



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**JULIENE TOMÉ OLIVEIRA**

**ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E  
FOTÓLISE COM AERAÇÃO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM EFLUENTES DE  
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)**

**FORTALEZA**

**2024**

JULIENE TOMÉ OLIVEIRA

ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E  
FOTÓLISE COM AERAÇÃO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM EFLUENTES DE  
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título Doutora em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O47e Oliveira, Juliene Tomé.  
Estudo comparativo dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração na remoção de fármacos em efluentes de estação de tratamento de esgoto (ETE) / Juliene Tomé Oliveira. – 2024.  
172 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2024.  
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
1. Planejamento Experimental. 2. Superfície de Resposta. 3. Tratamento Eletrolítico. 4. DFT. I. Título.  
CDD 540
-

JULIENE TOMÉ OLIVEIRA

ESTUDO COMPARATIVO DOS PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO E  
FOTÓLISE COM AERAÇÃO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM EFLUENTES DE  
ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título Doutora em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 31/01/2024

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profª. Dra. Gisele Simone Lopes  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profª. Dra. Carla Bastos Vidal  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Prof. Dr. Othon Souto Campos  
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)

Dedico este trabalho aos meus pais, Aíres e Carlos Alberto, a minha irmã Juliane e ao meu namorado, Gustavo, que sempre me apoiaram e deram força total nesta realização profissional.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre me acompanhar, iluminando os meus passos ao longo dessa vida e por sempre me guiar pelo melhor caminho.

Aos meus pais, Carlos Alberto e Aires que são meus exemplos de vida, pelo amor, dedicação, por tudo que me ensinaram, por terem me dado a oportunidade de estudar e não desistir dos meus sonhos. Pai e Mãe, obrigada por tudo.

Aos meus irmãos Juliane, Juliele e Júnior que sempre torcem e acreditam em mim. Agradeço pelo amor e apoio incondicional.

Ao meu namorado Gustavo pelo amor, companheirismo constante, apoio emocional e por me incentivar a chegar até o fim dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela orientação, pela oportunidade concedida não só para a realização deste trabalho, mas ao longo de toda a minha trajetória na UFC. Agradeço por acreditar em meu potencial, pelo exemplo de profissionalismo e competência.

Aos professores Dr. Othon Souto Campos e Dra. Carla Bastos Vidal, pela amizade, colaboração, contribuição e suporte durante todo o trabalho da tese.

Ao professor Francisco Belmino Romero, pela sua ajuda ao longo deste trabalho e pelo auxílio constante.

Ao meu estimado amigo Tiago Nogueira por seu empenho em me ajudar ao máximo na realização deste trabalho. Agradeço pela sua amizade.

Aos meus amigos do Laboratório de Análises de Traços (LAT): Rouse, Tatiana, Amanda, Hélio, Joaquim, Zillene, Jéssica, Jonas, Mayza, Iara, Josália, Inácio, Andressa e Kátia.

Aos meus amigos do Laboratório de Processo Oxidativo Avançado (LABPOA): André Gadelha, Liana, Jefferson, Thiago, Álvaro, Eliezer, Adson, João Victor Santos, João Victor Cardoso (JV), Felipe e Mário.

A Mikaelly, aluna de iniciação científica, pela amizade, esforço e dedicação.

Aos meus amigos do 3º Colégio da Polícia Militar Tenente Mário Lima (3º CPM): agradeço pela amizade de cada um, pelo incentivo, compreensão e apoio na reta final do doutorado.

Aos professores do Departamento de Química Analítica e Físico-Química e ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Química Analítica e Físico-Química, pelo

auxílio durante o curso de doutorado.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos que de alguma forma foram importantes para a realização deste trabalho.

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre os ombros de gigantes”. (Isaac Newton)

## RESUMO

O uso extensivo de produtos farmacêuticos resulta em seu lançamento nas estações de tratamento de águas residuais. Mesmo em concentrações reduzidas, estes compostos podem impactar significativamente o meio ambiente e a saúde humana. Este estudo investigou condições ótimas de eletrocoagulação (EC) e fotólise com aeração (FA) para remover os fármacos trimetoprima (TMP), paracetamol (PAR) e ibuprofeno (IBP) e carbono orgânico total (TOC) do esgoto doméstico. Foram realizados estudos das variáveis pH, densidade de corrente e *duty cycle* para a EC, além do pH e do fluxo para a FA, utilizando a metodologia de superfície de resposta com base no delineamento composto central. Além disso, foi desenvolvido um método analítico utilizando QuEChERS simplificado (s-QuEChERS) e HPLC-DAD para quantificar TMP, PAR e IBP em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Todos os medicamentos apresentaram boa linearidade (coeficientes de correlação > 0,99), com LDs e LQs variando de 0,54 a 1,76 mg L<sup>-1</sup> e 1,64 a 5,34 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados confirmaram a precisão e exatidão do método. Os gráficos de superfície de resposta demonstraram uma maior remoção quando o pH, a densidade de corrente e o *duty cycle* foram elevados no processo de EC. No entanto, no processo de FA, apesar do aumento na remoção com o pH, o fluxo mostrou um efeito antagônico. Condições ideais (pH 5,45, densidade de corrente 12,14 A m<sup>-2</sup> e *duty cycle* 55,10%) alcançaram taxas de remoção de 43,23% (TMP), 45,52% (PAR), 79,07% (IBP) e 57,16% (COT) para o processo de EC e para o processo de FA as condições otimizadas (pH 7,02 e fluxo de 99,14 mL min<sup>-1</sup>) alcançaram taxas de remoção de 36,00 % (TMP), 41,85% (PAR), 46,01% (IBP) e 28,92% (COT). A análise de variância (ANOVA) validou modelos polinomiais de segunda ordem, com altos valores de F e baixa probabilidade ( $p < 0,0001$ ), indicando forte correlação entre os níveis experimentais e previstos para remoção de fármaco e matéria orgânica. A eletrocoagulação mostrou maior eficácia na remoção de fármacos e COT em comparação com a fotólise com aeração. Assim, a eletrocoagulação foi escolhida como principal método de tratamento, enquanto a fotólise com aeração foi usada como etapa complementar. Houve aumento significativo na remoção dos fármacos e do COT com a combinação dos processos, alcançando: TMP de 43,03% para 75,95%, PAR de 45,75% para 71,78%, IBP de 78,79% para 96,01% e COT de 56,77% para 78,72%.

**Palavras-chaves:** planejamento experimental; superfície de resposta; tratamento eletrolítico; DFT.

## ABSTRACT

The extensive use of pharmaceuticals results in their release into wastewater treatment plants. Even at reduced concentrations, these compounds can significantly impact the environment and human health. This study investigated optimal conditions of electrocoagulation (EC) and photolysis with aeration (AF) to remove the drugs trimethoprim (TMP), paracetamol (PAR) and ibuprofen (IBP) and total organic carbon (TOC) from domestic sewage. Studies of the variables pH, current density and duty cycle for CE, as well as pH and flow for AF were carried out, using the response surface methodology based on the central composite design. In addition, an analytical method was developed using simplified QuEChERS (s-QuEChERS) and HPLC-DAD to quantify TMP, PAR and IBP in effluents from Sewage Treatment Plants (WWTP). All drugs showed good linearity (correlation coefficients  $> 0.99$ ), with LDs and LQs ranging from 0.54 to 1.76 mg L<sup>-1</sup> and 1.64 to 5.34 mg L<sup>-1</sup>. The results confirmed the precision and accuracy of the method. Response surface plots demonstrated greater removal when pH, current density, and duty cycle were elevated in the EC process. However, in the AF process, despite the increase in removal with pH, the flow showed an antagonistic effect. Ideal conditions (pH 5.45, current density 12.14 A m<sup>-2</sup> and duty cycle 55.10%) achieved removal rates of 43.23% (TMP), 45.52% (PAR), 79.07% (IBP) and 57.16% (TOC) for the EC process and for the FA process the optimized conditions (pH 7.02 and flow of 99.14 mL min<sup>-1</sup>) achieved removal rates of 36.00% (TMP), 41.85% (PAR), 46.01% (IBP) and 28.92% (COT). Analysis of variance (ANOVA) validated second-order polynomial models, with high F values and low probability ( $p < 0.0001$ ), indicating a strong correlation between experimental and predicted levels for drug removal and organic matter. Electrocoagulation showed greater efficacy in drug removal and TOC compared to photolysis with aeration. Thus, electrocoagulation was chosen as the main treatment method, while photolysis with aeration was used as a complementary step. There was a significant increase in the removal of drugs and TOC with the combination of the processes, reaching: MPR from 43.03% to 75.95%, PAR from 45.75% to 71.78%, IBP from 78.79% to 96.01% and TOC from 56.77% to 78.72%.

**Keywords:** experimental design; response surface; electrolyte treatment; DFT.

## LISTA DE FIGURAS

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Figura 1  | – Esquema simplificado para metodologia QuEChERS .....   | 31 |
| Figura 2  | – Representação esquemática da degradação de poluentes por radiação .....  | 54 |
| Figura 3  | – O mecanismo de degradação de poluentes pelo método UV/O <sub>3</sub> .....   | 57 |
| Figura 4  | – Mecanismo de remoção de contaminantes pelo processo de EC .....  | 59 |
| Figura 5  | – Metodologia de pré-concentração utilizada para determinação dos fármacos   | 72 |
| Figura 6  | – Sistema de filtração à vácuo utilizado .....   | 72 |
| Figura 7  | – Ilustração do procedimento de extração da amostra pelo método s-QuEChERS .....   | 73 |
| Figura 8  | – Ilustração do procedimento de <i>clean up</i> .....  | 74 |
| Figura 9  | – Representação esquemática do sistema de EC contendo fonte de tensão (1), osciloscópio (2), circuito conversor (3), multímetro (4), mesa agitadora com sistema eletrolítico (5) e eletrodos (6) .....   | 78 |
| Figura 10 | – Procedimento para avaliação de perda de massa do ânodo.....  | 79 |
| Figura 11 | – Sistema EC utilizado: (1) Fonte de alimentação CC; (2) Osciloscópio; (3) Circuito conversor; (4) Multímetro (medição de corrente); (5) Agitador magnético; (6) eletrodos imersos nas amostras de efluentes .....   | 82 |
| Figura 12 | – Esquema do reator de fotólise: (1) Sistema de aeração; (2) Bomba dosadora; (3) Reservatório; (4) Reator fotolítico .....   | 83 |
| Figura 13 | – Resultados da seletividade: cromatograma (a), similaridade espectrofotométrica dos compostos TMP (b), PAR (c) e IBP (d) em solvente e matriz, e pico de pureza dos compostos TMP (e), PAR (f) e IBP (g) no solvente e TMP (h), PAR (i) e IBP (j) na matriz ..... | 89 |
| Figura 14 | – Curvas analíticas obtidas com solução padrão multi para os três compostos  | 96 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 15 – Distribuições HOMO e LUMO em TMP (A e B), PAR (C e D) e IBP (E e F) .....   | 103 |
| Figura 16 – Remoção de TMP, PAR, IBP e COT no efluente tratado por EC no decorrer de 60 minutos .....   | 105 |
| Figura 17 – Evolução da concentração de alumínio dissolvido no decorrer de 60 minutos de EC .....   | 106 |
| Figura 18 – Remoção dos fármacos e COT utilizando os processos de aeração, fotólise e fotólise com aeração .....  | 108 |
| Figura 19 – Remoção de TMP, PAR, IBP e COT em diferentes ciclos .....   | 110 |
| Figura 20 – Gráfico entre valores reais <i>versus</i> valores previstos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de eletrocoagulação .....  | 117 |
| Figura 21 – Gráfico mostrando a probabilidade percentual normal <i>versus</i> resíduos estudentizados externos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de eletrocoagulação ..... | 118 |
| Figura 22 – Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores de pH e densidade de corrente na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT .....   | 119 |
| Figura 23 – Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores de pH e <i>duty cycle</i> na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT .....   | 120 |
| Figura 24 – Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores da densidade de corrente e <i>duty cycle</i> na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT .....  | 121 |
| Figura 25 – Gráfico de desejabilidade identificando a condição do processo de EC otimizada para maximizar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT .....  | 125 |
| Figura 26 – Gráfico entre valores reais <i>versus</i> valores previstos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de fotólise com aeração .....                                    | 131 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 27 – Gráfico mostrando a probabilidade percentual normal <i>versus</i> resíduos estudentizados externos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de fotólise com aeração ..... | 132 |
| Figura 28 – Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores pH e fluxo na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT .....  | 133 |
| Figura 29 – Espectros UV de (a) TMP, (b) PAR e (c) IBP e diferentes pH, na faixa de 190 nm a 400 nm .....   | 135 |
| Figura 30 – Gráfico de desejabilidade identificando a condição do processo FA otimizada para maximizar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT .....   | 138 |
| Figura 31 – Remoção de TMP, PAR, IBP e COT após processo de EC associado a FA.  | 140 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de contaminantes emergentes .....   | 45 |
| Tabela 2 – Eficiência de remoção de fármacos por diferentes métodos de tratamento .....   | 48 |
| Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação .....   | 63 |
| Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos fármacos estudados .....  | 70 |
| Tabela 5 – Características das águas residuais domésticas não tratadas no ponto de amostragem .....   | 71 |
| Tabela 6 – Condições experimentais utilizada no estudo do material eletródico .....   | 79 |
| Tabela 7 – Fatores independentes e níveis de variação avaliados no planejamento experimental fatorial 2 <sup>3</sup> .....  | 85 |
| Tabela 8 – Fatores independentes e níveis de variação avaliados no planejamento experimental fatorial 2 <sup>2</sup> .....  | 85 |
| Tabela 9 – Comprimentos de onda, tempos de retenção, similaridade e pureza dos picos dos compostos estudados .....  | 88 |
| Tabela 10 – Resultados dos testes de efeito de matriz para TMP .....  | 91 |
| Tabela 11 – Resultados dos testes de efeito de matriz para PAR .....  | 91 |
| Tabela 12 – Resultados dos testes de efeito de matriz para IBP .....  | 92 |
| Tabela 13 – Curvas de calibração dos analitos, faixa linear e coeficientes de correlação ...  | 92 |
| Tabela 14 – Teste de linearidade das curvas analíticas preparadas na matriz, considerando nível de significância de 95% para o valor de $F_{tab}$ .....   | 93 |
| Tabela 15 – Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das curvas de calibração preparadas na matriz, considerando nível de significância de 95% para o valor de $t_{tab}$ ..... | 95 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 16 – Limites de detecção e quantificação do método para os fármacos estudados .....   | 97  |
| Tabela 17 – Valores dos ensaios de recuperação para os 3 fármacos em três níveis de concentração .....   | 98  |
| Tabela 18 – Resultados dos ensaios de repetibilidade .....   | 99  |
| Tabela 19 – Resultados dos ensaios de precisão intermediária .....   | 99  |
| Tabela 20 – Efeito das diferentes configurações de eletrodo/fármaco no processo de perda de massa do eletrodo .....  | 101 |
| Tabela 21 – Principais descritores moleculares calculados para as moléculas utilizadas neste trabalho em solvente a vácuo e água. Outros descritores utilizados para o cálculo de $\Delta N$ foram omitidos por simplicidade ..... | 102 |
| Tabela 22 – Remoção de ânions no efluente tratado por EC no decorrer de 60 minutos .....   | 107 |
| Tabela 23 – Condições experimentais e resultados planejamento fatorial $2^3$ .....   | 111 |
| Tabela 24 – Modelos polinomiais obtidos para as respostas para o planejamento fatorial $2^3$ .....   | 112 |
| Tabela 25 – Resultados ANOVA para remoção de TMP por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....   | 113 |
| Tabela 26 – Resultados ANOVA para remoção de PAR por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....   | 113 |
| Tabela 27 – Resultados ANOVA para remoção de IBP por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....   | 114 |
| Tabela 28 – Resultados ANOVA para remoção de COT por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....   | 115 |
| Tabela 29 – Validação do modelo polinomial com as condições otimizadas para o processo EC para remoção de TMP, PAR, IBP e COT .....  | 126 |
| Tabela 30 – As propriedades dos efluentes de águas residuais antes e depois do tratamento .....  | 126 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 31 – Condições experimentais e resultados planejamento fatorial $2^2$ .....  | 127 |
| Tabela 32 – Modelos polinomiais obtidos para as respostas para o planejamento fatorial $2^2$ .....                                  | 127 |
| Tabela 33 – Resultados ANOVA para remoção de TMP por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....    | 128 |
| Tabela 34 – Resultados ANOVA para remoção de PAR por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....    | 129 |
| Tabela 35 – Resultados ANOVA para remoção de IBP por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....    | 129 |
| Tabela 36 – Resultados ANOVA para remoção de COT por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado) .....    | 130 |
| Tabela 37 – Validação do modelo polinomial com as condições otimizadas para o processo FA para remoção de TMP, PAR, IBP e COT ..... | 138 |
| Tabela 38 – As propriedades dos efluentes de águas residuais antes e depois do tratamento por fotólise com aeração .....            | 139 |
| Tabela 39 – Percentual de remoção e testes F e t dos tratamentos EC e FA .....  | 139 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|         |   |
|---------|---|
| ABNT    | Associação Brasileira de Normas Técnicas            |
| ACN     | Acetonitrila  |
| AINE    | Anti-inflamatório Não Esteroidal                    |
| ANOVA   | Análise de Variância                                |
| ANVISA  | Agência Nacional de Vigilância Sanitária            |
| AOAC    | Association of Official Analytical Chemists         |
| ASTM    | American Society for Testing and Materials          |
| CC      | Corrente Contínua                                   |
| CDP     | Corrente Direta Pulsada                             |
| CE      | Contaminante Emergente                              |
| CENAPAD | Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho |
| CG      | Cromatografia Gasosa                                |
| CL      | Cromatografia Líquida                               |
| CLAE    | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência            |
| COT     | Carbono Orgânico Total                              |
| COVs    | Compostos Orgânicos Voláteis                        |
| CV      | Coefficiente de Variação                            |
| DAD     | Detector de Arranjo de Diodos                       |
| DBB     | Delineamento Box-Behnken                            |
| DCC     | Delineamento Composto Central                       |
| DFC     | Delineamento Fatorial Completo                      |
| DFT     | Teoria da Densidade Funcional                       |
| DPR     | Desvio Padrão Relativo                              |
| DQO     | Demanda Química de Oxigênio                         |
| d-SPE   | Extração em Fase Sólida Dispersiva                  |
| EC      | Eletrocoagulação                                    |
| ERO     | Espécies Reativas de Oxigênio                       |
| ETAR    | Estações de Tratamento de Águas Residuais           |
| ETE     | Estação de Tratamento de Esgoto                     |
| FA      | Fotólise com Aeração                                |
| GCB     | Carbono Grafitizado                                 |

|          |   |
|----------|---|
| HOMO     | Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia  |
| HPLC     | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência  |
| IBP      | Ibuprofeno  |
| INMETRO  | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia  |
| LD       | Limite de Detecção  |
| LQ       | Limite de Quantificação   |
| LUMO     | Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia  |
| MAPA     | Ministério de Agricultura e Pecuária  |
| MRC      | Materiais de Referência Certificados  |
| MSR      | Metodologia da Superfície de Resposta   |
| NCBI     | National Center for Biotechnology Information   |
| PAR      | Paracetamol   |
| PFAS     | Substâncias Per e Polifluoroalquiladas  |
| POA      | Processo Oxidativo Avançado   |
| PPCP     | Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais   |
| PSA      | Amina Primária-Secundária   |
| QuEChERS | Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe (Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro) |
| SR-POAs  | Processos Oxidativos Avançados baseados em radicais sulfato                                       |
| TC       | Taxa de Corrosão  |
| TMP      | Trimetoprima  |
| TOF      | Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo   |
| TR       | Tempo de Retenção   |
| UASB     | Reator Anaeróbio de Manta de Lodo   |

