text{Tensão} + 16,7 \pm (1,2) * [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] + 12,2 \pm (1,6) * \text{pH} * \text{Tensão} + 21,5 \pm (1,6) * \text{Tensão} * [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$	92

Fonte: Autoria própria (2023)

O processo de remoção de TCT pelo processo eletrolítico pode ser considerada satisfatória uma vez que apresenta valor de R² de 92%, o que indica que este se ajusta ao comportamento das variáveis tensão, pH e concentração de eletrólito.

A Tabela 6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para o modelo obtido a partir do DCCR.

Tabela 6 - ANOVA do modelo quadrático para eficiência de remoção do TCT

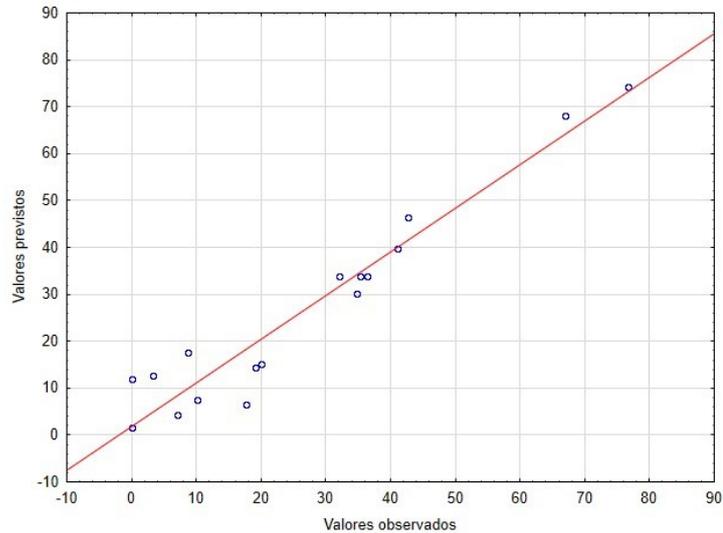
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{cal} (95%)	F _{tab} (95%)	F _{cal} /F _{tab}
Regressão (modelo)	7399,2	9	822,1	10,2	4,8	2,1
Resíduos	561,8	7	80,3	-	-	-
Falta de Ajuste	551,2	5	110,2	20,8	39,3	0,5
Erro Puro	10,6	2	5,3	-	-	-
Total	7961,0	16				

Fonte: Autoria própria (2023)

A razão entre F_{cal}= 10,2 pelo F_{tab}= 4,8 apresentou valor de 2,1, como mostra a Tabela 7. Considerando que este valor é superior a 1, a nível de significância de 95%

a regressão quadrática foi satisfatória para expressar o processo eletrolítico de remoção da TCT em meio aquoso. A Figura 12 apresenta a relação entre o a faixa de remoção proposta pelo modelo matemático e os valores reais obtidos durante os ensaios.