## SUMÁRIO

|                  |   |    |
|------------------|---|----|
| <b>1</b>         | <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | 21 |
| <b>2</b>         | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....  | 24 |
| <b>2.1</b>       | <b>Contaminantes Emergentes (CE)</b> .....  | 24 |
| <b>2.1.1</b>     | <i>Produtos farmacêuticos</i> .....   | 25 |
| <b>2.2</b>       | <b>Método para quantificação de fármacos</b> .....  | 28 |
| <b>2.2.1</b>     | <i>Detector de arranjo de diodos (DAD)</i> .....  | 29 |
| <b>2.3</b>       | <b>Preparo da amostra</b> .....   | 30 |
| <b>2.3.1</b>     | <i>QuEChERS</i> .....   | 31 |
| <b>2.4</b>       | <b>Validação de método analítico</b> .....  | 33 |
| <b>2.4.1</b>     | <i>Seletividade</i> .....   | 33 |
| <b>2.4.1.1</b>   | <i>Efeito matriz</i> .....  | 34 |
| <b>2.4.2</b>     | <i>Faixa de trabalho</i> .....  | 36 |
| <b>2.4.3</b>     | <i>Linearidade</i> .....  | 37 |
| <b>2.4.3.1</b>   | <i>Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)</i> ..... | 38 |
| <b>2.4.3.2</b>   | <i>Teste de significância dos parâmetros de calibração</i> .....                            | 38 |
| <b>2.4.4</b>     | <i>Sensibilidade</i> .....  | 39 |
| <b>2.4.5</b>     | <i>Limite de detecção (LD)</i> .....  | 40 |
| <b>2.4.6</b>     | <i>Limite de quantificação (LQ)</i> .....   | 40 |
| <b>2.4.7</b>     | <i>Precisão</i> .....   | 41 |
| <b>2.4.8</b>     | <i>Exatidão</i> .....   | 42 |
| <b>2.5</b>       | <b>Métodos de remoção de fármacos</b> .....   | 42 |
| <b>2.5.1</b>     | <i>Processos Oxidativos Avançados (POAs)</i> .....  | 52 |
| <b>2.5.1.1</b>   | <i>Fotólise direta (UV)</i> .....   | 53 |
| <b>2.5.1.2</b>   | <i>UV/O<sub>3</sub></i> .....   | 56 |
| <b>2.5.1.3</b>   | <i>Efeito da vazão em reatores de fluxo contínuos</i> .....                                 | 57 |
| <b>2.5.2</b>     | <i>Eletrocoagulação</i> .....   | 58 |
| <b>2.5.2.1</b>   | <i>Reações utilizando eletrodo de alumínio</i> .....  | 61 |
| <b>2.5.2.2</b>   | <i>Reações utilizando eletrodo de ferro</i> .....   | 61 |
| <b>2.5.2.3</b>   | <i>Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação</i> .....                       | 62 |
| <b>2.5.2.4</b>   | <i>Fatores que influenciam o processo de eletrocoagulação</i> .....                         | 64 |
| <b>2.5.2.4.1</b> | <i>Efeito do pH</i> .....   | 64 |

|              |  |           |
|--------------|--|-----------|
| 2.5.2.4.2    | Efeito da densidade de corrente .....  | 64        |
| 2.5.2.4.3    | Efeito do <i>Duty cycle</i> .....  | 65        |
| <b>2.6</b>   | <b>Metodologia de superfície de resposta</b> .....   | <b>67</b> |
| <b>3</b>     | <b>OBJETIVOS</b> .....   | <b>69</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Objetivo geral</b> .....  | <b>69</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Objetivos específicos</b> .....   | <b>69</b> |
| <b>4</b>     | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....   | <b>70</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Validação do método analítico</b> .....   | <b>70</b> |
| <b>4.1.1</b> | <b>Reagentes</b> .....   | <b>70</b> |
| <b>4.1.2</b> | <b>Coleta das amostras na estação de tratamento de esgoto</b> .....  | <b>71</b> |
| <b>4.1.3</b> | <b>Desenvolvimento do método analítico</b> .....   | <b>71</b> |
| 4.1.3.1      | <i>Etapa de filtração da amostra</i> .....   | 72        |
| 4.1.3.2      | <i>Etapa de extração pelo método s-QuEChERs</i> .....  | 73        |
| 4.1.3.3      | <i>Etapa de determinação dos fármacos por HPLC-DAD</i> .....   | 74        |
| <b>4.1.4</b> | <b>Validação do método cromatográfico</b> .....  | <b>74</b> |
| 4.1.4.1      | <i>Seletividade</i> .....  | 75        |
| 4.1.4.2      | <i>Linearidade</i> .....   | 75        |
| 4.1.4.3      | <i>Sensibilidade</i> .....   | 75        |
| 4.1.4.4      | <i>Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)</i> .....  | 76        |
| 4.1.4.5      | <i>Exatidão (Recuperação)</i> .....  | 76        |
| 4.1.4.6      | <i>Precisão</i> .....  | 76        |
| <b>4.1.5</b> | <b>Análises físicas e químicas</b> .....   | <b>77</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Estudos preliminares</b> .....  | <b>78</b> |
| <b>4.2.1</b> | <b>Escolha do material eletródico</b> .....  | <b>78</b> |
| 4.2.1.1      | <i>Avaliação da perda de massa do eletrodo no processo de eletrocoagulação</i> ....                            | 78        |
| 4.2.1.2      | <i>Cálculos computacionais acerca da interação molécula – material eletródico.</i>                             | 81        |
| <b>4.2.2</b> | <b>Estudo do tempo do processo de eletrocoagulação</b> .....   | <b>82</b> |
| <b>4.2.3</b> | <b>Estudo da eficiência do processo de fotólise com aeração</b> .....  | <b>83</b> |
| <b>4.2.4</b> | <b>Estudo do número de ciclos processo de fotólise com aeração</b> .....                                       | <b>84</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Otimização e associação dos processos</b> .....   | <b>84</b> |
| <b>4.3.1</b> | <b>Otimização dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração</b> .....                               | <b>84</b> |
| <b>4.3.2</b> | <b>Avaliação comparativa da eficiência entre os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração</b> ..... | <b>86</b> |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 4.3.3     | <i>Associação dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração</i> .....                | 86  |
| 5         | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | 88  |
| 5.1       | <b>Validação do método analítico</b> .....  | 88  |
| 5.1.1     | <i>Seletividade e efeito matriz</i> .....   | 88  |
| 5.1.2     | <i>Linearidade</i> .....  | 92  |
| 5.1.2.1   | <i>Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)</i>           | 93  |
| 5.1.2.2   | <i>Teste de significância dos parâmetros de calibração</i> .....                                | 93  |
| 5.1.3     | <i>Sensibilidade</i> .....  | 96  |
| 5.1.4     | <i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)</i> .....                             | 96  |
| 5.1.5     | <i>Exatidão (Recuperação)</i> .....   | 98  |
| 5.1.6     | <i>Precisão</i> .....   | 98  |
| 5.2       | <b>Estudos preliminares</b> .....   | 100 |
| 5.2.1     | <i>Escolha do material eletródico</i> .....   | 100 |
| 5.2.1.1   | <i>Avaliação da perda de massa do eletrodo no processo de eletrocoagulação</i> ....             | 100 |
| 5.2.1.2   | <i>Interação molécula – material eletródico (Modelagem DFT)</i> .....                           | 101 |
| 5.2.2     | <i>Estudo do tempo do processo de eletrocoagulação</i> .....                                    | 105 |
| 5.2.3     | <i>Estudo da eficiência do processo de fotólise com aeração</i> .....                           | 108 |
| 5.2.4     | <i>Estudo do número de ciclos processo de fotólise com aeração</i> .....                        | 109 |
| 5.3       | <b>Otimização dos processos</b> .....   | 110 |
| 5.3.1     | <i>Eletrocoagulação</i> .....   | 110 |
| 5.3.1.1   | <i>Ajuste do modelo</i> .....   | 110 |
| 5.3.1.2   | <i>Análise de variância e falta de ajuste</i> .....   | 112 |
| 5.3.1.3   | <i>Real (experimental) versus previsto</i> .....  | 116 |
| 5.3.1.4   | <i>Probabilidade normal</i> .....   | 117 |
| 5.3.1.5   | <i>Impacto dos parâmetros do processo na eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT</i> ..... | 118 |
| 5.3.1.5.1 | <i>Efeito do pH</i> .....   | 122 |
| 5.3.1.5.2 | <i>Efeito da densidade de corrente</i> .....  | 122 |
| 5.3.1.5.3 | <i>Efeito do duty cycle</i> .....   | 123 |
| 5.3.1.6   | <i>Condições ideais para remoção de TMP, PAR, IBP e COT</i> .....                               | 124 |
| 5.3.2     | <i>Fotólise</i> .....   | 123 |
| 5.3.2.1   | <i>Ajuste do modelo</i> .....   | 126 |
| 5.3.2.2   | <i>Análise de variância e falta de ajuste</i> .....   | 128 |

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| 5.3.2.3   | <i>Real (experimental) versus previsto</i> .....   | 130 |
| 5.3.2.4   | <i>Probabilidade normal</i> .....  | 131 |
| 5.3.2.5   | <i>Impacto dos parâmetros do processo na eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT</i> .....                | 132 |
| 5.3.2.5.1 | Efeito do pH .....   | 134 |
| 5.3.2.5.2 | Efeito do fluxo .....  | 136 |
| 5.3.2.6   | <i>Condições ideais para remoção de TMP, PAR, IBP e COT</i> .....  | 137 |
| 5.3.3     | <i>Avaliação comparativa da eficiência entre os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração</i> ..... | 139 |
| 5.3.4     | <i>Associação dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração</i> .....                               | 140 |
| 6         | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | 143 |
|           | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | 145 |

## 1 INTRODUÇÃO

O abuso de produtos farmacêuticos, tanto em medicina veterinária quanto humana, é um desafio global. Infelizmente, as estações de tratamento de águas residuais nem sempre conseguem remover efetivamente esses medicamentos, resultando na liberação de efluentes com altas concentrações de produtos farmacêuticos no ambiente (XIANG *et al.*, 2021). Há uma excreção parcial de certos compostos farmacêuticos por humanos e animais, juntamente com seus metabólitos, formando uma mistura de produtos químicos que, infelizmente, não pode ser totalmente eliminada pelas estações de tratamento de águas residuais (BRANCO *et al.*, 2021; HEJNA; KAPUSCINSKA; AKSMANN, 2022; NASSRI *et al.*, 2023). Essa situação pode levar a interações sinérgicas ou antagônicas, aumentando o risco dos efeitos combinados dessas substâncias em relação aos compostos individuais (KÖCK-SCHULMEYER *et al.*, 2021; NASSRI *et al.*, 2023).

Além disso, muitos compostos farmacêuticos têm persistência prolongada no ambiente devido às suas características específicas, como atividade ótica, polaridade, semivolatilidade, baixa pressão de vapor, lipofilicidade alta e alta estabilidade química, representando uma potencial ameaça à saúde dos organismos vivos (XIANG *et al.*, 2021). O fluxo dessas moléculas é influenciado pela saúde da população, pelo uso das classes terapêuticas mais prescritas, pelo crescimento populacional, pela presença de hospitais e indústrias farmacêuticas, pelas regulamentações locais e pelos processos de tratamento de águas residuais (ADEYEMI *et al.*, 2022).

Esses fármacos sendo persistentes e lipofílicos, podem ser bioacumulados nos organismos vivos e metabolizados em subprodutos que podem ser mais tóxicos do que as moléculas originais. As moléculas que causam maiores preocupações são: os de origem hormonal devido ao seu potencial de ação endócrina; os psicoterápicos que tem ação no sistema nervoso central; e os antibióticos pois promovem um aumento na quantidade de bactérias resistentes (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018; PATEL *et al.*, 2020, ZAIED *et al.*, 2020). Nos organismos humanos, a taxa de metabolização dos fármacos varia muito, e apesar dos excrementos humanos apresentarem uma quantidade considerável do fármaco não metabolizado, os consumidores acabam por descartar de forma errada os fármacos não utilizados, quer seja pelo vencimento dos produtos farmacêuticos, quer seja pelo final do tratamento médico, no sistema de esgoto doméstico (KOVALAKOVA *et al.*, 2020; BORGHI; PALMA, 2014).

Nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), a maioria das tecnologias utilizadas são tipos biológicos convencionais, geralmente são eficientes na remoção e na descontaminação microbiológica. Entretanto, várias investigações demonstraram que os fármacos não são removidos efetivamente durante o tratamento biológico convencional de efluentes e também não são biodegradáveis, devido às suas propriedades físico-químicas (ZAIED *et al.*, 2020; PATEL *et al.*, 2020; VIDAL *et al.*, 2020).

Muitos esforços estão sendo dedicados ao desenvolvimento de técnicas alternativas para a remoção total de produtos farmacêuticos e seus subprodutos. Dentre elas, pode-se citar o processo de eletrocoagulação (EC) (ISLAM, 2019), que consiste em um tratamento eletrolítico, onde a oxidação dos eletrodos metálicos forma íons metálicos em solução, sendo posteriormente formados compostos insolúveis na forma de hidróxidos via hidrólise, e esses hidróxidos insolúveis são chamados de agentes coagulantes, e a grande vantagem da EC é permitir simultaneamente outro processo de remoção que é a floculação, sem adicionar outros compostos químicos para promover esses processos em solução. Os agentes coagulantes interagem quimicamente com as partículas poluentes e, assim, inicia-se a coagulação. De forma geral, a remoção de compostos orgânicos dissolvidos das águas residuais, como por exemplo os fármacos, pode ser atribuída à co-precipitação e/ou à complexação e/ou à atração eletrostática na superfície de hidróxidos metálicos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Como as reações de oxidação ocorrem simultaneamente às reações de redução, reações de evolução gasosa como a reação de desprendimento de hidrogênio, ocorrem no cátodo durante o processo de EC permitindo a flotação dos flocos formados (ZAIED *et al.*, 2020; LOURINHO; BRITO, 2021; ISLAM, 2019; GHERNAOUT *et al.*, 2019).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) representam uma técnica alternativa para o tratamento de poluentes orgânicos. Esses métodos de descontaminação utilizam espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila, visando a degradação dos poluentes. Essas espécies reativas são frequentemente geradas a partir de produtos químicos como peróxido de hidrogênio ou ozônio, utilizando diversas fontes de energia, como radiação eletromagnética (especialmente UV), corrente elétrica ou ultrassom. Além disso, certos POAs fazem uso de metais de transição e óxidos metálicos como catalisadores (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELO, 2015; KULISTAKOVÁ, 2023). Os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) são oxidantes altamente reativos, porém de vida curta (20 ns) (SCARIA; NIDHEESH, 2022). Possuem a capacidade de oxidar de forma não seletiva uma ampla gama de substâncias orgânicas, apresentando uma taxa de reação elevada ( $10^8$  a  $10^{11}$  m.  $\text{s}^{-1}$ ) (MUNTER, 2001; KULISTAKOVÁ, 2023).

Neste trabalho, será realizado um estudo sobre os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração para a remoção de fármacos de efluentes de estações de esgoto doméstico. Inicialmente, serão realizados experimentos preliminares para determinar o material dos eletrodos a ser utilizado no tratamento por eletrocoagulação (EC), avaliando a perda de massa e realizando cálculos computacionais para entender a interação entre as moléculas dos fármacos e os eletrodos. Outro fator a ser estudado no tratamento por EC será o tempo de tratamento, considerando que tempos prolongados podem não ser economicamente viáveis e não demonstram um aumento significativo na remoção dos contaminantes.

Para o tratamento por fotólise com aeração (FA), será analisado se a combinação dos tratamentos promove uma melhoria na remoção dos fármacos e se será necessário recirculação, bem como o número de recirculações necessárias. Em seguida, serão estudadas as condições ótimas dos tratamentos por EC e FA utilizando o delineamento do composto central rotacional (DCCR) com a metodologia da superfície de resposta (MSR).

Por fim, será realizado um estudo comparativo entre os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração para a remoção de fármacos de efluentes de estações de esgoto doméstico, incluindo a avaliação da associação desses dois processos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Contaminantes Emergentes (CE)

Contaminantes Emergentes (CEs), também referidos como contaminantes de preocupação emergente, são substâncias que surgiram recentemente ou cuja presença foi identificada anteriormente, mas cujos perigos não eram previamente conhecidos (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022). Essas substâncias, sejam de origem antropogênica ou natural, são detectadas em concentrações que variam de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Essas substâncias não possuem padrão regulatório, mas podem acarretar impactos ambientais adversos caso não sejam monitoradas, apresentando potencial para causar efeitos toxicológicos adversos (KUMAR *et al.*, 2022; KHAN *et al.*, 2023; PATEL *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2020; VIDAL *et al.*, 2020; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; LIMA *et al.*, 2017). Esses contaminantes se dividem em três categorias principais: i) novas moléculas que emergem no ambiente, ii) moléculas já conhecidas, mas com efeitos tóxicos emergentes, e iii) novos efeitos tóxicos que emergem em contaminantes previamente conhecidos (SAUVÉ; DESROSIRS, 2014). Além disso, qualquer fonte ou via nova de exposição a esses contaminantes também os classifica como CEs (GOGOI *et al.*, 2018).

Na atualidade, os CEs englobam uma ampla gama de substâncias, como medicamentos farmacêuticos (SHAH; RATHER, 2021), produtos de higiene pessoal (ANAND *et al.*, 2022), substâncias per e polifluoroalquiladas (PFAS) (CHOHAN *et al.*, 2020), pesticidas (MORIN-CRINI *et al.*, 2022), microplásticos (DISSANAYAKE *et al.*, 2022) e nanomateriais (MORIN-CRINI *et al.*, 2022).

Contaminantes emergentes como medicamentos farmacêuticos, PFAS, produtos de higiene pessoal e surfactantes são compostos orgânicos altamente estáveis. Portanto, persistem no ambiente por longos períodos e são difíceis de remover usando métodos convencionais (MUKHOPADHYAY; DUTTAGUPTA; MUKHERJEE, 2022; KHAN *et al.*, 2023; KOVALAKOVA *et al.*, 2020).

Além dos escoamentos urbanos e agrícolas, os efluentes das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) são considerados como uma das principais fontes de liberação de contaminantes emergentes para o ambiente (SGROI *et al.*, 2017; VILLARÍN; MEREL, 2020).

### 2.1.1 Produtos farmacêuticos

Os produtos farmacêuticos são uma classe de contaminantes emergentes que incluem medicamentos utilizados para o tratamento ou prevenção de doenças em seres humanos e animais. Estes são de diferentes tipos farmacológicos com base na finalidade que servem, tais como antipiréticos, antibióticos, analgésicos, contraceptivos, dentre outros (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022; MARSON *et al.*, 2022; OZAKI *et al.*, 2021). É amplamente reconhecido que os compostos farmacêuticos são poluentes frequentes em águas superficiais e subterrâneas (PRAVEENA *et al.*, 2019; VIDAL *et al.*, 2020; WALENG; NOMNGONGO, 2022). A estrutura complexa e a natureza lipofílica dos produtos farmacêuticos os tornam estáveis. Aqueles com alto coeficiente de partição octanol/água ( $\log K_{ow}$ ) tendem a ser hidrofóbicos e têm a capacidade de se adsorver na matéria orgânica presente no ambiente aquático, tornando-os uma das preocupações mais significativas para os recursos hídricos (LIU *et al.*, 2021; MAJUMDER; GUPTA.; GUPTA, 2019; KHAN *et al.*, 2023).

Atualmente, estudos têm revelado a presença desses compostos em afluentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuais (COMBER *et al.*, 2018; MIRZAEI *et al.*, 2019), em águas superficiais (BAI; ACHARYA, 2019), estuários (CHAFI; AZZOUZ; BALLESTEROS, 2022), água do mar (ARPIN-PONT *et al.*, 2016), águas subterrâneas (ADEYEMI *et al.*, 2022; PATEL *et al.*, 2019) e em matrizes sólidas, como lodo, solo e sedimentos (ZHANG *et al.*, 2022). A presença desses compostos no ambiente tem levado à sua incorporação na cadeia alimentar, o que afeta a saúde humana e animal (NASSRI *et al.*, 2023). Relatos até mesmo na água potável (EBELE *et al.*, 2020; LV *et al.*, 2019; PULICHARLA *et al.*, 2021) representam um risco à saúde devido à exposição a longo prazo a baixas doses desses produtos farmacêuticos (LV *et al.*, 2019). Alguns estudos indicam que as concentrações mais altas são encontradas nos efluentes de áreas densamente povoadas (ASHFAQ *et al.*, 2019; SCHWARTZ *et al.*, 2021; VILIMANOVIC *et al.*, 2020; XIE *et al.*, 2023; YI *et al.*, 2019).

Apesar dos esforços e da pesquisa ativa ao longo das últimas cinco décadas, diversas categorias de drogas persistem nos ecossistemas aquáticos (NGQWALA; MUCHESA, 2020). O aumento da disponibilidade e do acesso a medicamentos tem contribuído significativamente para a presença de vários compostos farmacêuticos, incluindo moléculas parentais e seus metabólitos, nos ecossistemas aquáticos. Essas substâncias englobam medicamentos anticâncer, antibióticos, anti-hipertensivos, psicoativos, anti-inflamatórios, desreguladores endócrinos, moléculas radioativas, metais pesados, desinfetantes e muitos outros (MORIN-CRINI *et al.*, 2022).

A rota dos compostos farmacêuticos para o meio ambiente ocorre através da excreção humana aliada ao descarte inadequado de medicamentos não utilizados ou vencidos no esgoto doméstico. Além disso, o descarte de efluentes industriais e hospitalares sem tratamento adequado também contribui para a ocorrência desses compostos em matrizes ambientais aquosas (MARSON *et al.*, 2022; KHAN *et al.*, 2023).

Após o consumo, as moléculas farmacêuticas são excretadas, mantendo sua forma ativa ou sendo metabolizadas, e acabam sendo liberadas na rede de esgoto. Posteriormente, são direcionadas para as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) para passarem pelo processo de tratamento (FAVIER *et al.*, 2023). O destino dos produtos farmacêuticos nas ETEs depende de suas propriedades físico-químicas, como afinidade de sorção, solubilidade e biodegradabilidade (CHOWDHURY *et al.*, 2020; PATEL *et al.*, 2020, ZAIED *et al.*, 2020).

Geralmente, os produtos farmacêuticos não são completamente removidos nas ETEs convencionais. Muitos medicamentos são compostos por substâncias aromáticas, o que os torna altamente estáveis e difíceis de degradar ou remover completamente. Isso resulta em seu descarte nos corpos hídricos receptores (LEE *et al.*, 2019; MADI *et al.*, 2019; KHAN *et al.*, 2023). A presença desses compostos em águas naturais como uma mistura complexa suscita preocupações sobre possíveis efeitos sinérgicos indesejados, acarretando riscos substanciais para a saúde humana e ecossistemas, resultando em consideráveis preocupações sociais (RICHARDSON; TERNES, 2018; PEAKE *et al.*, 2016; ALMOTAYRI *et al.*, 2021; COMBER *et al.*, 2018; GREENE; SZALDA-PETREE, 2022; LO; CHUA; CHAN, 2021).

Os riscos ambientais associados às substâncias dependem de sua especiação física e química, bem como de sua afinidade pela matéria sólida e pela água, fatores que influenciam substancialmente sua biodisponibilidade. Além disso, o impacto sobre os organismos vivos está diretamente relacionado à mobilidade dessas substâncias e à capacidade de serem transferidas ao longo da cadeia alimentar (ROGOWSKA *et al.*, 2020).

Os produtos farmacêuticos têm alto potencial tóxico para a vida aquática, afetando peixes, invertebrados, algas e outras formas de vida ecológica. Estes poluentes exercem um impacto populacional ao alterar o comportamento dos peixes e reduzir o sucesso reprodutivo das espécies afetadas. Além disso, eles podem interferir nos processos normais de reprodução e desenvolvimento ao atuarem como desreguladores endócrinos. Organismos aquáticos se tornam mais suscetíveis ao ingerirem presas contaminadas, aumentando o risco de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. Os produtos farmacêuticos também alteram as populações microbianas nos ambientes aquáticos, afetando funções vitais do ecossistema, como a ciclagem de nutrientes e o controle da qualidade da água. Sua exposição

pode resultar em anormalidades no desenvolvimento e na redução das taxas de sobrevivência em estágios cruciais do ciclo de vida, impactando a dinâmica e a abundância das espécies nos ecossistemas afetados (MAJUMDER; GUPTA.; GUPTA, 2019; KHAN *et al.*, 2023).

A entrada desses contaminantes emergentes no corpo humano pode ocorrer por várias vias, incluindo a ingestão de água ou alimentos contaminados, a exposição direta a ambientes aquáticos poluídos ou o consumo de água comprometida. Os impactos potenciais na saúde variam dependendo da natureza do poluente e da duração da exposição. Podem incluir distúrbios no sistema endócrino, afetar as funções reprodutivas, manifestar toxicidade aguda ou crônica, além de aumentar a suscetibilidade a certos tipos de câncer e outras doenças (MAJUMDER; GUPTA.; GUPTA, 2019; PARIDA *et al.*, 2021; KHAN *et al.*, 2023).

A trimetoprima é antibiótico especialmente utilizado para tratar infecções urinárias. No entanto, ele interfere na homeostase hormonal da tireoide. É altamente tóxico para algas e afeta significativamente os processos reprodutivos e de desenvolvimento em peixes (KOLAR *et al.*, 2014; VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022). Vidal *et al.* (2020) monitoraram desreguladores endócrinos em duas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) localizadas em Fortaleza, Brasil. Na ETE A, a concentração máxima de TMP atingiu  $673,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , com valores médios no afluente, pós-UASB e efluente de  $187,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $79,44 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $60,43 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Enquanto na ETE B, o valor máximo de TMP foi de  $128,45 \mu\text{g L}^{-1}$ , com concentrações no afluente, pós-UASB e efluente de  $35,92 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $36,10 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $40,83 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

O ibuprofeno (IBP), um comum anti-inflamatório não esteroideal (AINE), é utilizado para tratar febre, aliviar dores e reduzir inflamações (RAO *et al.*, 2016). Este medicamento é considerado um dos principais produtos farmacêuticos e está incluso na "Lista de Medicamentos Essenciais" da Organização Mundial da Saúde (XUE *et al.*, 2023). No entanto, seus metabólitos podem ser mais tóxicos, causando desregulação endócrina e diminuição da atividade em crustáceos anfípodas (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022). Em um monitoramento realizado por Gros *et al.* (2017) em 79 micropoluentes nas águas residuais de estações de tratamento de esgoto locais e urbanas na Suécia, foram identificadas concentrações de IBP de  $590 \text{ ng L}^{-1}$  e  $4400 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente, nos efluentes das estações de tratamento de esgoto locais e urbanas.

O paracetamol, ou acetaminofeno, é um medicamento com propriedades analgésicas e anti-inflamatórias. Sua presença interfere no desenvolvimento embrionário, reprodução, crescimento, comportamento, sobrevivência e função do sistema endócrino dos peixes. Adicionalmente, está associado à genotoxicidade, hepatotoxicidade, nefrotoxicidade,

efeitos teratogênicos e desregulação endócrina em seres humanos (GUILOSKI *et al.*, 2017; XIA; ZHENG; ZHOU, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2019; VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022). Roveri *et al.*, (2021) investigaram a ocorrência de 27 PPCPs de diversas classes terapêuticas em sete canais de drenagem urbanas que fluem para as praias da Baía de Santos, São Paulo. Dos PPCPs estudados, nove deles foram quantificados de forma consistente em todos os canais urbanos de Santos, sugerindo que esses poluentes são onipresentes nesta região: a cafeína (143,4 – 516,0 ng L<sup>-1</sup>), losartana (4,2 – 21,8 ng L<sup>-1</sup>), atenolol (1,1 – 18,2 ng L<sup>-1</sup>), paracetamol (1,5 – 13,8 ng L<sup>-1</sup>), benzoilecgonina (1,0 – 4,8 ng L<sup>-1</sup>), carbamazepina (0,1 – 0,8 ng L<sup>-1</sup>), diclofenaco (1,9 – 3,5 ng L<sup>-1</sup>), cocaína (0,5 – 1,7 ng L<sup>-1</sup>) e orfenadrina (0,1 – 0,8 ng L<sup>-1</sup>) (ROVERI *et al.*, 2021).

## 2.2 Método para quantificação de fármacos

A análise de produtos farmacêuticos no meio ambiente e a quantificação de suas concentrações exigem métodos robustos e sensíveis para detectar esses compostos em matrizes complexas. A cromatografia líquida (CL) é a técnica predominante empregada nessas análises devido à sua versatilidade, seletividade e compatibilidade com amostras aquosas. A cromatografia líquida permite a separação e identificação de compostos-alvo com base em suas propriedades físico-químicas, tornando-a ideal para analisar produtos farmacêuticos com estruturas diversas. Em contraste, a cromatografia gasosa (CG) é menos utilizada nesse contexto (WRONSKI; TRAWINSKI; SKIBINSKI, 2024).

Na análise baseada em cromatografia líquida, diferentes fases estacionárias podem ser utilizadas, dependendo das propriedades dos analitos e do mecanismo de separação desejado. Colunas CL de fase reversa, especialmente aquelas recheadas com sílica octadecil (C18), são amplamente empregadas em análises farmacêuticas. Essas colunas, com sua fase estacionária apolar interagindo com fases móveis polares, mostram-se eficazes na separação de uma ampla gama de compostos farmacêuticos apolares e moderadamente polares, oferecendo alta eficiência e sensibilidade cromatográfica (WRONSKI; TRAWINSKI; SKIBINSKI, 2024; LANÇAS, 2016).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, a abreviação em inglês é HPLC para *High-Performance Liquid Chromatography*) usa pressões elevadas para forçar a passagem do solvente através de colunas fechadas que contém partículas muito finas, capazes de proporcionar separações muito eficientes (com alta resolução) (HARRIS, 2017).

A espectrometria de massa é o método de detecção mais comumente utilizado em técnicas de CL e CG para análises ambientais farmacêuticas. Espectrômetros de massa quadrupolo e triplo quadrupolo são frequentemente adotados devido à sua alta sensibilidade, seletividade e ampla faixa dinâmica, sendo ideais para análises direcionadas de produtos farmacêuticos específicos. Além disso, analisadores de alta resolução, como Orbitrap e espectrômetros de massa de tempo de voo (TOF), também têm sido empregados. Esses analisadores oferecem uma resolução de massa superior e alta precisão, sendo extremamente valiosos na identificação e quantificação de compostos farmacêuticos em matrizes complexas (WRONSKI; TRAWINSKI; SKIBINSKI, 2024).

### **2.2.1 Detector de arranjo de diodos (DAD)**

O detector de arranjo de diodos (do inglês *Diode Array Detector*, DAD), funciona como um detector de varredura no UV/Visível de múltiplos comprimentos de onda. Ao utilizar o DAD é possível: (1) obter o espectro da amostra a partir de cada sinal dos fotodiodos individuais; (2) identificar o analito correspondente ao pico de absorção, uma vez que os espectros são gerados ao mesmo tempo; (3) compilar dados em um ou mais comprimentos de onda através do cromatograma, ou recolher um espectro completo em um ou mais analitos numa só análise; e (4) diferenciar dois compostos com espectros diferentes e tempos de eluição similares. Além disso, com a utilização do DAD pode-se determinar a pureza do composto, já que o *software* que acompanha o detector calcula a taxa de absorção através do pico (VIDAL, 2015; LANÇAS, 2016; HARRIS, 2017).

Com a construção do banco de dados no *software* do equipamento é possível calcular a similaridade (semelhança) dos espectros dos compostos em uma determinada amostra, uma vez que é realizada a comparação dos espectros de absorção dos analitos na mesma com os espectros do padrão dos compostos salvo no banco de dados. O espectro resultante é um gráfico onde são relacionados a absorção *versus* comprimento de onda (nm) (VIDAL, 2015).

## **2.3 Preparo da amostra**

No contexto do desenvolvimento de métodos analíticos para matrizes complexas, a etapa de preparo de amostras é considerada crucial e de extrema importância. Isso se deve à presença, nessas amostras, de compostos com propriedades físico-químicas diversas,

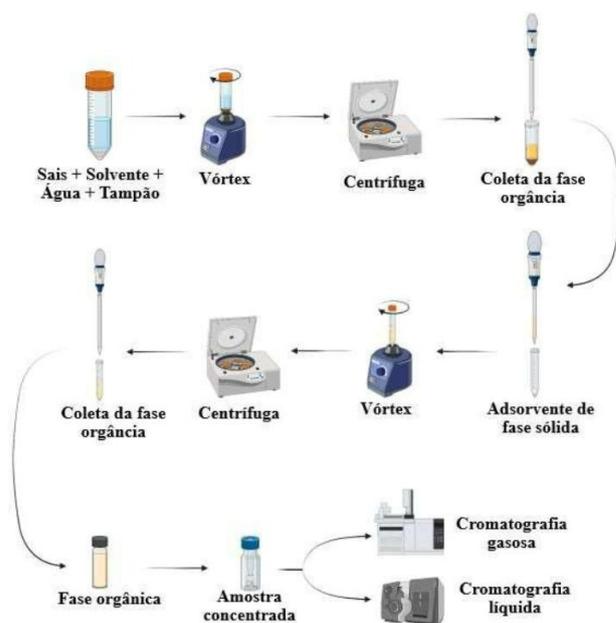
frequentemente encontrados em concentrações reduzidas (OSHITA; JARDIM, 2015). O preparo de amostra assume um papel fundamental no desenvolvimento de novos métodos analíticos, especialmente na identificação e detecção de analitos residuais ou presentes em traços (SAPOZHNIKOVA, 2018; GOLGE; KOLUMAN; KABAK, 2018).

### 2.3.1 QuEChERS

O método QuEChERS (abreviação de *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*, em português, Rápido, Fácil, Barato, Eficaz, Robusto e Seguro) representa uma versão simplificada dos métodos convencionais de extração para análise de múltiplos resíduos, proposto por Anastassiades *et al.* (2003). A metodologia original tinha como objetivo superar as limitações do monitoramento rotineiro de pesticidas em alimentos, para o qual é essencial um método simples, barato e rápido. Desde sua introdução, esse método tem conquistado ampla aceitação na comunidade científica, sendo empregado na extração de uma variedade de analitos provenientes de diferentes materiais, como, por exemplo, em amostras ambientais (PERESTRELO *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2019; BRINCO *et al.*, 2023). Neste cenário, o método QuEChERS desponta como um dos procedimentos de extração mais promissores. É conhecido por sua facilidade de uso e alta eficiência, requerendo quantidades reduzidas de amostras e solventes orgânicos, enquanto adere aos princípios da química verde. Além disso, seu emprego minimiza a necessidade de vastos conjuntos de vidraria de laboratório (PERESTRELO *et al.*, 2019).

O método QuEChERS é uma abordagem altamente eficaz de preparação de amostras, baseada na dispersão de sais para extrair (conhecido como efeito *salting-out*), permitindo o isolamento de uma ampla gama de analitos de matrizes extremamente complexas, além da purificação do extrato. Esse método eficaz e simples envolve duas etapas principais: i) extração baseada na partição por *salting-out*, promovendo um equilíbrio entre uma fase aquosa e uma orgânica (geralmente acetonitrila - ACN); ii) seguida por uma etapa de extração dispersiva em fase sólida (d-SPE), que inclui uma limpeza adicional utilizando diferentes combinações de sorventes porosos e sais para remover substâncias interferentes na matriz (Figura 1) (BRINCO *et al.*, 2023; GODFREY *et al.*, 2022; PERESTRELO *et al.*, 2019). A última etapa requer uma quantidade menor de extrato e sorvente e permite a redução ou eliminação de etapas adicionais de centrifugação, filtração e/ou precipitação (ISLAS *et al.*, 2017; RAHMAN *et al.*, 2017).

Figura 1 - Esquema simplificado para metodologia QuEChERS.



Fonte: Adaptado de Brinco *et al.* (2023).

Essa abordagem menos tendenciosa apresenta a notável vantagem de oferecer flexibilidade no método para a triagem de amostras ambientais. Essa flexibilidade foi demonstrada em trabalhos recentes, abrangendo diversas classes de analitos, como poluentes emergentes (TOWNSEND *et al.*, 2020; GODFREY *et al.*, 2020), por exemplo, produtos farmacêuticos (BERLIOZ-BARBIER *et al.*, 2015; DULAURENT *et al.*, 2016; KACHHAWAHA *et al.*, 2017) e surfactantes (XIAN *et al.*, 2016; SLIMANI *et al.*, 2017; MISHIMA-KIMURA *et al.*, 2018), bem como várias matrizes ambientais, incluindo águas residuais, biota e solo (KACHHAWAHA *et al.*, 2017; NANNOU; BOTI; ALBANIS, 2019; LUO *et al.*, 2022).

Os adsorventes mais frequentemente utilizados incluem amina primária-secundária (PSA) (MARTINS *et al.*, 2018), sílica octadecil (C18) (HOMAZAVA *et al.*, 2014), ou uma combinação de ambos (MASIÁ *et al.*, 2015), dependendo dos coextrativos presentes e das características químicas dos analitos. O PSA é eficaz na remoção de ácidos graxos e compostos orgânicos, enquanto o carbono grafitizado (GCB) demonstra eficiência na eliminação de pigmentos. Por sua vez, a C18 é capaz de reter gorduras, vitaminas e minerais (KIM *et al.*,

2019). Embora o método d-SPE seja predominantemente aplicado no processo QuEChERS, também tem sido integrado com outras técnicas de extração. Algumas destas incluem a extração assistida por ultrassom, conforme observado por VALVERDE *et al.* (2021), bem como a extração sólido-líquido, conforme estudado por KEMMERICH *et al.* (2015).

No método QuEChERS, os sais originais utilizados para a separação das fases líquido-líquido são o  $MgSO_4$  e o  $NaCl$ , os quais se ligam à água. Embora existam outras opções como cloreto de magnésio, nitrato de sódio, sulfato de sódio, cloreto de lítio e frutose, o  $MgSO_4$  e o  $NaCl$  são selecionados como sais secantes para a fase ACN durante o particionamento devido à facilidade de separação das fases líquido-líquido proporcionada por esses dois sais (ANASTASSIADES *et al.*, 2003). A adição de  $MgSO_4$  gera calor devido à reação de hidratação exotérmica, exigindo temperaturas elevadas (aproximadamente 40 – 45°C) para uma extração eficiente de pesticidas não polares (ANASTASSIADES *et al.*, 2003; LEHOTAY, 2011). Estudos também demonstraram que a utilização conjunta de  $MgSO_4$  e  $NaCl$  resulta em uma separação de fases mais eficaz do que o uso isolado de  $MgSO_4$ , reduzindo a presença de co-extrativos (ANASTASSIADES *et al.*, 2003). Além disso, o  $NaCl$  melhora a recuperação de compostos polares, auxiliando no deslocamento do solvente orgânico para a camada orgânica (KIM *et al.*, 2019).

Embora siga um esquema experimental simples, a eficácia do método QuEChERS está intrinsecamente ligada às propriedades do analito alvo, à composição da matriz, aos equipamentos e às técnicas analíticas disponíveis no laboratório. Assim, ao desenvolver um método QuEChERS, diversos parâmetros que influenciam a eficiência da extração precisam ser minuciosamente considerados e otimizados. Nesse contexto, como ponto inicial, os pesquisadores devem levar em conta o solvente de extração, a quantidade de amostra, a relação amostra/solvente, o pH, bem como o tipo e a quantidade adequada de sal para aprimorar o efeito *salting-out*. Quanto à etapa de purificação, tanto os tipos de solventes (eventualmente combinados com sais de partição) quanto as quantidades de solvente devem passar por otimização. Resumidamente, a seletividade da extração pode ser ajustada e melhorada por meio da seleção criteriosa dos solventes de extração mais eficazes, dos sais de partição e suas proporções adequadas, além das condições de tamponamento (ácido/básico) (LEHOTAY; CHEN, 2018; PERESTRELO *et al.*, 2019).

## **2.4 Validação de método analítico**

Segundo a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2018), a validação consiste na confirmação por meio de análises e na apresentação de evidências objetivas de que os requisitos específicos para um uso determinado são cumpridos. A definição de validação de método conforme o Guia de Laboratório para Validação de Métodos da EURACHEM engloba todo o processo de estudo e avaliação com o objetivo de assegurar que o método forneça resultados confiáveis e interpretáveis sobre a amostra em análise. Esse guia ressalta que os estudos de validação de um método dependem, essencialmente, da determinação dos parâmetros de desempenho, os quais são estimados durante seu desenvolvimento (EURACHEM, 2014).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define validação analítica como a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais para confirmar e oferecer evidências objetivas de que os requisitos para sua utilização sejam atendidos (ANVISA, 2017)

Devido à inexistência de uma metodologia padronizada, alguns documentos, como os da ANVISA (2017), INMETRO (2020) e MAPA (2011), são usados como guias para a validação de métodos analíticos. A seguir, serão detalhadas as figuras de mérito que serão empregadas neste trabalho.

### **2.4.1 Seletividade**

A seletividade de um método analítico representa sua habilidade em quantificar um analito na presença de outros analitos, matrizes ou substâncias que possam interferir. Um método é considerado seletivo quando é capaz de fornecer respostas distintas para vários analitos, permitindo a diferenciação entre eles (INMETRO, 2020).

Segundo a ANVISA (2017), a seletividade de um método analítico deve ser evidenciada pela capacidade de identificar ou quantificar o analito de interesse de forma inequívoca, mesmo na presença de componentes que possam coexistir na amostra, como impurezas, diluentes e elementos da matriz.

A seletividade também se relaciona à capacidade do método de gerar resultados que não sejam influenciados por efeitos da matriz. Quanto maior a seletividade, maior a confiança na identificação e classificação da amostra (EURACHEM, 2014).

Para métodos quantitativos e testes de limite, a seletividade deve ser demonstrada ao comprovar que a resposta analítica é exclusivamente atribuída ao analito, sem interferência do diluente, da matriz, de impurezas ou de produtos de degradação. Em métodos cromatográficos, é essencial confirmar a pureza cromatográfica do sinal do analito (ANVISA, 2017).

#### 2.4.1.1 Efeito matriz

A presença de substâncias na matriz da amostra pode influenciar significativamente o desempenho da análise. Em matrizes complexas, como águas superficiais ou esgotos domésticos, o efeito da matriz pode ser bastante pronunciado, podendo aumentar ou reduzir o sinal do analito, comprometendo, assim, os resultados obtidos (SILVA; COLLINS, 2011). Geralmente, o efeito de matriz é considerado um aspecto da seletividade, pois busca identificar as possíveis interferências causadas por diferentes substâncias presentes na matriz da amostra (MAPA, 2011). Portanto, ao analisar a seletividade, é crucial examinar também a existência do efeito de matriz (INMETRO, 2020).