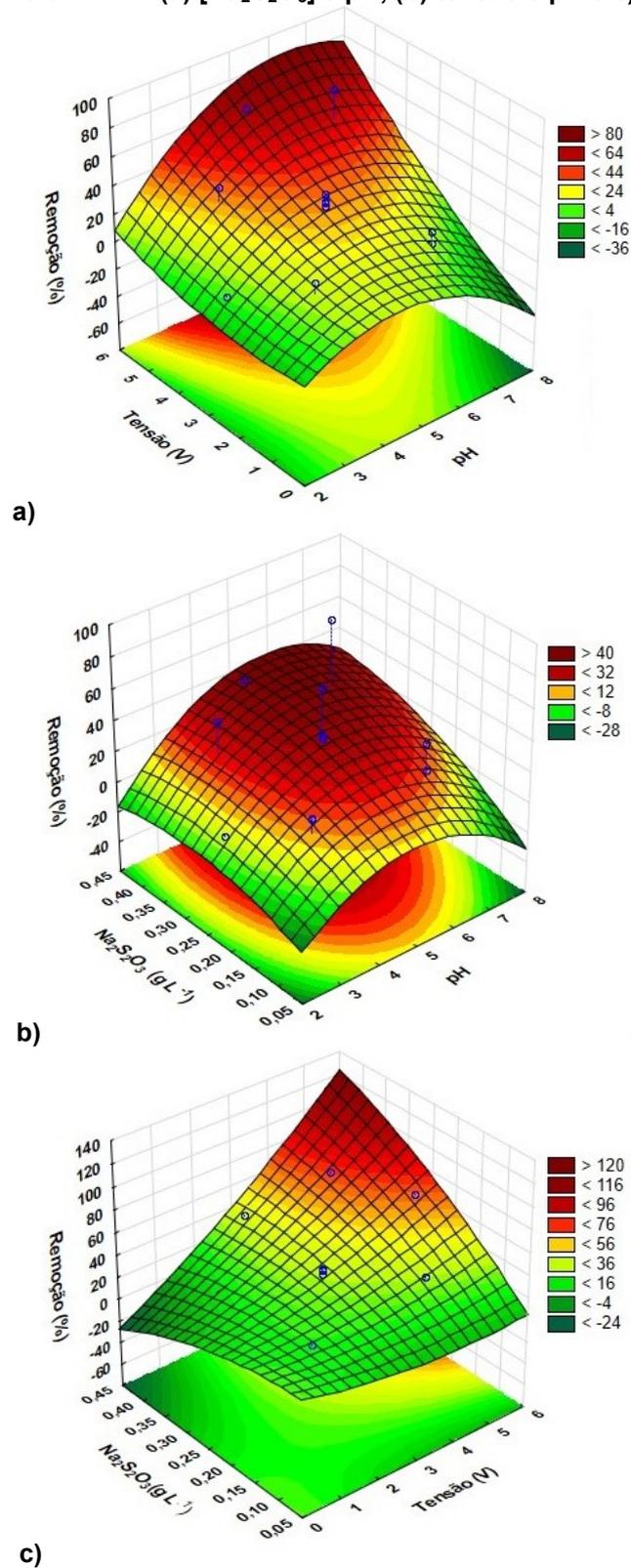
Figura 12 - Relação entre valores previstos e valores observados nos estudos



Fonte: Autoria própria (2023)

Considerando a distribuição a distribuição dos pontos em torno da reta normal e as distâncias, pode-se inferir que esses dados corroboram com o ajuste indicado na ANOVA e pelo valor de R^2 . A Figura 13 apresenta as superfícies de respostas para a remoção de TCT pelo processo eletrolítico empregado de acordo com o modelo quadrático obtido.

Figura 13 - Superfícies de resposta para a remoção (%) do fármaco TCT pelo processo eletrolítico conforme o DCCR. (a) $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ e pH, (b) tensão e pH e c) $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ e tensão



Na Figura 13 observa-se que a eficiência de remoção da tetraciclina alcançou medias entre 40% e 60% previstos pelo modelo. As regiões em vermelho indicam os

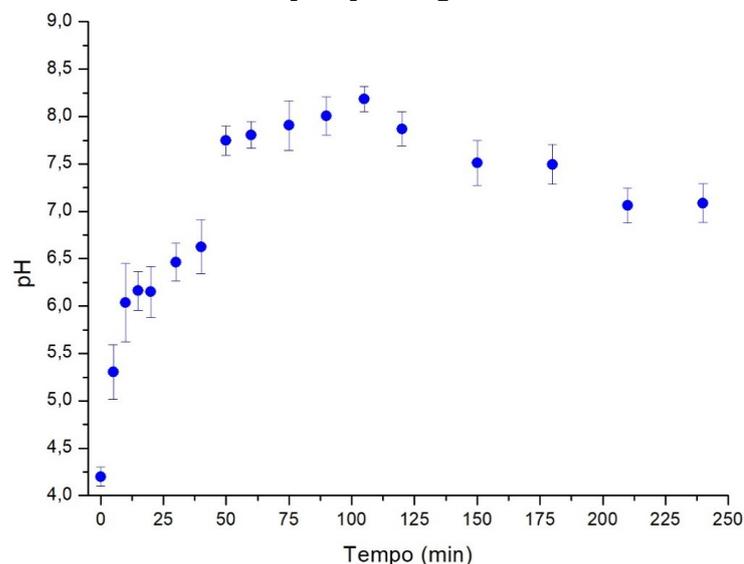
pontos onde o processo eletrolítico atinge as melhores eficiências de remoção segundo o modelo proposto.