O procedimento para avaliar o efeito de matriz depende da disponibilidade do analito, da matriz sem o analito e de amostras de referência em diferentes concentrações. Uma das abordagens para avaliar esse efeito é comparar as curvas de calibração preparadas em solvente puro com aquelas preparadas com os analitos no extrato da matriz (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

Por meio do teste F, busca-se verificar se as variações nas concentrações quantificadas nas amostras em solvente puro e nas amostras na matriz são estatisticamente semelhantes em cada nível de concentração (fortificação)  $i$ , com um determinado nível de confiança. Para realizar o teste F, utiliza-se a Equação 1 (MAPA, 2011):

$$F_{\text{cál}} = \frac{S_{i,1}^2}{S_{i,2}^2} \quad (1)$$

Onde  $S_{i,1}^2$  e  $S_{i,2}^2$  representam as variações da concentração do analito em um dado nível de fortificação ' $i$ ' nas amostras em solvente puro e nos extratos das amostras fortificadas.

Após calcular o valor do parâmetro F calculado ( $F_{\text{cal}}$ ), é necessário compará-lo com o valor de F tabelado ( $F_{\text{tab}}$ ). O valor de  $F_{\text{tab}, \alpha, v}$  ( $F$  crítico) é definido para um determinado nível

de significância ( $\alpha$ ) ou nível de confiança ( $1-\alpha$ ), juntamente com os graus de liberdade dos grupos de amostra  $v_1$  e  $v_2$  (MAPA, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Se o valor de  $F_{cal,i}$  para um determinado nível de concentração 'i' for menor que  $F_{tab, \alpha, v}$  ( $F_{cal,i} < F_{tab, \alpha, v}$ ), as variâncias para esse nível de concentração podem ser consideradas estatisticamente iguais. Em outras palavras, podemos concluir que o efeito da matriz não influencia significativamente a precisão dos resultados no nível de concentração 'i', para o nível de confiança selecionado. Se  $F_{cal,i} > F_{tab, \alpha, v}$ , as variâncias não são consideradas estatisticamente iguais, indicando que a matriz afeta a precisão dos resultados de concentração do analito obtidos pelo método (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Quando não há efeito da matriz para um determinado nível de concentração ( $F_{cal,i} < F_{tab, \alpha, v}$ ), os desvios padrão (s) dos dois grupos de análise podem ser combinados para obter o desvio padrão combinado ( $s_{comb}$ ) e realizar o teste t de Student. Este teste visa avaliar a igualdade estatística das médias das concentrações  $x_1$  e  $x_2$  obtidas para as amostras do analito em solvente puro (amostras não matrizadas) e nas amostras matrizadas, em cada nível de concentração 'i' (MAPA, 2011). As equações a seguir (Equação 2 e Equação 3) são utilizadas para o cálculo do teste t e do desvio padrão combinado (MAPA, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

$$t_{cal} = \frac{|x_{i,1} - x_{i,2}|}{\sqrt{s_{comb}^2 \left( \frac{1}{N_{i,1}} + \frac{1}{N_{i,2}} \right)}} \quad (2)$$

Onde:

$$s_{comb}^2 = \frac{(N_{i,1}-1)s_{i,1}^2 + (N_{i,2}-1)s_{i,2}^2}{(N_{i,1} + N_{i,2} - 2)} \quad (3)$$

Em que:  $x_{i,1}$  e  $x_{i,2}$  são as médias das concentrações determinadas para as réplicas das amostras com analito em solvente puro e para réplicas com analito na matriz;  $s_{i,1}$  e  $s_{i,2}$  são os desvios padrão das concentrações do analito no i-ésimo nível de fortificação; e  $N_{i,1}$  e  $N_{i,2}$  correspondem ao número de réplicas analisadas em cada grupo de amostras (analito em solvente puro e analito em amostras matrizada) no nível de concentração.

A partir dessa análise podemos ter duas conclusões: (1) Se o valor de  $t_{cal,i}$ , para um dado nível de concentração i, for menor que  $t_{tab, \alpha, v}$  ( $t_{cal,i} < t_{tab, \alpha, v}$ ), pode-se concluir que os constituintes da matriz da amostra não afetam a determinação do analito pelo método

considerado; (2) Se  $t_{cal,i} > t_{tab,\alpha,v}$ , pode-se concluir que os constituintes da matriz possuem efeito significativo sobre a determinação da concentração do analito pelo método considerado (MAPA, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2018; BELMONTE, 2023).

Se, em um dado nível de concentração  $i$  do estudo de efeito de matriz, concluir-se que  $F_{cal,i} > F_{tab,\alpha,v}$ , o efeito matriz deve ser avaliado pelo teste  $t$  de Student, por meio da Equação 4 (MAPA, 2011):

$$t_{cal} = \frac{|x_{i,1} - x_{i,2}|}{\sqrt{\frac{s_{i,1}^2}{N_{i,1}} + \frac{s_{i,2}^2}{N_{i,2}}}} \quad (4)$$

Nessa situação, o cálculo do número de graus de liberdade ( $v$ ) para um dado nível de concentração  $i$ , para que se possa determinar o valor do parâmetro  $t_{tab,\alpha,v}$ , deve ser utilizado a Equação 5 (MAPA, 2011):

$$v = \frac{\left(\frac{s_{i,1}^2}{N_{i,1}} + \frac{s_{i,2}^2}{N_{i,2}}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_{i,1}^2}{N_{i,1}}\right)^2}{N_{i,1}-1} + \frac{\left(\frac{s_{i,2}^2}{N_{i,2}}\right)^2}{N_{i,2}-1}} - 2 \quad (5)$$

A interpretação final do teste  $t$ , nesse caso, é análoga à descrita anteriormente, ou seja: (1) Se o  $t_{cal,i} < t_{tab,\alpha,v}$ , não há efeito significativo da matriz sobre a determinação do analito pelo método; (2) Se o  $t_{cal,i} > t_{tab,\alpha,v}$ , há efeito significativo da matriz sobre a determinação do analito pelo método (NASCIMENTO *et al.*, 2018; BELMONTE, 2023).

#### 2.4.2 Faixa de trabalho

A faixa de trabalho refere-se ao intervalo entre a menor e a maior concentração do analito na amostra para a qual foi demonstrado que o método analítico mantém um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade (INMETRO, 2020). Essa faixa deve ser estabelecida com base nos estudos de linearidade, considerando também os resultados de precisão e exatidão, e sua determinação é dependente da aplicação pretendida (ANVISA, 2017).

### 2.4.3 Linearidade

A linearidade refere-se à capacidade do método em gerar respostas analíticas diretamente proporcionais à concentração do analito de interesse dentro de uma faixa de aplicação específica. A relação entre o sinal de resposta e a concentração é estabelecida empiricamente, utilizando sinais medidos para concentrações conhecidas (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

Normalmente, são empregados vários níveis de concentração, preferencialmente a partir de cinco, e executados em triplicata para elaborar a curva analítica. A quantificação requer o entendimento da relação entre a resposta medida e a concentração do analito. A linearidade é alcançada por meio de padronização interna ou externa, sendo formulada como uma expressão matemática utilizada para calcular a concentração do analito na amostra real (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

A equação linear que relaciona ambas as variáveis é expressa como (Equação 6):

$$y = a + bx \quad (6)$$

Onde:

y: resposta medida (sinal instrumental);

x: concentração;

a: coeficiente linear;

b: coeficiente angular.

A linearidade de um método pode ser avaliada por meio da representação gráfica dos resultados de resposta em relação à concentração do analito, além da verificação por meio da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados. Antes de realizar a regressão linear, é fundamental verificar a ausência de valores discrepantes (*outliers*) em cada nível de concentração e a homogeneidade (igualdade das variâncias) dos dados (INMETRO, 2020).

Após obter a equação da curva de calibração, a linearidade é quantificada pelo coeficiente de correlação linear (R), derivado da regressão linear dos coeficientes da equação da curva. A ANVISA estabelece um critério mínimo aceitável de linearidade com valores de  $R \geq 0,99$ , enquanto o INMETRO considera linearidade satisfatória com valores de  $R > 0,90$  (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

#### 2.4.3.1 Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)

Conforme mencionado por Skoog *et al.* (2014), a análise de regressão oferece uma maneira objetiva de verificar a linearidade e de especificar as incertezas relacionadas ao seu subsequente uso.

Para validar a linearidade e a significância das curvas analíticas, é essencial realizar o teste F. Esse teste compara o valor de  $F_{cal}$  (Equação 7) com o valor de  $F_{tab}$ , utilizando um nível de confiança de 95% (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; SKOOG *et al.*, 2014).

$$F = \frac{SS_{regr}}{SS_{resid}} \quad (7)$$

Onde  $SS_{regr}$  representa a soma dos quadrados da regressão e  $SS_{resid}$  é a soma dos quadrados dos resíduos.

A comparação é realizada com base em duas hipóteses:  $F_{cal} > F_{tab}$  e  $F_{cal} < F_{tab}$  (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

- Se  $F_{cal} > F_{tab}$ , a conclusão, com o nível de confiança estabelecido, é que 'b' não é igual a zero, indicando que a inclinação da reta de regressão não é nula. Nesse caso, a regressão é considerada significativa.
- Se  $F_{cal} < F_{tab}$ , não há evidência de uma relação linear entre as variáveis x e y. Portanto, nesse contexto, não faz sentido utilizar a regressão.

#### 2.4.3.2 Teste de significância dos parâmetros de calibração

O ideal seria que as linhas de regressão das curvas de calibração passassem pela origem, representando o ponto (0,0) nos eixos cartesianos e alcançando uma calibração perfeita. Para avaliar a significância estatística dos parâmetros de regressão 'a' e 'b' dos modelos obtidos experimentalmente para as curvas de calibração, é útil compará-los com valores teóricos esperados,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$  (DANZER; CURRIER, 1998; LIGIERO *et al.*, 2009; *appud* NASCIMENTO *et al.*, 2018).

O teste de significância dos parâmetros de calibração é baseado em um teste de hipótese utilizando o teste t de Student para comparar os valores estimados para a inclinação (b) e o intercepto (a) com os valores de referência,  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$  (DANZER; CURRIER, 1998; *appud* NASCIMENTO *et al.*, 2018). O teste segue os seguintes passos:

Primeiramente, são calculados os desvios padrão da inclinação ( $S_b$ ) e do intercepto ( $S_a$ ). Em seguida, os valores de  $t_{cal}$  para a inclinação e intercepto são calculados pelas Equações 8 e 9:

$$t_{cal,a} = \frac{|a - \alpha|}{S_a} \quad (8)$$

$$t_{cal,b} = \frac{|b - \beta|}{S_b} \quad (9)$$

Finalmente, os valores obtidos para  $t_{cal}$  devem ser confrontados com o valor de  $t_{tab}$ , considerando o número de graus de liberdade como  $(p - 2)$  para um modelo linear, em que  $p$  representa o número de níveis de concentração da calibração (NASCIMENTO *et al.*, 2018):

- Se o  $t_{cal} < t_{tab}$ , isso indica que o valor do parâmetro de calibração não difere significativamente do valor teórico esperado, não sendo estatisticamente relevante;
- Se o  $t_{cal} > t_{tab}$ , isso sugere que o valor do parâmetro de calibração difere significativamente do valor teórico esperado, sendo estatisticamente significativo.

#### 2.4.4 Sensibilidade

Sensibilidade analítica refere-se à mudança na resposta do instrumento correspondente a uma variação na quantidade medida (EURACHEM, 2014). Segundo Harris (2017), sensibilidade é definida como 'a capacidade do método em distinguir, de forma confiável e mensurável, as variações de concentração do analito.' Em outras palavras, quanto maior a inclinação da reta (coeficiente angular), maior a sensibilidade do método para o analito em estudo (ABNT, 2017; INMETRO, 2020).

O coeficiente de sensibilidade ( $S$ ) é dado por (ELLISON; BARWICK; FARRANT, 2009):

$$S = \frac{dx}{dc} \quad (10)$$

Em que,  $S$  é o coeficiente de sensibilidade (ou sensibilidade);  $dx$  é a variação da resposta e  $dc$  é a variação da concentração.

#### 2.4.5 Limite de detecção (LD)

O Limite de Detecção (LD) representa a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, embora não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas. Sua determinação leva em conta as características específicas do método analítico utilizado e pode ser realizada por meio de métodos visuais, como a razão sinal-ruído, fundamentada na análise do branco, ou através de parâmetros obtidos a partir da curva de calibração (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

Para a determinação baseada em parâmetros da curva analítica, o LD pode ser estimado pela Equação 11 (ANVISA, 2017, INMETRO, 2020):

$$LD = \frac{3,3 \cdot s}{b} \quad (11)$$

Em que,  $s$  é a estimativa de desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio-padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação, e  $b$  é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

#### 2.4.6 Limite de quantificação (LQ)

O Limite de Quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Assim como o LD, o LQ pode ser determinado pelos mesmos métodos. Quando baseado nos parâmetros da curva analítica, o LQ pode ser estimado usando a Equação 12 (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020):

$$LQ = \frac{10 \cdot s}{b} \quad (12)$$

Em que,  $s$  é a estimativa de desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio-padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação, e  $b$  é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

### 2.4.7 Precisão

A precisão refere-se à estimativa da dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes, repetidos em uma mesma amostra, em amostras semelhantes ou em padrões, realizados sob condições definidas. Essa medida é expressa quantitativamente através do desvio padrão (s) ou do desvio padrão relativo (DPR), conhecido também como coeficiente de variação (CV) (Equação 13). É importante destacar que o limite de precisão aceitável varia de acordo com a concentração do analito (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (13)$$

Em que, s é o desvio padrão das medições e  $\bar{x}$  é a média das medições.

A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade (MAPA, 2011; ANVISA, 2017; INMETRO 2020).

- **Repetibilidade:** Representa a concordância entre resultados de medições sucessivas do mesmo método, realizadas sob idênticas condições de medição: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento, local e repetições em um curto intervalo de tempo (ARAÚJO, 2014; INMETRO, 2020).
- **Precisão Intermediária:** Indica a variação relativa às mudanças dentro de um mesmo laboratório, provenientes de fatores como diferentes dias, analistas, equipamentos ou sua combinação. Esta precisão reflete a variabilidade dos resultados dentro de um laboratório. Para avaliar a influência de diferentes analistas na medição, os resultados dos estudos efetuados sob condições variadas podem ser comparados pelos testes F e t ou pela Análise de Variância (ANOVA) (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).
- **Reprodutibilidade:** Refere-se ao grau de concordância entre os resultados de medições da mesma amostra, realizadas em condições diversas, como diferentes operadores, locais, equipamentos, etc. Este conceito é relacionado aos resultados de estudos colaborativos entre laboratórios ao analisar uma amostra em comum (ARAÚJO, 2014).

### 2.4.8 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais do método em estudo e um valor considerado verdadeiro (ANVISA, 2017). Esse parâmetro é sempre considerado dentro de certos limites, estando associado aos valores de precisão. Esses limites podem ser mais restritos em níveis mais elevados de concentração do analito e mais amplos em concentrações traço do analito. Diversos métodos são empregados para determinar a exatidão de um método, incluindo estudos de Materiais de Referência Certificados (MRC), comparações entre métodos e estudos de recuperação (fortificação) (ARAÚJO, 2014; ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

A recuperação do analito pode ser estimada através da análise de amostras fortificadas em pelo menos três concentrações distintas, com quantidades conhecidas do analito. A fórmula para calcular a recuperação é dada pela Equação 14 (MAPA, 2011; INMETRO, 2020):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \cdot 100 \quad (14)$$

Em que,  $C_1$  é a concentração do analito na amostra fortificada;  $C_2$  é a concentração do analito na amostra não fortificada e  $C_3$  é a concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

## 2.5 Métodos de remoção de fármacos

As Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) convencionais geralmente são concebidas em três estágios de tratamento: um primeiro estágio que abrange triagem, flotação, coagulação-floculação e sedimentação, seguido por uma segunda etapa composta por um reator biológico de lodos ativados, e, por fim, uma etapa de desinfecção utilizando ozônio ou compostos de cloro. Esse sistema de tratamento foi desenvolvido para efetivamente remover componentes como sólidos suspensos, matéria orgânica e alguns poluentes regulamentados pelos órgãos governamentais. No entanto, sua eficácia pode ser limitada na remoção de fármacos, devido à sua baixa biodegradabilidade e alta persistência (KHAN *et al.*, 2023; VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022).

Dentro da etapa de tratamento secundário das águas residuais, os métodos biológicos são rotineiramente empregados para eliminar resíduos orgânicos, sólidos em suspensão e, ocasionalmente, contaminantes emergentes. Tecnologias comuns incluem o processo de lodo ativado convencional, biorreatores de membrana e biofiltros. Essas abordagens são amplamente adotadas em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) devido à sua capacidade de lidar com grandes volumes de água. No processo de lodo ativado, as moléculas orgânicas são degradadas em tanques de lodo ativado, usando sistemas aeróbicos ou anaeróbicos, frequentemente regulados para temperatura e Demanda Química de Oxigênio (DQO). No entanto, sua aplicação pode ser limitada em efluentes com altas concentrações de compostos tóxicos para microrganismos (KHAN *et al.*, 2023).

A sorção é um método promissor para remover CEs da água potável e águas residuais. Por exemplo, na técnica de adsorção, uma molécula farmacêutica ou seus metabólitos podem ser retidos na superfície de um material adsorvente sólido, de maneira simples e eficaz. No entanto, a geração de adsorventes comerciais, como carvão ativado, minerais e argilas, implica custos operacionais elevados. Para mitigar esses custos e minimizar os impactos ambientais, muitos pesquisadores estão focados no desenvolvimento de materiais adsorventes a partir de resíduos agrícolas e industriais como alternativas viáveis aos adsorventes comerciais (SINGH *et al.*, 2021, 2022; LU *et al.*, 2022).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm um potencial extraordinário para tratar uma ampla gama de contaminantes emergentes. Esses métodos são baseados na produção *in-situ* de radicais livres, geralmente hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), que são altamente reativos e menos seletivos do que os oxidantes tradicionais, possibilitando a mineralização completa de contaminantes orgânicos. Entre esses processos estão a fotólise, ozonização, fotocatalise heterogênea, Fenton e foto-Fenton (KHAN *et al.*, 2023).

As tecnologias de separação por membrana, como eletrodialise, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (RATHI; KUMAR, 2020), operam com membranas finas, porosas e tipicamente poliméricas. Os contaminantes são filtrados através dessas membranas, com fatores como tamanho das partículas dissolvidas, solubilidade, carga iônica e difusividade influenciando seu desempenho. A eletrodialise usa um potencial elétrico para transportar íons através de membranas semipermeáveis. A microfiltração com poros de 0,1–10  $\mu\text{m}$  remove bactérias e parcialmente vírus, enquanto a ultrafiltração com poros de 0,001–0,1  $\mu\text{m}$  elimina completamente os vírus. Ultrafiltração é frequentemente aplicada como pré-tratamento para nanofiltração e osmose reversa, que possuem poros de cerca de 0,001  $\mu\text{m}$  e 0,0005  $\mu\text{m}$ , respectivamente (VARSHA; KUMAR; RATHI, 2022).

A eletrocoagulação (EC) é um método de coagulação de compostos orgânicos sem o uso de coagulantes químicos. Ela gera complexos de hidróxido que aglomeram partículas, facilitando sua remoção por filtração simples. Durante o processo, eletrodos de ânodos solúveis, geralmente de ferro ou alumínio, criam flocos de hidróxido metálico. Fenômenos como oxidação anódica, redução catódica, coagulação e adsorção são envolvidos. Este método não enriquece o líquido com ânions ou aumenta o teor de sais comparado à precipitação química do metal, resultando em lamas metálicas compactas. Além disso, a eletrocoagulação é simples, de curto tempo de retenção e fácil operação, reduzindo custos em aplicações industriais (YASASVE *et al.*, 2022).