Diante disso, a partir da inspeção dos pontos de máximo das superfícies da Figura 13 foram tomadas as condições ótimas para o estudo cinético de remoção da TCT.

5.3 Comportamento das variáveis pH, Concentração, Corrente elétrica, e Porcentagem de remoção no ensaio em condições otimizadas

Para estudar a cinética de remoção da TCT, foram utilizadas as condições otimizadas com pH inicial de 4,6, tensão 1,3 V e $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ de $0,2 \text{ g L}^{-1}$, de acordo com o DCCR. O monitoramento ocorreu nos tempos de reator 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210 e 240 min. Na Figura 14 é apresentado o comportamento do pH no sistema reacional ao longo do tempo.

Figura 14 - Perfil da variação de pH em função do tempo. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2 \text{ g L}^{-1}$, tensão=1,3 V, $[\text{TCT}]=10 \text{ mg L}^{-1}$



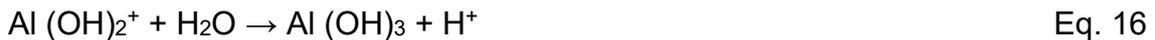
Fonte: Autoria própria (2023)

Observa-se na figura 14 que o pH de modo rápido de 4,6 a 7,8 no início do processo de eletrólise (0 a 50min) e a partir desse instante apresenta poucas oscilações em torno de valores na faixa de 7 a 8. Entre os tempos de 220 e 240 min há indícios de estabilização em torno de 7,2.

Mouedhen *et al.* (2008), em estudos avaliando o comportamento de eletrodos de alumínio, verificou que em soluções ligeiramente ácidas, com pH entre 3 e 4,7, o pH aumenta durante a eletrólise, fato por ele e por outros autores associados as reações do hidrogênio do cátodo, denotados na Equação 15 (MOUEDHEN *et al.*, 2008).

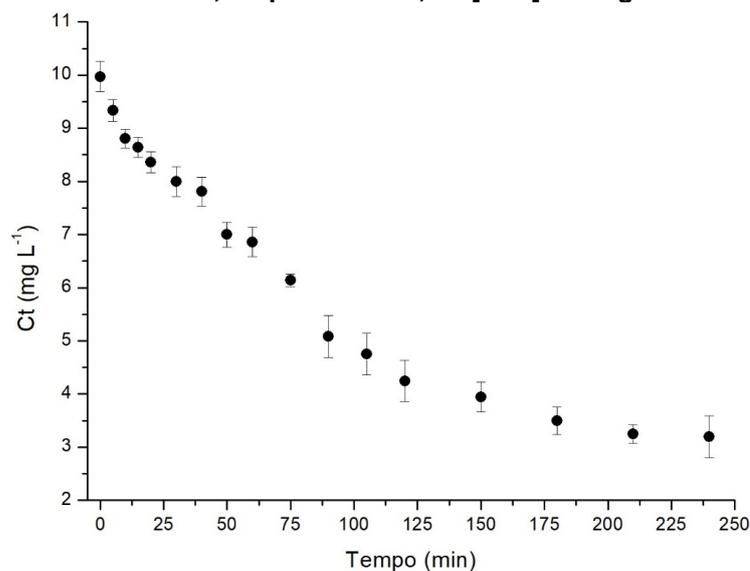


O autor ainda destaca a característica que descreve a queda do pH ao final do ensaio, que está associada a formação de hidróxido de alumínio na sua forma amorfa, liberando íons H^+ na solução demonstrada na Equação 16, bem como outras semirreações, acidificando o meio (MOUEDHEN *et al.*, 2008).



A Figura 15 aponta a variação da concentração de TCT na solução em função do tempo. Pode-se verificar que a partir de 200 min é sugerido o equilíbrio nas reações envolvidas na remoção da TCT, fato este inferido pela redução da variação e tendência constate no gráfico.