A Tabela 1 compila várias técnicas para o tratamento de contaminantes emergentes, incluindo fármacos, e destaca suas vantagens e desvantagens específicas. Enquanto isso, na Tabela 2, é apresentada a eficiência de remoção de fármacos por diferentes métodos de tratamento.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de contaminantes emergentes. *Continua.*

| Tecnologia de tratamento            | Vantagens  | Desvantagens   | Referência  |
|-------------------------------------|--|--|---|
| Métodos de tratamento convencionais | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Escalável;</li> <li>• Remove a maioria dos tipos de poluentes;</li> <li>• Método bem estabelecido.</li> </ul>                                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A eficiência de remoção não é satisfatória;</li> <li>• Altos custos operacionais e de manutenção;</li> <li>• Gera enormes quantidades de lama.</li> </ul>         | ISMAIL; MOKHTAR, 2021   |
| Tratamento Biológico                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamento ecológico;</li> <li>• Baixo custo de operação;</li> <li>• Eficaz para poluentes orgânicos.</li> </ul>                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ritmo de processo lento;</li> <li>• Necessidade de condições ideais;</li> <li>• Geração de subprodutos, como gases nocivos.</li> </ul>                            | AHMED <i>et al.</i> , 2021;<br>HUSSAIN <i>et al.</i> , 2021         |
| Processo Oxidativo Avançado         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta eficiência de conversão;</li> <li>• Não seletivo;</li> <li>• Tempo de resposta rápido;</li> <li>• Fonte de energia renovável.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Custos operacionais;</li> <li>• Reutilização e regeneração de catalisadores;</li> <li>• Escalabilidade;</li> <li>• Produção de intermediários tóxicos.</li> </ul> | ISMAIL; MOKHTAR, 2021;<br>NEELGUND; OKI, 2020;<br>YOUNIS; KIM, 2020 |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de contaminantes emergentes. *Continuação.*

| Métodos de remediação | Vantagens   | Desvantagens  | Referência                      |
|-----------------------|---|---|---------------------------------|
| Coagulação Química    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acelera o tempo de sedimentação dos sólidos;</li> <li>• Sedimentação de partículas coloidais mais finas e contaminantes minerais.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer adição de produtos químicos;</li> <li>• Grandes volumes de lodos gerados;</li> <li>• As dosagens precisam ser exatas.</li> </ul>  | TANG <i>et al.</i> , 2016       |
| Eletrocoagulação      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Não há adição de reagentes químicos;</li> <li>• Podem ser tratados grandes volumes e maiores cargas orgânicas;</li> <li>• Eletroflotação de partículas por bolhas de hidrogênio;</li> <li>• Custo do eletrodo é relativamente baixo;</li> <li>• É provável que a operação seja executada em modo contínuo;</li> <li>• É um processo de tratamento moderadamente rápido.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• É possível que seja necessário realizar ajustes no pH;</li> <li>• Substituição periódica dos eletrodos sacrificiais;</li> <li>• Lodo é produzido durante a operação;</li> <li>• Requer energia elétrica;</li> <li>• Custo operacional alto.</li> </ul> | PADMAJA; CHERUKURI; REDDY, 2020 |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de tratamento de contaminantes emergentes. *Conclusão.*

| <b>Métodos de remediação</b> | <b>Vantagens</b>   | <b>Desvantagens</b>  | <b>Referência</b>                                      |
|------------------------------|--|--|--|
| Osiose Reversa               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• O método mais eficaz para remover a dureza da água;</li> <li>• A membrana retém íons;</li> <li>• Manutenção simples;</li> <li>• Capaz de potencialmente eliminar pesticidas clorados e compostos orgânicos voláteis (COVs)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo elevado de energia;</li> <li>• Custo da membrana é relativamente alto;</li> <li>• Grande quantidade de água é desperdiçada durante o processo;</li> <li>• Ocorrem problemas como incrustações na membrana.</li> </ul> | LOPERA; RUIZ; ALONSO, 2019                             |
| Oxidação eletroquímica       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nenhuma geração de subprodutos perigosos;</li> <li>• Sem necessidade de catalisador;</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Demorado;</li> <li>• Fonte de energia necessária;</li> <li>• Manutenção dos eletrodos.</li> </ul>   | VINAYAGAM <i>et al.</i> , 2024                         |
| Adsorção                     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor consumo de energia, condições operacionais simples e menor produção de lodo;</li> <li>• Baixo custo;</li> <li>• Alta eficiência;</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Regeneração e reutilização de adsorventes;</li> <li>• Custo dos adsorventes.</li> </ul>   | GKIKI; MITROPOULOS; KYZAS, 2022; ISMAIL; MOKHTAR, 2021 |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 2 – Eficiência de remoção de fármacos por diferentes métodos de tratamento. *Continua.*

| <b>Tipo de tratamento</b> | <b>Matriz</b>   | <b>Parâmetros</b>   | <b>Contaminantes</b> | <b>Taxa de Remoção</b>   | <b>Referência</b>   |
|---------------------------|-----------------|---|----------------------|--|---|
| Biológico                 | Águas residuais | Tratamento convencional<br>+ Lodo ativado<br>convencional<br>Modo anaeróbico,<br>anóxico e aeróbico | Clotrimazol          | 70% adsorvido no<br>lodo   | ÖSTMAN; FICK;<br>TYSKLIND, 2018   |
|                           |                 | Adsorção  | Solução sintética    | Adsorvente: biochar<br>obtido da semente do<br>abacate<br>$C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$<br>$\text{pH} = 7$<br>Massa do adsorvente = 30<br>mg | Amoxicilina<br>Cafeína<br>Captopril<br>Enalapril<br>Meloxicam<br>Nimesulida<br>Paracetamol<br>Propranolol<br>Diclofenaco de sódio<br>Tetraciclina |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 2 – Eficiência de remoção de fármacos por diferentes métodos de tratamento. *Continuação.*

| Tipo de tratamento       | Matriz  | Parâmetros  | Contaminantes  | Taxa de Remoção  | Referência                    |
|--------------------------|---|---|--|--|-------------------------------|
| Fotocatálise heterogênea | Águas residuais   | Lâmpada de vapor Hg de média pressão de 125 W ( $\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$ )<br>1,0 mg L <sup>-1</sup> IBP; 1000 mg L <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> ; pH 7,8; 60 min.                             | Ibuprofeno   | 60% de degradação do IBP e 45% de mineralização  | CANDIDO <i>et al.</i> , 2016  |
| Foto-Fenton              | Água destilada, águas residuais simuladas e águas residuais hospitalares brutas | Radiação solar<br>500 µg L <sup>-1</sup> de cada composto; 3 g L <sup>-1</sup> de esferas de alginato de Fe(III); pH 5,0; 25 mg L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (adições em 0, 61, 88 e 117 min). | Nimesulida<br>Furosemida<br>Paracetamol<br>Propranolol<br>Dipirona<br>Fluoxetina<br>Progesterona<br>Diazepam | 100% de degradação de dipirona, paracetamol e furosemida. 99% para propranolol, 79% para progesterona, 72% para diazepam, 62% para nimesulida e 45% para fluoxetina. | LUMBAQUE <i>et al.</i> , 2019 |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 2 – Eficiência de remoção de fármacos por diferentes métodos de tratamento. *Continuação.*

| <b>Tipo de tratamento</b> | <b>Matriz</b>                         | <b>Parâmetros</b>   | <b>Contaminantes</b>  | <b>Taxa de Remoção</b>  | <b>Referência</b>            |
|---------------------------|---------------------------------------|---|---|---|------------------------------|
| UV/O <sub>3</sub>         | Água ultrapura<br>Efluente de<br>ETAR | Lâmpada de vapor de<br>mercúrio de baixa pressão<br>( $\lambda = 254$ nm); 0,08 mM<br>O <sub>3</sub> ; T = 20 °C  | Azitromicina<br>Norfloxacina<br>Ofloxacina<br>Roxitromicina | $\geq 98\%$ (água)<br>> 87% (efluente)                                      | LIU <i>et al.</i> , 2014     |
| Fotólise direta           | Água ultrapura                        | Lâmpada de vapor de<br>mercúrio de baixa pressão<br>( $\lambda = 254$ nm); T = 19 °C  | Amoxicilina<br>Ampicilina<br>Piperacilina<br>Penicilina V   | ~100% amoxicilina e<br>ampicilina<br>~95% penicilina V<br>~90% piperacilina | TIMM <i>et al.</i> , 2019    |
| Eletrocoagulação          | Efluente<br>hospitalar                | Eletrodos: Al – Al;<br>Densidade de corrente: 13<br>mA cm <sup>-2</sup> ; NaCl = 500 mg<br>L <sup>-1</sup> ; Distância entre<br>eletrodos: 30 mm; pH: 5-9<br>e Tempo de tratamento:<br>60 min | Sulfametoxazol<br>Trimetoprima                              | Sulfametoxazol: 88%<br>Trimetoprima: 33%                                    | MARTINS <i>et al.</i> , 2011 |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 2 – Eficiência de remoção de fármacos por diferentes métodos de tratamento. *Conclusão.*

| <b>Tipo de tratamento</b> | <b>Matriz</b>      | <b>Parâmetros</b>  | <b>Contaminantes</b>      | <b>Taxa de Remoção</b>                  | <b>Referência</b>                |
|---------------------------|--------------------|--|---------------------------|---|----------------------------------|
| Eletrocoagulação          | Solução sintética  | Eletródos: Fe – Fe;<br>Densidade de corrente: 25 mA cm <sup>-2</sup> ; Eletrólito = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Distância entre eletródos: 0,5 cm; pH: 6,5 e Tempo de tratamento: 20 min               | Flurbiprofeno             | 44%                                     | BARISÇI <i>et al.</i> , 2015     |
| Eletrocoagulação          | Águas subterrâneas | Eletródos: Fe – Al;<br>Corrente: 2 A; Eletrólito = Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; Distância entre eletródos: 3 cm; pH: 5; Concentração dos fármacos: 40 mg L <sup>-1</sup> e Tempo de tratamento: 110 min | Ibuprofeno<br>Paracetamol | 50,96% Ibuprofeno<br>22,76% Paracetamol | NEGARESTANI <i>et al.</i> , 2020 |
| Oxidação eletroquímica    | Solução sintética  | V = 250 mL; C <sub>0</sub> = 101,65 mg L <sup>-1</sup> ; Densidade de corrente = 50 mA cm <sup>-2</sup> ; Ânodo = Sb dopado SnO <sub>2</sub> ; Cátodo = Folha de aço inoxidável                              | Norfloxacina              | 98%                                     | MORA-GOMEZ <i>et al.</i> , 2019  |

Fonte: a autora (2024).

### 2.5.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se baseiam na geração *in situ* de oxidantes potentes e não seletivos, utilizados para oxidar compostos orgânicos (SGROI *et al.*, 2021; LUO *et al.*, 2021). Esses processos desempenham um papel essencial na oxidação e mineralização de poluentes orgânicos, produzindo espécies reativas de oxigênio (ERO), como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), radicais superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) e sulfatos (MA *et al.*, 2021; WANG; ZHUAN, 2020; MAZIVILA *et al.*, 2019). Em especial, o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) se destaca por sua impressionante capacidade oxidante, com um potencial de oxidação de 2,8 eV, sendo superado apenas pelo flúor, que apresenta 2,87 eV (LIU *et al.*, 2019; GHANBARI; MORADI, 2017). A geração de radicais  $\cdot\text{OH}$  ocorre através da utilização de oxidantes poderosos, como ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou radiação ultravioleta (UV) (PANDIS *et al.*, 2022; DENG; ZHAO, 2015; FOUAD *et al.*, 2023)

Os POAs oferecem diversas vantagens, tais como alta eficiência na mineralização, rápida taxa de reação de oxidação e a ausência de poluição secundária (AMOR *et al.*, 2019; MIKLOS *et al.*, 2019; SGROI; SNYDER.; ROCCARO, 2021; ZHANG *et al.*, 2020). Esses métodos são capazes de degradar parcial ou mesmo completamente poluentes orgânicos à dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, por meio da geração de radicais altamente ativos (ZHAO *et al.*, 2017). Isso é realizado por diferentes mecanismos, incluindo reações de Fenton, oxidação fotocatalítica, reações de oxidação eletroquímica, oxidação sonoquímica e POAs baseados em radicais sulfato (SR-POAs) (MA *et al.*, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2017).

Em muitos POAs, a produção eficiente de espécies reativas de oxigênio (ERO) desempenha um papel crítico na determinação da capacidade de oxidação. A geração eficaz de ERO e a minimização da resistência à transferência de massa são fatores-chave para os POAs. Além disso, as condições operacionais dos POAs têm um impacto significativo na eficiência da degradação (MA *et al.*, 2021). Apesar do seu grande potencial na área de tratamento de águas residuais e dos recentes avanços do conhecimento científico, os POAs ainda são pouco utilizados em escala piloto e industrial, principalmente devido aos elevados custos de equipamentos e processos (IOVINO *et al.*, 2016) Além disso, a eficiência dos POA é influenciada pela composição das águas residuais e muitas vezes os seus fluxos residuais necessitam de ser tratados e geridos posteriormente, exigindo a combinação de diversas técnicas de remoção (UNAL *et al.*, 2019; ZENG *et al.*, 2015).

Adicionalmente, íons inorgânicos (como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) e substâncias orgânicas (tais como ácido húmico, ácido fórmico, ácido cítrico) podem tanto promover quanto dificultar

a ação do oxidante em águas residuais orgânicas reais (LEE *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2019; GUO *et al.*, 2021; OZAKI *et al.* 2021).

#### 2.5.1.1 Fotólise direta (UV)

Os métodos fotolíticos de degradação de poluentes dissolvidos em água baseiam-se no fornecimento de energia a compostos químicos na forma de radiação, que é absorvida por diferentes moléculas para atingir estados excitados durante o tempo necessário para sofrer diferentes reações químicas. As moléculas absorvem energia radiante na forma de unidades quantizadas chamadas fótons, que fornecem a energia necessária para excitar elétrons específicos e formar radicais livres que passam por uma série de reações em cadeia para fornecer os produtos da reação. Esses radicais livres podem ser gerados por homólise de ligações fracas, ou por transferência eletrônica do estado excitado da molécula orgânica para o oxigênio molecular, resultando no radical superóxido ( $\cdot O^2^-$ ), ou outros reagentes químicos, como ozônio ou peróxido de hidrogênio para que os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) sejam produzidos (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020; OZAKI *et al.*, 2021). Como resultado, os compostos presentes na solução sofrem oxidação (ALI *et al.*, 2023). Esses métodos fotolíticos utilizam radiação UV devido à maior energia de seus fótons, conforme indicado pela equação de Planck:

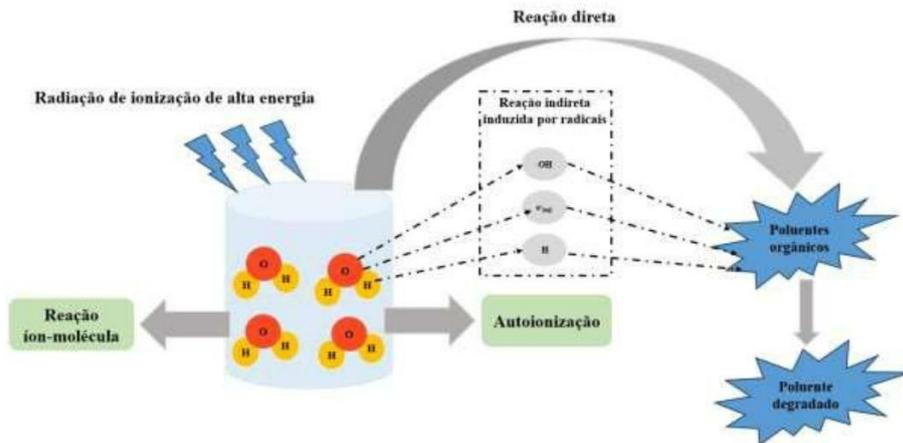
$$E_{\lambda} = hc/\lambda \quad (15)$$

onde  $E_{\lambda}$  é a energia de um fóton associada ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação;  $h$  é a constante de Planck; e  $c$  é a velocidade da luz.

Dessa forma, fotólise engloba todos os processos químicos em que um composto é decomposto diretamente ou indiretamente pela ação da luz, conforme demonstrado na Figura 2 (FUZIKI *et al.*, 2023). Esse processo pode ser desencadeado pela absorção direta de cromóforos leves ou indiretamente pela liberação de espécies reativas durante a fotossensibilização (LU; WANG; SHEN, 2023). Assim, a fotólise direta envolve a interação da luz com as moléculas para causar sua dissociação em fragmentos mais simples. Por esta razão, em qualquer processo em que seja utilizada radiação UV, pode ocorrer fotólise. A intensidade e o comprimento de onda da radiação ou o rendimento quântico do composto a ser eliminado são fatores que influenciam o desempenho do processo (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO;

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). Como fonte de radiação UV, geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio (OPPENLÄNDER, 2002).

Figura 2 – Representação esquemática da degradação de poluentes por radiação.



Fonte: Adaptado de Vinayagam *et al.* (2024).

A fotodegradação indireta é devida à oxidação mediada por radicais que são gerados quando a luz excita algumas moléculas, comumente conhecidas como fotossensibilizadores. Matéria orgânica dissolvida – particularmente ácidos húmicos e fúlvicos – e íons nitrato são dois exemplos de fotossensibilizadores geralmente encontrados em ambientes aquáticos. Vale ressaltar que a geração de radicais pelos sensibilizadores é um processo mediado pela luz UV e, portanto, ocorre a fotodegradação indireta em detrimento da fotólise direta (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

No ambiente aquático, esses processos assumem importância significativa devido à capacidade de gerar radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). A absorção da água aumenta gradualmente na faixa de aproximadamente 190 a 120 nm (AZRAGUE *et al.*, 2005), e sua excitação eletrônica pode resultar na formação de átomos de hidrogênio e radicais hidroxila, conforme demonstrado pelas Equações (16) e (17).





Esta técnica apresenta a vantagem de gerar  $\cdot\text{OH}$  sem a necessidade de um oxidante adicional. A reação (Equação 16), na qual  $\cdot\text{OH}$  e  $\cdot\text{H}$  são produzidos, pode ser empregada para oxidar produtos inorgânicos e iniciar a degradação oxidativa e mineralização de compostos orgânicos (GONZALEZ *et al.*, 2004). Nas reações (Equação 16) e (Equação 17), os intermediários são gerados com uma eficiência considerável. Essas espécies reativas têm a capacidade de desencadear uma série de reações secundárias, controladas por difusão, resultando na formação de íons e moléculas mais estáveis, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A degradação fotolítica de um composto é principalmente influenciada pela estrutura molecular e pelo espectro de absorção desse composto (LIAN *et al.*, 2015). É importante destacar que a fotodegradação de cada molécula dissolvida na água é amplamente influenciada por diversos fatores experimentais, como o volume da solução, a turbidez e, em ambientes aquáticos reais, a presença de outras espécies. Estas podem intensificar a fotodegradação através da geração robusta de espécies ativas quando expostas à irradiação (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020) ou atuar como agentes de eliminação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , como nitrito/nitrato, matéria orgânica dissolvida, carbonatos, entre outros (GUO *et al.*, 2021; OZAKI *et al.*, 2021).

Dentre as principais vantagens deste grupo de POAs, vale ressaltar que a fotólise é um tratamento livre de produtos químicos que requer manutenção e custos operacionais relativamente baixos. Além disso, o UV provou a sua versatilidade e capacidade de promover a clivagem da ligação química de uma ampla variedade de compostos refratários (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

Deve-se notar, entretanto, que a radiação ultravioleta por si só não é normalmente aplicada como um processo de oxidação avançada (POA). O uso da irradiação UV, juntamente com outros oxidantes, pode contribuir para a degradação dos poluentes parentais, bem como de subprodutos potencialmente nocivos (SHU; CHANG, 2005; WOLS; HOFMAN-CARIS, 2012). Além disso, a maioria das lâmpadas UV de baixa pressão disponíveis comercialmente emitem aproximadamente 5% da radiação de comprimento de onda próximo a 185 nm, o que produz ozônio no reator. Assim, o UV tem sido amplamente utilizado combinado com agentes oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio para aumentar a geração de radicais hidroxila, como será exposto nas próximas seções deste trabalho (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020; FUZIKI *et al.*, 2023).