Figura 15 - Variação de concentração de TCT em função do tempo. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2 \text{ g L}^{-1}$, tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e $[\text{TCT}]=10 \text{ mg L}^{-1}$

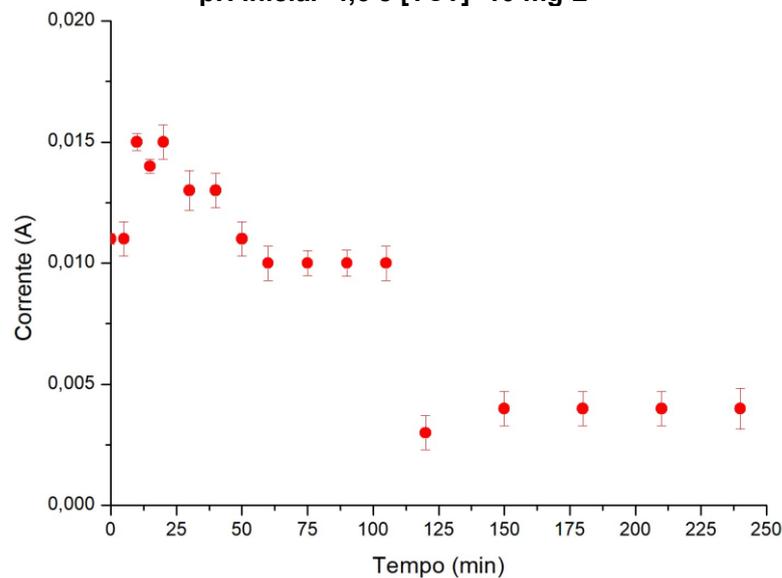


Fonte: Autoria própria (2023)

Ouassa *et al.* (2014), realizaram experimentos de remoção de TCT por processo eletrolítico com concentrações inicial de 50 mg L^{-1} em diversas condições de pH e corrente. Para o ensaio de $\text{pH}=4$ com KCl como eletrólito suporte os autores reportaram que a solução passa a ter concentração constante do analito entre 6 min. Esta variação possivelmente se deve a maior concentração eletrólito suporte usado e as tensões que foram superiores as utilizadas nesse estudo.

A Figura 16 apresenta a corrente elétrica na solução em função do tempo.

Figura 16 - Variação da Corrente elétrica em função do tempo. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2 \text{ g L}^{-1}$, tensão= $1,3 \text{ V}$ pH inicial= $4,6$ e $[\text{TCT}]=10 \text{ mg L}^{-1}$

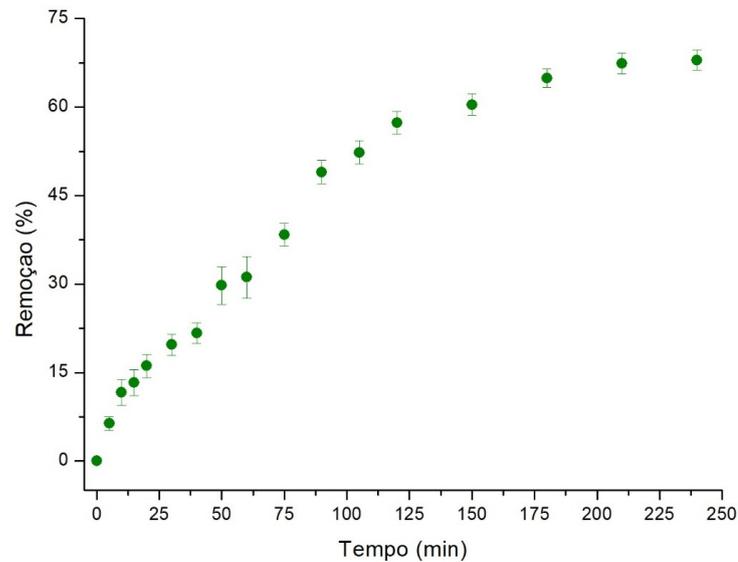


Fonte: Autoria própria (2023)

Pode-se observar na Figura 16 que com o decorrer do tempo a corrente elétrica diminui, bem como, se associarmos essa variável com a redução da concentração da TCT na Figura 15, verifica-se que a remoção do fármaco passa a ocorrer de forma mais lenta com a diminuição da corrente elétrica.