### 2.5.1.2 UV/O<sub>3</sub>

O ozônio é um poderoso agente oxidante capaz de reagir com um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. Seu alto potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,08 \text{ V}$ ) e a ausência de formação de subprodutos perigosos durante o processo aumentaram a importância desta técnica no tratamento de água nas últimas décadas. A principal desvantagem é a necessidade de gerar ozônio a partir do oxigênio, para o qual é utilizada uma descarga elétrica sobre uma corrente de ar ou oxigênio puro. Esta etapa consome grandes quantidades de energia, prejudicando assim o dimensionamento do processo (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

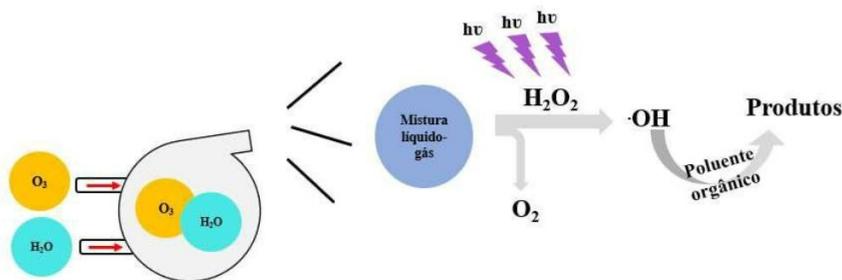
A ozonização por si só apresenta várias vantagens sobre os oxidantes químicos convencionais, como o cloro ou o dióxido de cloro; entretanto, não gera concentração suficiente de radicais hidroxila para degradar os compostos orgânicos até a mineralização total. Este último é devido ao baixo valor da constante cinética da reação direta ozônio-polvente. Assim, a concentração de radicais hidroxila gerados pela decomposição do ozônio é insuficiente, a menos que o pH do meio aumente, o que implicaria no uso de agentes químicos externos. Em suma, são necessárias concentrações mais elevadas destes radicais para a redução dos poluentes (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). Por essa razão, frequentemente combina-se a tecnologia de oxidação do ozônio com outras técnicas. A união do ozônio com a irradiação ultravioleta (UV/O<sub>3</sub>) tem demonstrado um desempenho satisfatório na remoção de matéria orgânica complexa. O princípio subjacente a essa tecnologia de oxidação é o seguinte (MA *et al.*, 2021):



A técnica UV/O<sub>3</sub> pode ampliar a gama de compostos orgânicos que são degradados pela oxidação do ozônio, acelerando sua taxa de degradação. Quando exposto à luz ultravioleta,

o ozônio gera radicais livres adicionais com alta capacidade oxidativa (WANG *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2021). O mecanismo dessa abordagem UV/O<sub>3</sub> é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – O mecanismo de degradação de poluentes pelo método UV/O<sub>3</sub>.



Fonte: Adaptado de Yang *et al.* (2020).

A combinação UV/O<sub>3</sub> gera grandes concentrações de radicais hidroxila de forma rápida, tornando esta técnica adequada para este tipo de processo de mineralização. Portanto, a ozonização na presença de irradiação UV tornou-se um dos POAs mais utilizados para a degradação de compostos orgânicos em geral como ácidos, álcoois e organoclorados de baixo peso molecular (dihalometanos, trihalometanos, etc.). Outra vantagem essencial da utilização combinada de UV e O<sub>3</sub> é o fato de a geração de bromato ser inibida (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

### 2.5.1.3 Efeito do fluxo em reatores de fluxo contínuos

A fotodegradação de produtos farmacêuticos é notavelmente influenciada pela taxa de fluxo. Existe uma relação inversa entre a vazão e o tempo de exposição à radiação UV, o que resulta em um impacto considerável na taxa de reação. Conforme a vazão volumétrica aumenta, a tendência é de uma diminuição na taxa de reação (PEÑAS-GARZÓN *et al.*, 2023; AHMADPOUR *et al.*, 2024).

O tempo de retenção ou tempo de detenção refere-se ao intervalo em que os contaminantes permanecem em contato com o oxidante e a radiação UV dentro do reator. Esse tempo é determinado pela taxa de fluxo, expressa pela Equação 22, e pode ser modulado pela

dosagem de UV e oxidante. Aumentar o tempo de retenção está associado a uma maior eficácia na remoção dos contaminantes (LOCH, 2013).

$$TR = \frac{V}{Q} \quad (22)$$

Onde TR é o tempo de retenção (min), V é o volume do reator (mL) e Q é a vazão (mL min<sup>-1</sup>).

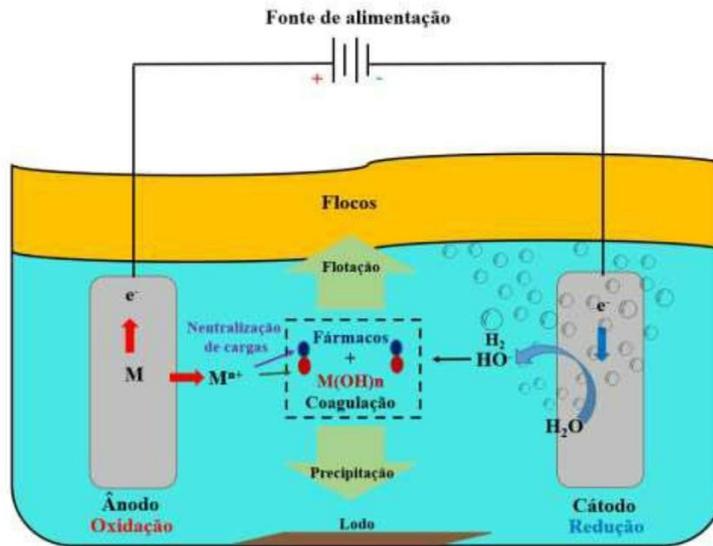
### 2.5.2 Eletrocoagulação

A técnica EC é comumente aplicada para desestabilizar os poluentes na solução eletrolítica como partículas suspensas ou dissolvidas usando uma corrente elétrica. Em uma configuração de EC, uma célula eletrolítica e vários eletrodos metálicos de sacrifício, normalmente feitos de Fe ou Al, são conectados a uma fonte de alimentação regulada de corrente contínua (CC). Os eletrodos (ânodo ou cátodo) utilizados na técnica EC podem ser construídos a partir de materiais semelhantes ou distintos (DAS *et al.*, 2021; BHARTI; DAS; PURKAIT, 2023).

A teoria fundamental da eletrocoagulação é derivada do termo “eletrólise”. A palavra “eletrólise” significa simplesmente “o uso de eletricidade para separar substâncias”. Em 1820, Michael Faraday propôs pela primeira vez a teoria da eletrólise (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2014; BAJPAI *et al.*, 2022). Todo o mecanismo ocorre em solução eletrolítica, permitindo a transferência de íons entre os eletrodos. Quando a corrente é aplicada, os íons positivos fluem para o cátodo e os íons negativos fluem o ânodo. Como resultado, os cátions são reduzidos e os ânions são oxidados nos eletrodos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; SHAHEDI *et al.*, 2020).

A eletrocoagulação é um método de separação que emprega mecanismos físicos e químicos para eliminação de poluentes (NIDHEESH; SINGH, 2017). Como mostrado na Figura 4, a unidade EC básica compreende uma célula eletrolítica com um ânodo e um cátodo como eletrodos fixados externamente a uma fonte de energia CC e submersos na solução bruta a ser tratada. Eletrodos de ferro (Fe) e alumínio (Al) são os metais mais comumente usados para células de EC, pois não são tóxicos, têm alta durabilidade e estão prontamente disponíveis (MOUSSA *et al.*, 2017; ZAIED *et al.*, 2020).

Figura 4 – Mecanismo de remoção de contaminantes pelo processo de EC.



Fonte: YAN *et al*, 2024.

O mecanismo envolvido no processo de EC geralmente consiste em várias etapas) listadas abaixo (NAJE *et al.*, 2017; HAKIZIMANA *et al.*, 2017; SHAHEDI *et al.*, 2020; SYAM BABU *et al.*, 2020; BAJPAI *et al.*, 2022; ZAIED *et al.*, 2020; ISLAM, 2019; GHERNAOUT *et al.*, 2019; CARBONERAS *et al.*, 2018; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; MOUSSA *et al.*, 2017:

- (i) O material anódico é submetido à eletricidade e depois se dissolve, resultando na formação de cátions metálicos.
- (ii) Geração de íons hidroxila no cátodo durante a hidrólise.
- (iii) Formação de hidróxidos metálicos que possuem alta capacidade de adsorção e podem ligar contaminantes.
- (iv) Oxidação de contaminantes em espécies tóxicas comuns.
- (v) A reação de óxidos metálicos com poluentes para formar uma substância neutralizada.
- (vi) A substância neutralizada agrega-se e adsorve-se em hidróxidos metálicos, o que é então acompanhado por coagulação por varredura.
- (vii) Parte da matéria neutralizada interage com o gás gerado no sistema, resultando no aprisionamento do gás nas estruturas floculadas.

No processo de EC, as reações principais podem ser descritas através das Equações 23, 24, 25 e 26 (NIDHEESH *et al.*, 2021). A oxidação ocorre no ânodo, conforme indicado pelas Equações 23 e 24, enquanto a redução se dá no cátodo, conforme indicado pela Equação 25. O hidróxido metálico (M(OH)<sub>n</sub>), atuando como coagulante, pode ser gerado na solução através da hidrólise espontânea do íon metálico M<sup>n+</sup> na Equação 23, de acordo com a Equação 26 (YAN *et al.*, 2024).

No ânodo:



No cátodo:



Na solução:



Onde M se refere ao eletrodo metálico de sacrifício no processo EC.

Os poluentes são primeiramente adsorvidos pelos coagulantes (M(OH)<sub>n</sub>), formando flocos. Esses flocos podem ser removidos por precipitação ou flotação, junto com o H<sub>2</sub> produzido no cátodo pela Equação 25, ou o O<sub>2</sub> produzido no ânodo pela Equação 24 (ALJABERI *et al.*, 2023; NIDHEESH *et al.*, 2021; VISIGALLI *et al.*, 2021; AL-RAAD; HANAFIAH; 2021).

Neste contexto, a evolução do oxigênio (Equação 24) representa uma reação secundária significativa, que geralmente ocorre quando o potencial anódico é suficientemente alto (YAN *et al.*, 2024). Contudo, os fortes radicais livres oxidantes produzidos no processo de EC são limitados (LENG *et al.*, 2022). Assim, a tecnologia de EC consegue apenas separar contaminantes, com pouca oxidação e mineralização envolvidas.

A interação entre o coagulante e o poluente é o aspecto mais complicado do processo de EC. Uma vez que o metal dissolvido em água sofre hidrólise forma espécies monoméricas e poliméricas (hidróxidos metálicos diferentes), assim como precipitados de hidróxido de metal. As espécies poliméricas relatadas para o alumínio são:  $\text{Al}(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$  e  $\text{Al}_9(\text{OH})_{24}^{7+}$ ; já para o ferro são:  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$  (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Os tipos e quantidades das espécies produzidas dependerão principalmente da concentração do metal como também do valor de pH. Da mesma forma, os mecanismos de coagulação/deposição e eficiência de remoção estão relacionados com as espécies coagulantes presentes no sistema (ISLAM, 2019; KOBAYASHI; GENGEC; DEMIRBAS, 2016). Além disso, durante o processo de EC, a geração de precursores que promovem o processo de coagulação deve permanecer constante, dependendo do tempo de tratamento e do processo de eletrodissolução do ânodo. Dessa forma, variações na taxa de corrosão podem influenciar diretamente no processo (SINGH; RAMESH, 2015; MOHORA *et al.*, 2018; LOURINHO; BRITO, 2021).

#### 2.5.2.1 Reações utilizando eletrodo de alumínio

Para o eletrodo de alumínio, as seguintes reações devem ser consideradas:

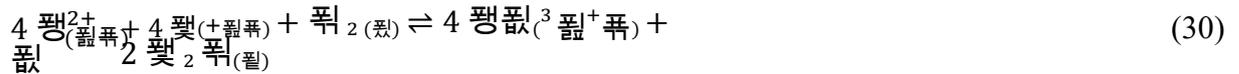


Com a oxidação do eletrodo e posterior formação de hidróxido de alumínio, a reação global é:

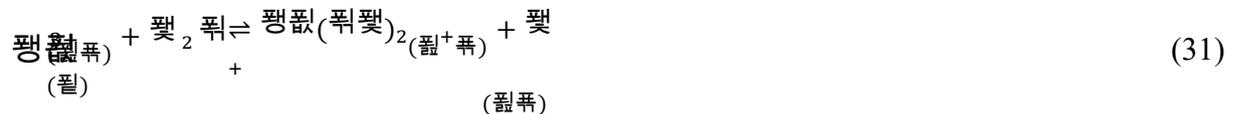


#### 2.5.2.2 Reações utilizando eletrodo de ferro

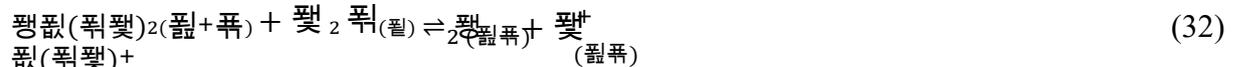
Quando os eletrodos de ferro ou aço inoxidável são submetidos a correntes anódicas, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados na presença de oxigênio na água. Esta reação ocorre espontaneamente e é caracterizada por um potencial de +0,46 V (JIMÉNEZ *et al.*, 2012; HAKIZIMANA *et al.*, 2017; NAJE *et al.*, 2017):



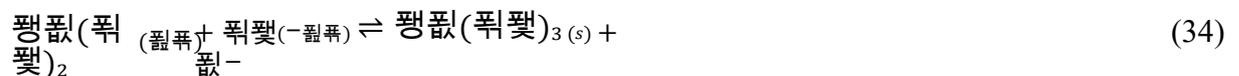
Quando a solução de trabalho não for desacidada, pode-se considerar que, para o processo de EC utilizando eletrodos de aço inoxidável, apenas cátions  $\text{Fe}^{3+}$  estão presentes em solução. Quando o pH aumenta e a concentração relativa de íon  $\text{OH}^-$  aumenta, o equilíbrio tende a diminuir a concentração relativa das quantidades de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  à medida que a concentração de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  aumenta entre pH 3,00 e 5,00. Acima de pH 5,00, a concentração de íon  $\text{OH}^-$  aumenta e oxida o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  em  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . O seguinte equilíbrio dentro do intervalo de pH ocorre:



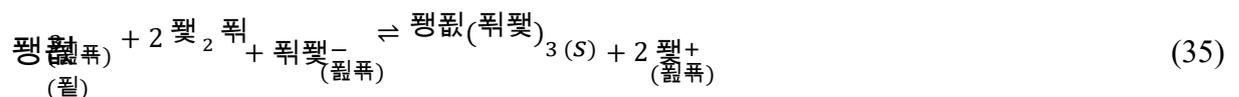
Uma vez que os eletrodos de ferro ou aço inoxidável estão oxidando, a composição de dupla camada tem um aumento relativo de precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pela reação até pH 5,00:



O elétron envolvido na reação de equilíbrio (Equação 33) é proveniente dos ânodos de ferro ou aço durante o processo de EC. Em um pH superior a 5,00, a concentração de íons  $\text{OH}^-$  aumenta à medida que o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipita.



Reorganizando as equações anteriormente descritas, os equilíbrios existentes para o processo de EC na presença de ânodos de aço são:



### 2.5.2.3 Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação

A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens do processo de eletrocoagulação.

| <b>Vantagens</b>   | <b>Desvantagens</b>   |
|--|---|
| - Design simples, facilidade de operação, curto período de inicialização e menor necessidade de manutenção.  | - Manutenção regular e substituição de eletrodos  |
| - A poluição secundária é insignificante, uma vez que não são necessários produtos químicos adicionais   | - A passivação do eletrodo ocorre devido à formação de camadas de óxido na superfície do eletrodo, devido às quais a eficiência do processo de EC diminui |
| - A EC tem sucesso no tratamento de águas residuais contendo cor, odor, compostos orgânicos, compostos farmacêuticos, metais pesados, contaminantes emergentes, etc.           | - A condutividade das águas residuais ou das amostras também afeta o desempenho da eletrocoagulação.  |
| - O potencial aplicado torna a colisão mais rápida e melhora a coagulação, devido à qual as menores partículas coloidais presentes na solução também são facilmente removidas. | - Às vezes, substâncias gelatinosas podem ser dissolvidas na solução se forem mantidas sem separação por um período mais longo.                           |
| - A formação de lamas é menor e estável em comparação com outras técnicas de separação, e há rápida sedimentação de lamas.   | - Nas regiões com escassez de eletricidade, o custo operacional do processo CE pode ser caro.   |
| - As bolhas de gás formadas no processo EC transportam o poluente para a superfície da solução, de onde pode ser facilmente removido.  |   |
| - O efluente obtido da EC é de natureza límpida, inodora e incolor.  |   |
| - A energia solar pode ser usada como fonte de energia no processo de EC.  |   |

Fonte: BAJPAI *et al.*, 2022; MOUSSA *et al.*, 2017; TAHREEN *et al.*, 2020; AL-QODAH *et al.*, 2020; SIVARANJANI *et al.*, 2021; SHAHEDI *et al.*, 2020; NAJE *et al.*, 2017; SYAM BABU *et al.*, 2020; HAKIZIMANA *et al.*, 2017.

#### 2.5.2.4 Fatores que influenciam o processo de eletrocoagulação

##### 2.5.2.4.1 Efeito do pH

O pH desempenha um papel fundamental na eficiência da remoção de poluentes durante processos eletroquímicos. Ele influencia diretamente a condutividade, o consumo do eletrodo e controla a especiação do coagulante em solução, afetando as interações complexas com os contaminantes (SAEED; HAMEED; ABBAR, 2023; BAJPAI *et al.*, 2021; ALJABERI *et al.*, 2022; MOUSAZADEH *et al.*, 2021; AL-RAAD *et al.*, 2019; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Variações no pH, juntamente com a capacidade da célula eletrolítica de gerar compostos insolúveis, desencadeiam a dissolução inicial de íons metálicos, seguida pela hidrólise. Em valores extremos de pH (abaixo de 3 ou acima de 9), a eficácia da eletrocoagulação diminui devido à solubilidade ou à formação de coagulantes fracos (AKHTER *et al.*, 2021; ZAIED *et al.*, 2020; BAJPAI; KATOCH, 2020; BHARATH, KRISHNA, MANOJ KUMAR, 2018; MOUSSA *et al.*, 2017). Valores de pH entre 5,5 e 8,5 são considerados ideais, onde a formação de flocos de hidróxido metálico é crucial para a rápida remoção de poluentes, usando processos de complexação e atração eletrostática (BAJPAI *et al.*, 2021; ASAITHAMBI *et al.*, 2021).

O pH da solução também influencia o tamanho das bolhas no processo de eletrocoagulação. As bolhas na EC geralmente variam de 20 a 70  $\mu\text{m}$ , menores do que em outros processos como flotação de gás. Bolhas menores oferecem uma área de interação maior entre gás, líquido e sólido. Em pH neutro (entre 6 e 8), as bolhas de hidrogênio tendem a ser menores, afetando a flotação dos flocos de forma mais eficiente (MOUSAZADEH *et al.*, 2021; AHANGARNOKOLAEI; GANJIDOUS; AYATI, 2018; BARRERA-DÍAZ; BALDERAS-HERNÁNDEZ; BILYEU, 2018).

##### 2.5.2.4.2 Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente é um dos elementos essenciais nos processos eletroquímicos, comumente expressa como a corrente por unidade de área do eletrodo (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; SENA *et al.*, 2019). Na eletrocoagulação, esse fator desempenha um papel crucial no controle da taxa de reação, influenciando a dosagem do coagulante, a formação de bolhas, o tamanho dos flocos, a cinética da reação e o consumo de energia

(ELAZZOZI; HABOUBI; ELYOUBI, 2019; SHADMEHR *et al.*, 2019; MOUSSA *et al.*, 2017).

Quando a eletricidade é aplicada a uma célula de eletrocoagulação, o ânodo desempenha o papel de coagulante à medida que se dissocia, gerando cátions metálicos. Esse processo de dissociação do ânodo segue a Lei de Faraday, conforme mostrado na Equação 36 (ZAIED *et al.*, 2020; SYAM BABU *et al.*, 2020; MOHTASHAMI; SHANG, 2019; BARRERA-DÍAZ; BALDERAS-HERNÁNDEZ; BILYEU, 2018):

$$\frac{m}{F} = \frac{I \cdot t}{Z \cdot M} \quad (36)$$

Onde  $m$  é a quantidade de íons de alumínio produzidos dentro da célula eletrolítica (g),  $I$  é o fluxo de corrente (A),  $t$  é o tempo de contato (s),  $M$  massa molar do ânodo ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $Z$  o número de elétrons transferidos na reação no eletrodo, e  $F$  a constante de Faraday (96.500 elétrons  $\text{C mol}^{-1}$ ). A Equação 36 representa que a quantidade de íons metálicos resultante da dissolução do eletrodo e, portanto, a taxa de formação de hidróxidos metálicos aumenta à medida que a densidade de corrente aumenta, causando maior remoção de contaminantes. Adicionalmente, a utilização de altas densidades de corrente sempre resulta no incremento da produção de coagulantes e na formação de bolhas de gás. Isso, por sua vez, contribui para uma maior remoção de contaminantes tanto por flotação quanto por sedimentação (SAEED; HAMEED; ABBAR, 2023; BAJPAI *et al.*, 2021; ABBASI *et al.*, 2020; AL AJI *et al.*, 2012).

#### 2.5.2.4.3 Efeito do *Duty cycle*

O processo de eletrocoagulação com corrente contínua (CC) enfrenta desafios significativos, incluindo alto consumo de energia, desgaste e passivação do eletrodo (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; AL-RAAD; HANAFIAH, 2021; YASRI *et al.*, 2022). A passivação do eletrodo desestimula sua aplicação em larga escala, ocasionando problemas operacionais prolongados, como redução na produção de coagulante, aumento no consumo de energia e diminuição da eficiência do tratamento (FU *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2021). Portanto, é crucial gerenciar ou eliminar a passivação do eletrodo para otimizar o potencial do processo de eletrocoagulação (IBRAHIM *et al.*, 2020).