A corrente elétrica que percorre o sistema é influenciada pelo equilíbrio cinético da reação, tendo em vista que a quantidade de íons varia durante o processo (OAISSA, 2014). O percentual de remoção dos analitos têm uma dependência significativa da variação da corrente elétrica nos processos eletrolíticos (LU *et al.*, 2021). A Figura 17 apresenta o comportamento da porcentagem de remoção da TCT em função do tempo.

Figura 17- Porcentagem de remoção de TCT em função do tempo. $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2 \text{ g L}^{-1}$, tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e $[\text{TCT}]=10 \text{ mg L}^{-1}$



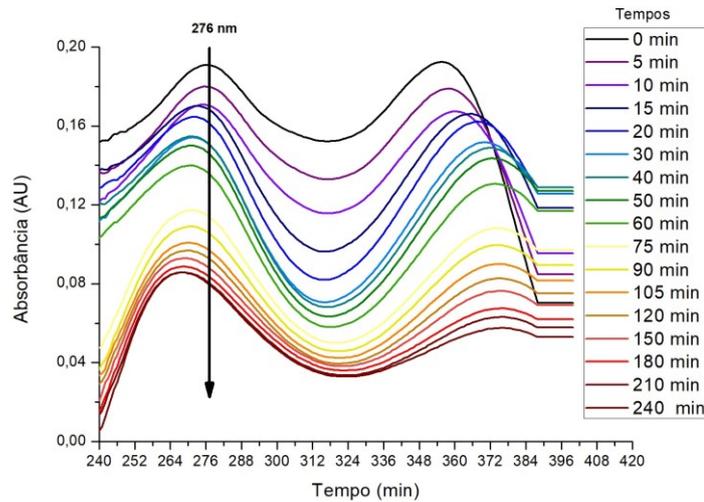
Fonte: Autoria própria (2023)

O perfil de remoção é inverso ao da Figura 15 observa-se aumento gradativo de 0 a 100 min com aproximadamente 50% de remoção e, posteriormente um comportamento que tende a estabilidade entre 100 e 240 min da ordem de 60 a 65%. Este comportamento é coerente com a previsão de remoção de 60% indicada pelo modelo estatístico otimizado para o processo. Além disso, esse valor é semelhante aos valores encontrados por Kumari e Kumar (2022), que constataram em seus experimentos uma melhor faixa de remoção de TCT em baixas concentrações de analito no meio aquoso.

5.4 Cinética de remoção de TCT pelo processo eletrolítico otimizado

Na Figura 18 observam-se os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (240 a 400 nm) para a TCT ao longo de 240 min, no qual é possível verificar a diminuição na intensidade da banda em 276 nm, confirmando sua remoção.

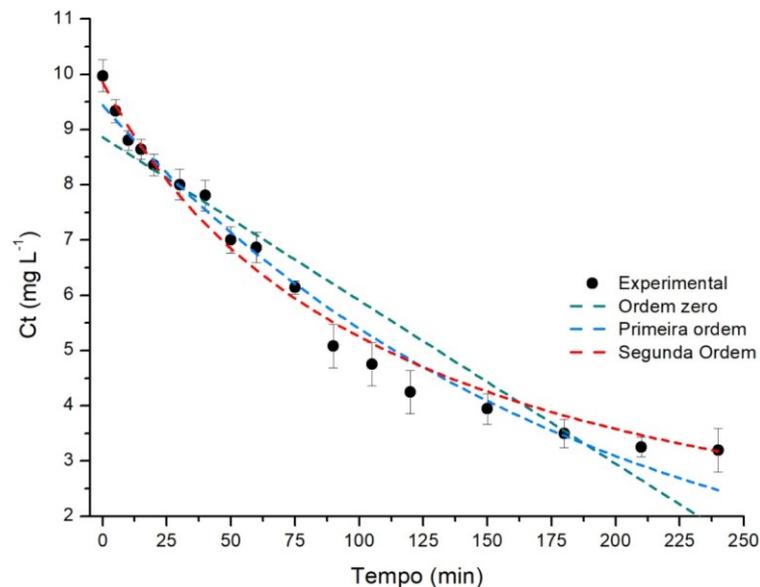
Figura 18 - Espectros de absorção da TCT ao longo do tempo de 240 min $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2 \text{ g L}^{-1}$, tensão=1,3 V pH inicial=4,6 e $[\text{TCT}]=10 \text{ mg L}^{-1}$