As principais estratégias de despassivar eletrodos no processo de EC são (1) limpeza mecânica ou química dos eletrodos, (2) adição de íons agressivos como  $\text{Cl}^-$  ao

eletrólito, (3) aumentar o estado turbulento modificando o formato do eletrodo, a geometria do reator ou a velocidade do fluxo, (4) aplicar um campo de super gravidade, (5) combinar o processo de EC com o ultrassônico e (6) usar formas de ondas de correntes diferentes da CC (ABDOLLAHI; MOGHADDAM; HABIBZADEH, 2023; HASANI *et al.*, 2019; MANSOURI *et al.*, 2011).

De acordo com Hasani *et al.* (2019), em eletrocoagulação com corrente contínua (CC), após certo tempo, uma camada de óxido impermeável é formada no cátodo, causando uma passivação do eletrodo, e assim abrindo eletricamente o circuito eletrolítico, aumentando os custos de energia e diminuindo a eficiência da EC (DOGGAZ *et al.*, 2018). A EC com corrente direta pulsada (CDP) surge como uma alternativa para superar as limitações da eletrocoagulação utilizando CC. Essa corrente pode ser aplicada usando um circuito de pulso alternado na saída da fonte CC para converter esse sinal de corrente direta para pulsada (ABDOLLAHI; MOGHADDAM; HABIBZADEH, 2023).

A mitigação da passivação do eletrodo pelo CDP é atribuída à polarização de concentração mais baixa e à passivação do eletrodo atenuada. Isso ocorre porque os íons metálicos dissolvidos podem se difundir na solução, e a concentração de íons metálicos próximos ao eletrodo retorna ao seu valor inicial quando a corrente é interrompida (ZHANG *et al.*, 2022; ZHENG *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2024). Além disso, a passivação diminuída do eletrodo no CDP - EC leva a uma tensão celular mais baixa, reduzindo efetivamente o consumo de energia em comparação com o CC-EC (QUE *et al.*, 2021). Devido à reação descontínua de energia elétrica em energia química no processo CDP - EC, a eficiência de conversão de energia desta tecnologia é maior, e toda a energia elétrica pode ser utilizada na dissolução do ânodo, evitando a ocorrência da reação colateral da geração de O<sub>2</sub> por eletrólise da água (OLIVEIRA *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2024).

O *duty cycle* representa a proporção entre o tempo em que há passagem elétrica e o tempo total do tratamento eletroquímico (EC). Pode ser calculada utilizando a Equação 37 (ASAITHAMBI *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2011). Este ciclo está intrinsecamente ligado ao pulso de corrente aplicado, sendo definido como a relação entre a largura do pulso ( $t_{on}$ ) e o período do pulso ( $T = t_{on} + t_{off}$ ). Ele diferencia as formas de onda entre a corrente direta pulsada (CDP-EC) e a corrente contínua convencional (CC), tendo um impacto direto no consumo de energia e na eficiência faradaica (ABDOLLAHI; MOGHADDAM; HABIBZADEH, 2023; WANG; LIU, 2017).

$$\text{회} = \frac{\text{표 표 표}}{\text{표 표 표} + \text{표 표 표}} \quad (37)$$

## 2.6 Metodologia de superfície de resposta

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um método estatístico usado para projetar experimentos e otimizar o impacto das variáveis do processo. Baseada nos princípios do planejamento de experimentos, a MSR é uma abordagem da estatística aplicada que planeja, conduz, analisa e interpreta testes controlados para avaliar os fatores que influenciam os valores dos parâmetros. Em essência, a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) emprega métodos estatísticos para planejar experimentos e otimizar processos (VEZA *et al.*, 2023; BREIG; LUTI, 2022).

A Equação 38 apresenta uma equação polinomial de segunda ordem usada para prever a resposta de saída levando em consideração os fatores de entrada (VEZA *et al.*, 2023).

$$S = a_0 + \sum_i^k a_i x_i + \sum_i^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j=1, j \neq i}^k a_{ij} x_i x_j \quad (38)$$

Onde: S é uma resposta,  $a_0$  é a média das respostas e  $a_i$ ,  $a_{ii}$  e  $a_{ij}$  são coeficientes das respostas.

O projeto experimental determinará a faixa de parâmetros RSM. Deve ser escolhido com base no número de variáveis de otimização e no nível de precisão exigido. Por exemplo, em um projeto de duas variáveis, o modelo quadrático deve ser aproximado por pelo menos quatro execuções. São necessárias no mínimo sete execuções para um projeto de três variáveis. Para um modelo mais preciso e para ter em conta qualquer potencial imprecisão, é habitualmente aconselhável realizar mais simulações. Consequentemente, é essencial organizar meticulosamente a faixa de variáveis para garantir que a porção ideal da superfície de resposta seja testada adequadamente (VEZA *et al.*, 2023).

Experimentações de otimização estatística podem ser investigadas por diferentes projetos; a variação entre esses projetos é baseada na escolha dos pontos experimentais e no número de execuções (experimentos). Alguns dos delineamentos experimentais explorados neste contexto são: delineamento fatorial completo de 3 níveis (DFC), delineamento Box-Behnken (DBB) e delineamento composto central (DCC) (BREIG; LUTI, 2022).

A construção eficiente do modelo de segunda ordem pode ser realizada por meio dos projetos compostos centrais (DCC). Esse projeto inclui pontos fatoriais de primeira ordem ( $2k$ ), além de pontos axiais ( $2K$ ) e o ponto central ( $n_0$ ), essenciais para determinar os parâmetros

de ajuste do modelo de segunda ordem. O número total de experimentos (N) necessário para o desenvolvimento do DCC é definido como  $N = n_0 + 2K + 2^k$ , onde K é o número de parâmetros e  $n_0$  é a identificação do ponto central (BREIG; LUTI, 2022).

Ao construir o modelo de segunda ordem, o DCC oferece uma alternativa ao experimento  $3k$ , reduzindo o número total de experimentos em comparação com o planejamento fatorial completo. Marichamy *et al.* (2020) demonstraram a propriedade de rotatividade, em que a precisão da superfície de resposta estimada em um ponto  $x$  depende apenas da distância de  $x$  à origem, independente da direção, caracterizando o projeto como rotativo. Ao girar o design rotativo em torno do centro, a variação na resposta permanece constante. Dado que o objetivo da análise de superfície de resposta é otimizar um sistema desconhecido, selecionar um projeto rotativo que forneça uma precisão uniforme na estimativa da superfície em todas as direções é lógico. A escolha de  $\alpha$  pode converter o projeto DCC em um design rotativo usando  $\alpha = 2^{k/4}$  para o fatorial completo (BREIG; LUTI, 2022).

As etapas a seguir devem ser seguidas para aplicação do MSR como técnica de otimização (BEZERRA *et al.*, 2008; GAUTAM *et al.*, 2022).

- i. Triagem de estudos para selecionar variáveis independentes que tenham efeitos importantes no sistema de acordo com os objetivos do estudo;
- ii. Escolha do desenho experimental e experimentação conforme matriz experimental selecionada;
- iii. Tratamento matemático-estatístico dos dados experimentais obtidos e ajuste a uma função polinomial;
- iv. Avaliação da adequação do modelo;
- v. Apresentação gráfica do modelo;
- vi. Obtenção de valores ótimos para cada variável em estudo (Otimização de Superfície de Resposta).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração para remoção de fármacos em efluente de ETE isolados e combinados.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Conduzir estudos iniciais para selecionar o material eletrodico e determinar o tempo ideal de tratamento no processo de eletrocoagulação.
- Realizar testes preliminares para comparar os efeitos da fotólise isolada e combinada com aeração, avaliando também o impacto da recirculação.
- Estudar o efeito dos parâmetros, densidade de corrente, *duty cycle* e pH na remoção de COT e remoção dos fármacos TMP, PAR e IBP por eletrocoagulação;
- Otimizar as condições experimentais do processo de fotólise com aeração para remoção de TMP, PAR, IBP e COT;
- Comparar as eficiências de remoção de TMP, PAR, IBP e COT pelos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração de forma isolada;
- Associar os processos otimizados de eletrocoagulação e fotólise com aeração para remoção de TMP, PAR, IBP e COT de efluentes oriundos de ETE.

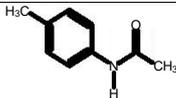
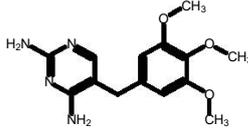
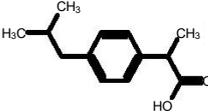
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Validação do método analítico

#### 4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram empregados sem pré-tratamento. Os padrões de paracetamol (PAR) 99%, ibuprofeno (IBP) 99% e trimetoprima (TMP) 99% foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Para o ajuste do pH, foram utilizados hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup> e ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. O solvente orgânico acetonitrila (ACN 99,9%, Supelco) grau HPLC foi utilizado para as etapas de validação do método analítico e análises cromatográficas. Já para a acidificação da fase móvel, foi empregado ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>. As propriedades físico-químicas dos fármacos estudados estão detalhadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos fármacos estudados.

| Composto     | Fórmula molecular   | Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> ) | Solubilidade (mg/100 mL) | Log K <sub>ow</sub> | pKa  | Estrutura molecular   |
|--------------|---|--|--------------------------|---------------------|------|---|
| Paracetamol  | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>                 | 151,16                                 | 11,148                   | 0,46                | 9,46 |  |
| Trimetoprima | C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>                | 206,28                                 | 21,00                    | 3,97                | 5,3  |  |
| Ibuprofeno   | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 290,32                                 | 400                      | 0,91                | 7,12 |  |

Fonte: NCBI (2023).

A solução padrão estoque dos fármacos (TMP, PAR e IBP) de 5000 mg L<sup>-1</sup> foi preparada diluindo 25 mg do analito em 5 mL de acetonitrila grau HPLC. Soluções padrões estoque de trabalho, de concentração multi de 100 e 10 mg L<sup>-1</sup>, foram preparadas em uma solução 70% acetonitrila grau HPLC e 30% água acidificada (pH 3), a partir das soluções individuais, sendo então diluídas para as concentrações desejadas.

Todo o material de vidro foi inicialmente lavado com água da torneira, detergente diluído e escova, seguido por enxágue com água destilada e deionizada (Milli-Q, Millipore), e,

por fim, submetido a uma limpeza final com acetona. Durante todo o processo de limpeza, as peças de vidro foram dispostas em bandejas limpas.

#### 4.1.2 Coleta das amostras na estação de tratamento de esgoto

As amostras reais foram coletadas entre agosto de 2019 e junho de 2023 na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Aracapé III (3°50'2,29''S; 38°35'1,99''O), situada no bairro Aracapé, Fortaleza, Ceará, Brasil. Essa estação de tratamento emprega reatores de manto de lodo e fluxo ascendente (UASB), seguidos de cloração (VIDAL, 2015). As características primárias das águas residuais domésticas no ponto de amostragem estão detalhadas na Tabela 5. Os contaminantes orgânicos e inorgânicos encontrados nas águas residuais domésticas têm origem primária nas atividades de limpeza, higiene pessoal, lavagem geral e necessidades fisiológicas humanas (BRACHER *et al.*, 2021).

Tabela 5 - Características das águas residuais domésticas não tratadas no ponto de amostragem.

| Parâmetros                                    | Média  | ± DP <sup>a</sup> | Min <sup>b</sup> | Max <sup>c</sup> |
|---|--------|-------------------|------------------|------------------|
| pH  | 7,0    | ± 0,2             | 6,8              | – 7,5            |
| Turbidez (NTU)                                | 1623,4 | ± 317,7           | 1215,0           | – 2173,0         |
| Condutividade ( $\mu\text{C cm}^{-1}$ )       | 113,2  | ± 34,1            | 84,5             | – 187,0          |
| Carbono Orgânico Total ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | 69,8   | ± 17,2            | 33,3             | – 85,6           |
| Cor real (PCU)                                | 331,0  | ± 0,0             | 605,0            | – 662,0          |
| Fluoreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )               | 2,5    | ± 1,1             | 1,0              | – 4,9            |
| Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )                | 654,3  | ± 112,2           | 562,2            | – 812,2          |
| Nitrito ( $\text{mg L}^{-1}$ )                | 83,7   | ± 0,0             | 0,0              | – 83,7           |
| Nitrato ( $\text{mg L}^{-1}$ )                | 119,3  | ± 138,8           | 18,9             | – 315,5          |
| Fosfato ( $\text{mg L}^{-1}$ )                | 39,4   | ± 1,7             | 38,1             | – 41,8           |
| Sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ )                | 74,6   | ± 31,0            | 31,5             | – 102,9          |

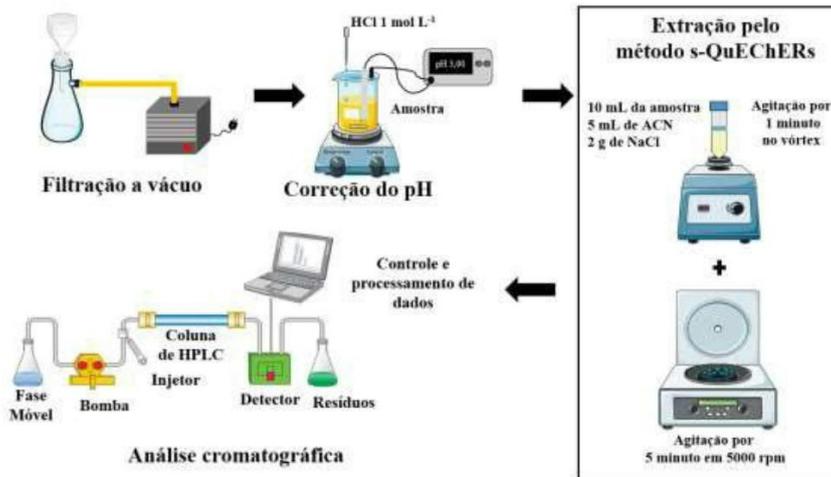
<sup>a</sup> Desvio Padrão. <sup>b</sup> Mínimo. <sup>c</sup> Máximo.

Fonte: a autora (2024).

#### 4.1.3 Desenvolvimento do método analítico

A metodologia de pré-concentração utilizada para determinação dos fármacos em efluentes de estação de tratamento de esgoto foi adaptada de Vidal *et al.* (2020), sendo realizada em quatro etapas: filtração à vácuo, acidificação da amostra, extração do filtrado pelo método QuEChERS simplificado (s- QuEChERS) e análise do extrato utilizando HPLC-DAD (Figura 5).

Figura 5 – Metodologia de pré-concentração utilizada para determinação dos fármacos.



Fonte: a autora (2024).

#### 4.1.3.1 Etapa de filtração da amostra

Durante a etapa de filtração, um volume de 500 mL das amostras foi filtrado utilizando um sistema com bomba à vácuo e papel de filtro de fibra de vidro com diâmetro 47 mm e porosidade  $0,45 \mu\text{m}$  (Millipore) (Figura 6).

Figura 6 - Sistema de filtração à vácuo utilizado.

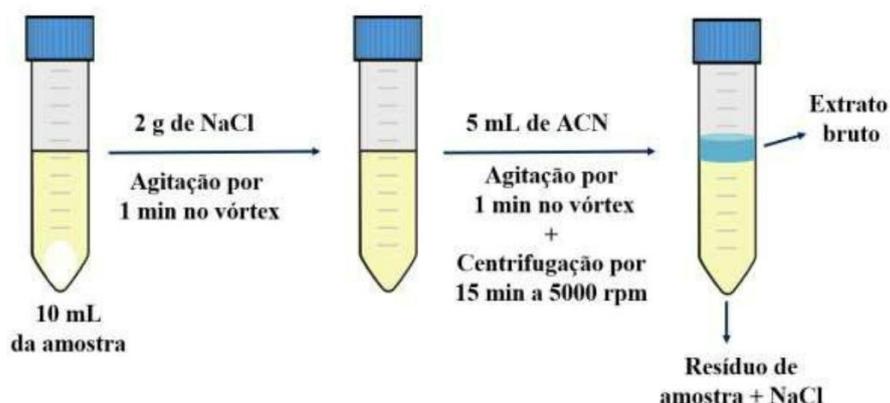


Fonte: a autora (2024).

#### 4.1.3.2 Etapa de extração pelo método s-QuEChERS

O método de preparação da amostra foi desenvolvido com base na metodologia QuEChERS (GODFREY *et al.*, 2022; SANTANA-MAYOR *et al.*, 2023), simplificando as etapas de extração e purificação para lidar com a complexidade da composição da amostra. Primeiramente, uma alíquota de 10 mL da amostra foi transferida para um tubo cônico de 50 mL. Em seguida, adicionaram-se 2,00 g de cloreto de sódio (NaCl) para promover o efeito de *salting out*. O conteúdo foi homogeneizado em um agitador tipo vórtex por 1 minuto. Posteriormente, 5 mL de acetonitrila grau HPLC foram adicionados, agitados novamente no vórtex por 1 minuto e, em seguida, centrifugados a 5000 rpm por 15 minutos. Isso resultou no extrato bruto na fase superior (Figura 7).

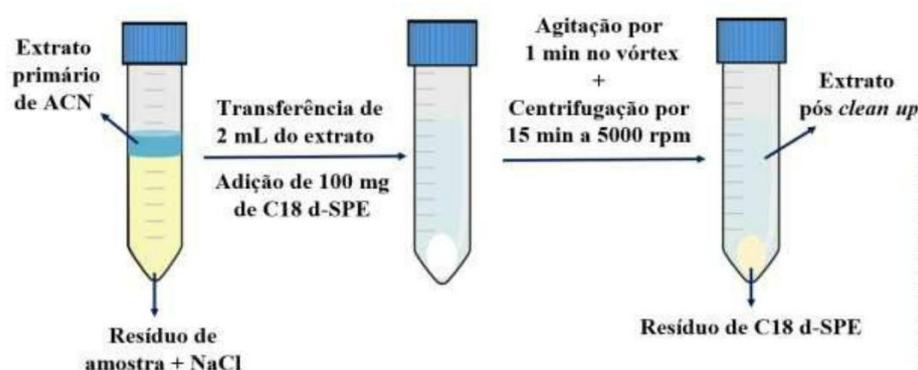
Figura 7 – Ilustração do procedimento de extração da amostra pelo método s-QuEChERS.



Fonte: a autora (2024).

Posteriormente, 2 mL do extrato foram transferidos para um tubo de ponta cônica de 15 mL contendo 100 mg de C18 d-SPE, agitados em vórtex por 1 minuto e centrifugados por 15 minutos a 5000 rpm, resultando no extrato final após a etapa de limpeza. A amostra para injeção no HPLC-DAD foi preparada pela reconstituição do extrato em fase móvel, transferindo 0,3 mL do extrato para um balão volumétrico de 5 mL contendo 1,5 mL de solução de HCl pH 3 e 3,2 mL de acetonitrila (Figura 8).

Figura 8 – Ilustração do procedimento de *clean up*.



Fonte: a autora (2024).

#### 4.1.3.3 Etapa de determinação dos fármacos por HPLC-DAD

O método cromatográfico foi desenvolvido em cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu (20A Prominence), equipado com detector de arranjo de diodos (SPD-M20A) com faixa de leitura de 190 a 800 nm. Foram utilizadas bombas (LC-20AT) com vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , forno (CTO-20A) mantido a  $35^\circ\text{C}$  e desgaseificador (DGU-20A3). A análise empregou uma coluna de fase reversa Shimadzu CLC-ODS (4,6 x 250 mm,  $5 \mu\text{m}$ ), eluída em condição isocrática 70:30 (acetonitrila:H<sub>2</sub>O pH 3). Na acidificação da fase móvel foi utilizado HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . A injeção da amostra foi realizada com volume de  $20 \mu\text{L}$ .

#### 4.1.4 Validação do método cromatográfico

Na validação do método para quantificação dos fármacos TMP, PAR e IBP em amostras ambientais (efluente de ETE), foram considerados parâmetros como seletividade, linearidade, sensibilidade, limite de quantificação, limite de detecção, precisão e exatidão, conforme estabelecido pelos critérios das agências reguladoras (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020; MAPA, 2011).

#### 4.1.4.1 Seletividade

A avaliação da seletividade do método cromatográfico foi realizada de três formas distintas: (1) Comparando três cromatogramas: o primeiro referente a uma amostra pura; o segundo, à mesma amostra adicionada dos três compostos em concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>; e o terceiro, um padrão multi dos três compostos em concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>; (2) Comparando o espectro do pico obtido na separação com o espectro de um padrão, utilizando isso como indicação da presença do composto puro; e (3) Comparando duas curvas analíticas: uma curva preparada com a adição das substâncias de interesse na amostra (superposição de matriz) e uma curva analítica sem a presença da matriz.