Fonte: Autoria própria (2023)

Os dados obtidos para a concentração da TCT ao longo do experimento cinético foram avaliados em termos de modelos de remoção. Na Figura 19 são apresentados os dados experimentais e os ajustes aos mesmos pelos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem.

Figura 19 - Ajuste dos dados aos modelos experimentais de Primeira e Segunda ordem



Fonte: Autoria própria (2023)

A inspeção visual da Figura 19 sugere que os três modelos são coerentes com o comportamento da concentração, que decresce ao longo dos 240 min de

ensaio. Os dados das regressões não lineares e os coeficientes de determinação (R^2) para cada modelos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros de regressão dos modelos cinéticos para o processo eletrolítico de remoção de TCT em meio aquoso

Modelo	Parâmetros	valores
Ordem zero	C_0 (mg L ⁻¹)	8,86±0,20
	K_0 (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	2,95x10 ⁻² ±2,05x10 ⁻³
	R^2	0,93
	$t_{1/2}$ (min)	148
Primeira ordem	C_0 (mg L ⁻¹)	9,44±0,11
	K_1 (min ⁻¹)	5,58x10 ⁻³ ±2,11x10 ⁻⁴
	R^2	0,98
	$t_{1/2}$ (min)	116
Segunda ordem	C_0 (mg L ⁻¹)	9,85±0,14
	K_2 (L. mg ⁻¹ min ⁻¹)	8,89x10 ⁻⁴ ±3,85x10 ⁻⁵
	R^2	0,99
	$t_{1/2}$ (min)	114

Fonte: Aatoria própria (2023)

Por meio dos valores de R^2 verifica-se que o modelo de segunda ordem foi o que melhor descreveu a cinética de remoção da TCT no processo eletrolítica realizado ($R^2=0,99$). Ouaiassa *et al.* (2013) encontrou valores semelhantes em seus estudos de remoção de tetraciclina de em meio aquoso por eletrocoagulação, onde o modelo de segunda ordem descreve de maneira satisfatória a eficiência da remoção

A constante cinética K_2 foi de 8,89x10⁻⁴ L mg⁻¹ min⁻¹ e com isso, o tempo de meia vida para a TCT no sistema eletrolítico foi de 114 min.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que o processo eletrolítico proposto para a remoção da tetraciclina em meio aquoso foi eficiente. O uso dos planejamentos experimentais permitiu definir as melhores condições de operação para o sistema dentro das faixas aplicadas para pH, tensão e concentração do eletrólito suporte.

No processo eletrolítico avaliado, em 240 min foi obtida remoção na faixa de 60 a 65% de TCT da solução aquosa, condizendo com o valor previsto pelo modelo estatístico de 60%. A condição ideal para o processo quanto as variáveis empregadas foram de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0,2\text{g L}^{-1}$, tensão de 1,3 V e pH= 4,6.

A cinética de remoção da TCT foi mais bem descrita pelo modelo de segunda ordem, tendo um valor de R^2 de 0,99.

De maneira geral, o processo eletrolítico investigado apresentou resultados positivos para o contaminante alvo. Para estudos futuros sugere-se a determinação de perda de massa do eletrodo, bem como a utilização de cromatografia líquida associada a espectrometria de massas, a fim de determinar os subprodutos do processo eletrolítico e analisar a toxicidade destes.

REFERÊNCIAS

- AHMADZADEH, S.; ASADIPOUR, A.; POURNAMDARI, M.; BEHNAM, B.; RAHIMI, H. R.; DOLATABADI, M. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode; optimization and modelling through response surface methodology. **Process Safety and Environment Protection**, v. 109, n. p. 538-547, 2017.
- ALENZI, A.; HUNTERA, C.; SPENCER J.; ROBERTS J.; CRAFT J.; PAHL O.; ESCUDERO A. Pharmaceuticals effect and removal, at environmentally relevant concentrations, from sewage sludge during anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v.319, 124102, 2021.
- ALMUKDAD, A.; HAWARI, A.H.; HAFIZ, M. An Enhanced Electrocoagulation Process for the Removal of Fe and Mn from Municipal Wastewater Using Dielectrophoresis (DEP). **Water**, v. 13, n. 485, p. 1-19, 2021.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p. 1319-1330, 2003.
- BARAN, W.; ADAMEK, E.; JAJKO, M.; SOBCZAK, A. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. **Chemosphere**, v.194, p. 381-389, 2017.
- BIJLSMA, L.; PITARCH, E.; FONSECA, E.; IBUMNEZ M.; BOTERO, A. M. R.; CLAROS, J.; PASTOR, L.; HERNANDEZ, F. Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, n. 4, e. 105548, 2021.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.
- BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. *Ciência e Natura*, **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM** v. 37 n. 4, p. 725-739, 2015.
- BRACHER, G. H.; GLUSCZAK, A. G.; LOVATO, E. S.; DE MAMAN, R.; CARISSIMI, E. Análise do desempenho de um sistema eletrolítico de tratamento de esgoto doméstico. **Scientia cum indústria**, v. 6, n. 3, p. 12-16, 2018.
- CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo**. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CHRISTIAN, T.; SCHNEIDER, R. J.; FÄRBER, H. A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M.T.; GOLDBACH, H. E. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. **Acta Hydrochimica et hydrobiologica**, v. 31, n. 1, p. 36-44, 2003.

FENG, L.; HULLEBUSCH, E. D. V.; RODRIGO, M. A.; ESPOCITO, G. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944-964, 2013.

GRECCO, L. H. A.; SOUZA, B. C. A.; ZANONI, M. V. B. Eletrocoagulação/eletrofloculação para tratamento de águas residuárias: eletrodos não convencionais e acoplamento de técnicas. **Química Nova**, v. 45, n. 4, p. 410-423, 2022.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; MELO, J. V.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation process: A general review about the fundamentals, emerging applications, and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In Keith, C. H. (Eds) **Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water**. Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, USA, 1976. p. 517–556.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. V. D.; ZEE, S. E. A.T. M. V.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **Science Direct**, v. 3, p. 57-65, 2015.

INDICE. Tetracycline. 2023. Disponível em: <https://www.indice.eu/pt/medicamentos/DCI/tetraciclina/informacao-cientifica>. Acesso em 08 dez 2023.

JARA, M. Tetraciclinas: un modelo de resistência antimicrobiana. **Avances en Ciencias Veterinarias**. v. 22, n. 1, p. 49-55, 2007.

JOHANSSON, M.; TYSKLIND, M. The occurrence, transport and effects of antibiotics in the environment. Final report. **SNV-Swedish Environmental Protection Agency**, 2001.

KLEIN, E. Y.; VAN BOECKEL, T. P.; MARTINEZ, E. M.; PANT, S.; GANDRA, S.; LEVIN, S. A.; GOOSSENS, H.; LAXMINARAYAN, R. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 115, n. 15, p. E3463-E3470, 2018.

KLEIN, N. C.; CUNHA, A. B. Tetracyclines. **Antimicrobial therapy**, v.79, n. 4, p. 789-801, 1995.

KUMARI, S.; KUMAR, R. N. How effective aerated continuous electrocoagulation can be for tetracycline removal from river water using aluminum electrodes? **Chemosphere**, v. 305, 135476, 2022.

KYSAS, G. Z.; MATIS, K. A. Electroflotation process: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 657-664, 2016.

LÓPEZ-SERNA, R.; JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ D. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. **Environmental Pollution** v.174, p. 305-315, 2013.

LU, J.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; SI, G.; ZHANG, P.; LI, B.; XU, R.; GAO, X. Efficient removal of tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 289, 125729, 2021.

MALAKOOTIAN, M.; AHMADIAN, M. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by electro-activated persulfate oxidation using aluminum electrodes. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 3, p. 587–596, 2019.

MASCIA, M.; VACCA, A.; PALMAS, S.; POLCARO, A. M. Kinetics of the electrochemical oxidation of organic compounds at BDD anodes: modelling of surface reactions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 71-76, 2006.

MECHELHOFF, M.; KELSALL, G. H.; GRAHAM, N. J. D. Electrochemical behavior of aluminum in electrocoagulation processes. **Chemical Engineering Science**, v. 95, p. 301-312, 2013.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; YASSUE, P. H.; PORTO, T. M.; THEODORO P. S. Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22 n.3, p. 571-578, 2017.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMESM J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v.40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MOSTAFALOO, R.; YARI, A. R.; MOHAMMADI, M.J. Optimization of the electrocoagulation process on the effectiveness of removal of cefixime antibiotic from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 144, p. 138–144, 2019.

MOUEDHEN, G.; FEKI, M.; WERY, M. P.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum

electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 124-135, 2008.

NASCIMENTO, R. F.; RIBEIRO, J. P.; NETO, E. F. A.; OLIVEIRA, A. G.; ROMERO, F. B. **Processos eletrolíticos**; fundamentos e aplicações em matrizes ambientais, Fortaleza, 2021.

National Center for Biotechnology Information. "PubChem Compound Summary for CID 54675776, Tetracycline" PubChem, 2023. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetracycline>. Acesso em: 12 de nov. 2023.

NEGARESTANI, M.; MOTAMEDI, M.; KASHTIARAY, A.; KHADIR, A.; SILLAMPAA, M. Simultaneous removal of acetaminophen and ibuprofen from underground water by an electrocoagulation unit: Operational parameters and kinetics. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 11, 100474, 2020.

NORMAN Substance Database – NORMAN SusDat. 2022. Disponível em: <https://www.norman-network.com/nds/susdat/>. Acesso em: 15 de maio de 2022.

OUAISSA, Y. A.; CHABANI, M.; AMRANE, A.; BENSMAILI, A. Removal of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 177-184, 2014.

PELINSON, N. de S. **Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada**. 2013. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2015.

PINTO, E. A. **Impacte Ambiental dos Medicamentos**. 2011. Trabalho de Conclusão de curso (mestrado em ciências farmacêuticas) – Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2011.

RAHMAN, N. A.; JOL, J. C.; LINUS, A. A.; MING, C. K.; ARIF, P.; BAHARUDDIN, N.; BORHAN, W. W. S. W.; JALAL, N. S. A.; SAMSUL, S. N. A.; MUTALIP, N. A.; JITAI, A. A.; HAMID, D. F. A. A. Treatment of tropical peat water in Sarawak peatlands nature reserve by utilizing batch electrocoagulation system. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 4, p. 100043, 2023.

SANTOS, R. B. de S. dos. **Remoção do fármaco sulfametoxazol por eletrooxidação**. 2021 Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021

SHADI, A. M. H.; KAMARUDDIN, M. A.; NIZA, N. M.; EMMANUEL, M. I.; ISMAIL, N.; HOSSAIN, S. effective removal of organic and inorganic pollutants from stabilized sanitary landfill leachate using a combined Fe₂O₃ nanoparticles/electroflotation. **Journal of Water Process Engineering**, v.40, p.101988, 2021.

SOMMER, C.; BIBBY, B. M. The influence of veterinary medicines on the decomposition of dung organic matter in soil. **European Journal of Soil Biology**, v.38, n. 2, p. 155-159, 2001.

SOUZA, A. R. C. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação**. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.

YOOSEFIAN, M.; AHMADZADEH, S.; AGHASI, M.; DOLATABADI, M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. **Journal of molecular Liquids**, v.225, p. 544-553, 2016.

ZHANG, J.; ZHOU, Y.; YAO, B.; YANG, J.; ZHI, D. Current progress in electrochemical anodic oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, e. 126313, 2021.

ZUCCATO, E.; FANELLI, R.; CASTIGLIONE, S.; BAGNATI, R. Pharmaceuticals in the Environment in Italy: Causes, Occurrence, Effects and Control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, p. 15-21, 2006.