A avaliação do efeito matriz foi realizada pela comparação estatística entre a inclinação da curva analítica preparada em solvente e a inclinação obtida na curva analítica preparada na matriz (efluente de ETE), conforme as Equações 1-4 descrita na subseção 2.4.1.1.

#### 4.1.4.2 Linearidade

A linearidade foi avaliada pela relação entre a resposta obtida e a concentração do analito, investigada dentro de uma faixa de concentração variando de 0,1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. Neste estudo, a faixa linear foi estabelecida utilizando padronização externa na matriz ambiental, e as curvas analíticas foram geradas a partir de padrões analíticos preparados em ACN grau HPLC. A avaliação da linearidade baseou-se no coeficiente de correlação (R), obtido por meio do gráfico que relacionou a resposta do equipamento com nove concentrações do analito. Este coeficiente deve ser igual ou superior a 0,99, conforme recomendado pela ANVISA (ANVISA, 2017).

Para validar a qualidade e a robustez da equação de regressão linear, uma análise de variância (ANOVA) foi realizada. Além disso, o teste t de Student foi aplicado para avaliar a significância estatística dos parâmetros a e b, conforme detalhado nas subseções 2.4.3.1 e 2.4.3.2.

#### 4.1.4.3 Sensibilidade

A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva de calibração obtida por regressão linear, conforme Equação 6 e foi determinada simultaneamente aos testes de linearidade.

#### 4.1.4.4 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados a partir do método baseado em parâmetros da curva analítica (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020), uma vez que esse método é considerado de maior confiabilidade, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão linear (RIBANI *et al.*, 2004).

#### 4.1.4.5 Exatidão (Recuperação)

A precisão foi avaliada por meio de estudos de recuperação, nos quais contaminações intencionais foram introduzidas em amostras de efluente de tratamento de esgoto em diferentes níveis de concentração para subsequente extração e purificação pelo método s-QuEChERS. Os estudos foram conduzidos em três níveis de concentração distintos para os fármacos: 0,25; 2,5 e 10 mg L<sup>-1</sup>, com análises em triplica para cada concentração.

Em cada nível de fortificação, determinou-se a concentração dos fármacos presentes nas soluções. Esses valores foram então comparados com as concentrações reais das soluções antes da fortificação. A recuperação foi calculada conforme a Equação 14 detalhada na Seção 2.4.8. Os resultados obtidos foram posteriormente comparados com os limites recomendados pelo INMETRO (2020), que variam de 80% a 110% para as recuperações esperadas.

#### 4.1.4.6 Precisão

A precisão do método foi avaliada com base na: (i) repetitividade, considerando o mesmo analista, equipamento e dia de análise; e (ii) precisão intermediária, diferentes dias e analistas. Para cumprir as diretrizes da ANVISA, foram realizadas adições de padrões em amostras de efluente de estação de tratamento de esgoto em três diferentes concentrações: baixa (0,25 mg L<sup>-1</sup>), média (2,5 mg L<sup>-1</sup>) e alta (10 mg L<sup>-1</sup>). As amostras foram analisadas em seis réplicas, onde a repetibilidade foi avaliada através dos coeficientes de variação (CV % ou DPR). A precisão intermediária foi então determinada utilizando a análise de variância (ANOVA), conforme detalhado na Seção 2.4.7.

#### 4.1.5 Análises físicas e químicas

A análise de turbidez foi realizada a partir do método nefelométrico em um turbidímetro portátil da HANNA HI98703. As medições de pH foram realizadas utilizando potenciômetro HANNA HI 2221 sendo as medições condutimétricas realizadas em condutivímetro da marca HANNA Edge EC. A cor aparente das amostras foi avaliada por um fotômetro multiparâmetro HANNA HI 83200. A concentração de alumínio na solução pré e pós-tratamento por EC foi quantificada pelo método Eriocromo Cianina R, com as medições realizadas no espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-1800.

As análises multi-ânions foram conduzidas no cromatógrafo de íons Thermo ICS-1100 e processadas através do *software* Chromeleon 7. Utilizou-se a coluna Dionex IonPac AS23 (2 x 250 mm) com um fluxo de 0,25 mL min<sup>-1</sup> a uma temperatura de 30 °C. O sistema incorporou o módulo Supressor Dionex ASRS 300 2 mm (7 mA) e uma injeção de 25 µL. A fase móvel, empregada de maneira isocrática, consistiu em 0,45 mmol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e 0,8 mmol L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>. Esses parâmetros foram aplicados para a determinação dos ânions fluoreto, clorito, cloreto, nitrito, clorato, brometo, nitrato, fosfato e sulfato, na faixa de concentração de 1,0 a 33,0 mg L<sup>-1</sup>.

Para a condução da análise de remoção de carbono orgânico total (COT) após o processo de EC e FA, as amostras reais foram centrifugadas em 5000 rpm por 15 minutos em uma centrífuga da marca Eppendorf Centrifuge 5430 e, em seguida, injetadas no equipamento SHIMADZU TOC-L. Os valores de carbono inicial e final em mg L<sup>-1</sup> foram então convertidos em percentual a partir da Equação 39:

$$\% \text{COT} = \left( \frac{\text{COT}_{\text{inicial}} - \text{COT}_{\text{final}}}{\text{COT}_{\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (39)$$

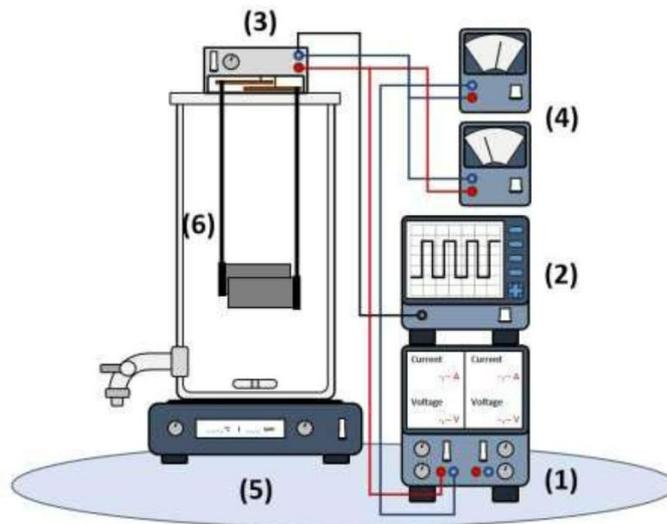
## 4.2 Estudos preliminares

### 4.2.1 Escolha do material eletródico

#### 4.2.1.1 Avaliação da perda de massa do eletrodo no processo de eletrocoagulação

O experimento de perda de massa durante o processo de EC consistiu em uma célula contendo dois eletrodos espaçados em 3 mm e área de 40 cm<sup>2</sup> ligados a um circuito conversor responsável pela conversão da corrente contínua em corrente direta pulsada. A densidade de corrente aplicada foi 12 mA cm<sup>-2</sup> e a frequência foi monitorada utilizando osciloscópio Minipa MVB-DSO. Para cada conjunto de experimentos utilizou-se eletrodos novos para evitar o efeito memória e falsos positivos durante o processo de EC. O circuito conversor por sua vez foi conectado à fonte de tensão Minipa MPL33-03. Um esquema do sistema de EC é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Representação esquemática do sistema de EC contendo fonte de tensão (1), osciloscópio (2), circuito conversor (3), multímetro (4), mesa agitadora com sistema eletrolítico (5) e eletrodos (6).



As condições experimentais variáveis utilizando o sistema da Figura 8 estão apresentadas na Tabela 6. O número isolado contido em cada célula da tabela representa a combinação fármaco *versus* tipo de eletrodo do referido ensaio. Cada combinação foi realizada em duplicata.

Tabela 6 – Condições experimentais utilizada no estudo do material eletródico.

| Fármaco | Eletrodo |            |          |
|---------|----------|------------|----------|
|         | Alumínio | AISI 316 L | AISI 304 |
| PAR     | 1        | 2          | 3        |
| IBP     | 4        | 5          | 6        |
| TMP     | 7        | 8          | 9        |
| Mix*    | 10       | 11         | 12       |

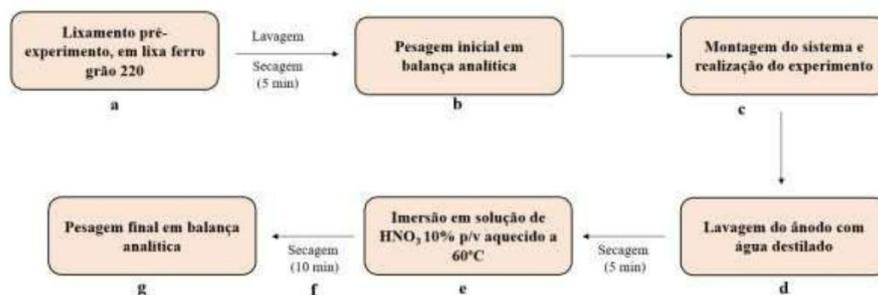
Legenda: \* Mix = PAR + IBP + TMP.

Fonte: a autora (2024).

Os parâmetros fixos do sistema corresponderam às seguintes condições: 500 mL do efluente oriundo de ETE contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de cada fármaco em seu respectivo ensaio, além de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl dissolvidos no efluente e ajustado para pH 3,00 com HCl  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  e NaOH  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ . O tempo de experimento foi de 120 minutos sob agitação de 400 rpm.

A avaliação da perda de massa do ânodo após cada experimento da Tabela 6 seguirá metodologia padrão da norma ASTM G1-03 (2017), esquematizado na Figura 10.

Figura 10 – Procedimento para avaliação de perda de massa do ânodo.



Fonte: a autora (2024).

Para eliminar erros sistemáticos causados por pequenas variações de massa dos ânodos após o processo de EC, foi adotado um eletrodo “branco” para fixar uma perda de massa

de referência como sugerido pela norma durante as etapas do experimento. Os resultados de variação de massa de cada ânodo foram convertidos para eficiência de corrente ( $\varphi$ ) utilizando a Equação 40, baseada na Segunda Lei de Faraday (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; HAKIZIMANA *et al.*, 2017):

$$\eta = \left( \frac{\Delta m_{ex}}{m_{te}} \right) \therefore \eta = \frac{\Delta m_{ex}}{i \cdot t} \therefore \eta = \left( \frac{\Delta m_{ex} \cdot F}{i \cdot t \cdot \epsilon} \right) \quad (40)$$

Onde,  $\varphi$  é a eficiência de corrente,  $\Delta m_{exp}$  é o valor obtido em gramas da variação de massa do ânodo,  $m_{teo}$  é a massa do eletrodo oxidada calculada a partir da Segunda Lei de Faraday,  $i$  é a corrente eletroquímica em ampères,  $t$  é o tempo em segundos,  $\epsilon$  é o equivalente-grama do material anódico em gramas por mol e  $F$  é a constante de Faraday  $96.485 \text{ C mol}^{-1}$ .

Para verificar a taxa de corrosão (TC) dos eletrodos após o processo de EC, a variação de massa obtida experimentalmente juntamente com outros parâmetros experimentais dos ânodos utilizados, foram aplicados na Equação 41:

$$TC = \left( \frac{\Delta m_{ex}}{A \cdot t \cdot \rho} \right) \quad (41)$$

Em que,  $\Delta m_{exp}$  é a variação da massa após o processo de EC,  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ;  $t$  é o tempo do experimento em horas e  $\rho$  é a densidade dos eletrodos utilizados ( $7,98 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $7,94 \text{ g cm}^{-3}$  e  $2,70 \text{ g cm}^{-3}$  para AISI 316L, AISI 304 e alumínio, respectivamente). Para que a TC seja expressa em milipolegadas  $\text{ano}^{-1}$ , foi utilizado  $K = 8,76 \times 10^4$  como fator de conversão.

Como o tempo de vida útil do eletrodo é fundamental para o dimensionamento do processo de EC, essa grandeza foi calculada aplicando-se a Equação 42 (WIENDL, 1998):

$$t = \frac{m_o}{i \cdot \alpha} \quad (42)$$

Em que,  $t$  é o tempo de desgaste do eletrodo em horas,  $m_o$  a perda de massa do ânodo em gramas,  $\alpha$  é o equivalente eletroquímico do material do eletrodo em  $\text{g A}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , e  $i$  é a corrente aplicada em ampères.

#### 4.2.1.2 Cálculos computacionais acerca da interação molécula – material eletrodico

Todas as moléculas utilizadas neste trabalho foram submetidas a cálculos computacionais utilizando DFT e foram conduzidos no parque computacional do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) da Universidade Federal do Ceará. Tais cálculos utilizaram o pacote ORCA 4.1.1 (NEESE, 2018) em ambiente computacional Unix para o vácuo e solvente implícito pela modelagem CPC-M (TAKANO; HOUK, 2005). Utilizou-se o método restrito de Kohn-Sham junto ao funcional  $\omega$ B97x (BRANDENBURG *et al.*, 2018) utilizando conjunto de bases 6-31g funcional B3LYP para as moléculas de TMP, PAR e IBP (BECKE, 1993; LEE; YANG; PARR, 1988). Conjunto de cálculos de frequência no infravermelho foram adicionadas às rotinas de cálculo para garantir a geometria de otimização real das moléculas. Como estas possuem grande potencial de formar ligações intermoleculares, foi adicionado um fator de dispersão de Grimme D3 para todos os funcionais (BRANDENBURG *et al.*, 2018). Descritores moleculares, como energia de orbitais de fronteira, foram calculados usando a metodologia proposta descrita por Obot, MacDonald e Gaseem (2015); as imagens das moléculas geometrizadas contendo as superfícies dos orbitais de fronteira (HOMO/LUMO) e as energias oriundas desses orbitais foram adquiridas editando-se os arquivos contendo as informações de cálculo no *software* Avogadro 1.20 (HANWELL *et al.*, 2012). Para avaliar como os fármacos interagem com a superfície do metal, foi aplicada a seguinte equação:

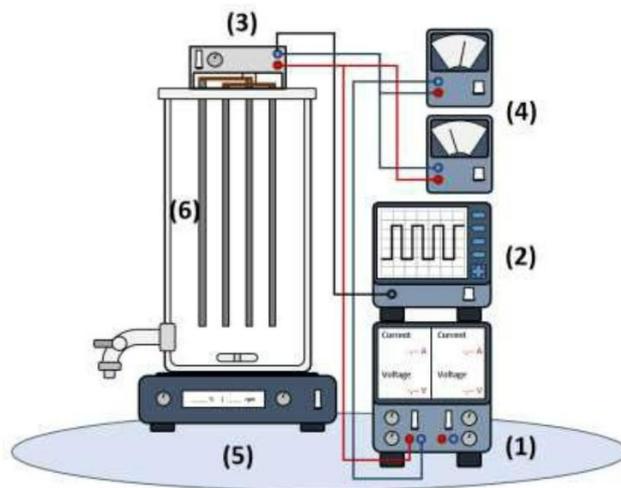
$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{metal}} - \chi_{\text{molécula}}}{2 \times \eta_{\text{molécula}}} \quad (43)$$

Em que  $\Delta N$  representa a tendência de transferência eletrônica entre o metal e o ligante,  $\phi$  é a função de trabalho dos metais,  $\chi_{\text{molécula}}$  é a eletronegatividade molecular e  $\eta_{\text{molécula}}$  é a dureza molecular, conforme expresso pela teoria ácido-base de Pearson (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015). Outros parâmetros necessários para o cálculo de  $\Delta N$  foram omitidos por simplicidade. Uma vez que os eletrodos utilizados em EC eram policristalinos, utilizou-se valores médios de função de trabalho de alumínio e ferro, respectivamente, 4,13 eV e 4,74 eV (LIDE, 2008).

#### 4.2.2 Estudo do tempo do processo de eletrocoagulação

Para determinar o tempo ideal de tratamento por eletrocoagulação, foi utilizado um sistema composto por um reator cilíndrico de acrílico com capacidade de 4 litros. Este reator continha quatro eletrodos de alumínio (19 cm de altura, 5 cm de largura e 0,37 cm de espessura), posicionados no arranjo MP-P e fixados em um suporte de policloreto de vinila na parte superior do reator. Esses eletrodos foram conectados a um circuito conversor de corrente contínua para corrente contínua pulsada, controlado pela fonte de alimentação DC Minipa MPL33-03 (0-5 A/0-32V). O *duty cycle* foi ajustado e monitorado por meio de um osciloscópio Minipa MVB-DSO. A área superficial ativa dos eletrodos foi de 831,04 cm<sup>2</sup>. Para garantir a agitação no reator, utilizamos uma barra de agitação magnética em conjunto com um agitador magnético. A Figura 11 representa o sistema EC empregado no estudo.

Figura 11 – Sistema EC utilizado: (1) Fonte de alimentação CC; (2) Osciloscópio; (3) Circuito conversor; (4) Multímetro (medição de corrente); (5) Agitador magnético; (6) eletrodos imersos nas amostras de efluentes.



Fonte: a autora (2024).

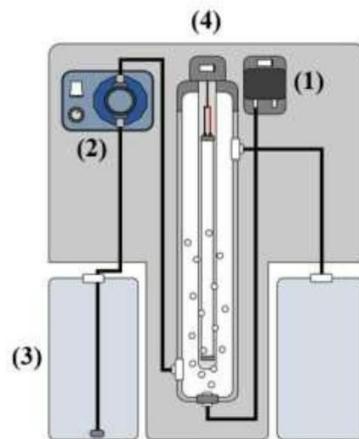
Os experimentos foram conduzidos em um sistema com 3 L de efluente de ETEs contendo 30 mg L<sup>-1</sup> de cada fármaco. O ajuste do pH da amostra para 6,00 foi realizado com soluções de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. A densidade de corrente aplicada e o *duty cycle*

foram 12,03 A m<sup>-2</sup> e 60%, respectivamente. Durante o processo de eletrocoagulação (EC), foram coletadas alíquotas de 25 mL a cada intervalo de 10 minutos, ao longo de 60 minutos de experimento. Essas amostras foram armazenadas em tubos de fundo cônico para posterior análise dos parâmetros físico-químicos, quantificação dos fármacos e análise de COT.

#### 4.2.3 Estudo da eficiência do processo de fotólise com aeração

Nessa fase do estudo, a eficiência da fotólise direta, da aeração e da combinação de fotólise com aeração foi avaliada. Os experimentos foram conduzidos utilizando um reator tubular composto por um tubo de policloreto de vinila com 105 cm de comprimento, diâmetro interno de 33,90 mm e volume útil de 1,82 L. Internamente, o reator apresenta um invólucro de quartzo de alta pureza com diâmetro externo de 22,25 mm, onde a lâmpada germicida UV-C monocromática de 40 W, com comprimento de onda de 185 nm (modelo OZONE 762/T5 4, Phillips), foi centralmente posicionada (Figura 12).

Figura 12 – Esquema do reator de fotólise: (1) Sistema de aeração; (2) Bomba dosadora; (3) Reservatório; (4) Reator fotolítico.



Fonte: a autora (2024).

O fornecimento de ar (aeração) foi realizado através de uma pedra porosa ligada a uma bomba de aquário da marca Master. Os experimentos foram conduzidos em um recipiente de vidro com capacidade de 4,00 litros, e a circulação do efluente a ser tratado foi realizada por meio de uma bomba dosadora modelo EX00504 (Exatta), com um fluxo de 150,25 mL min<sup>-1</sup>.

O sistema foi alimentado com 3,00 litros de efluente de ETEs contendo 30,00 mg L<sup>-1</sup> de cada fármaco. O ajuste do pH da amostra para 6,00 foi realizado utilizando soluções de HCl 1,00 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 1,00 mol L<sup>-1</sup>.

Durante os processos de fotólise, aeração e fotólise com aeração, foram coletadas alíquotas de 25,00 mL no início e no final de cada experimento. Essas amostras foram armazenadas em tubos de fundo cônicos para posterior análise dos parâmetros físico-químicos, quantificação dos fármacos e análise de COT.

#### ***4.2.4 Estudo do número de ciclos processo de fotólise com aeração***

Para investigar a influência da recirculação no processo de fotólise com aeração, foram conduzidos experimentos variando a circulação do efluente de uma a oito vezes pelo reator fotolítico. Um volume de 3,00 L de efluente teve seu pH ajustado para 6,00 utilizando soluções de NaOH e HCl 1,00 mol L<sup>-1</sup>. A concentração de cada fármaco foi mantida em 30,00 mg L<sup>-1</sup>, enquanto o fluxo foi mantido constante em 150,25 mL min<sup>-1</sup>. Foram coletadas alíquotas de 25,00 mL no início e no final de cada experimento. Essas amostras foram armazenadas em tubos de fundo cônicos para posterior análise dos parâmetros físico-químicos, quantificação dos fármacos e análise de COT.

### **4.3 Otimização e associação dos processos**

#### ***4.3.1 Otimização dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração***

A otimização do processo de eletrocoagulação foi realizada por meio da Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) e do Delineamento do Composto Central (DCC) 2<sup>3</sup>, envolvendo seis pontos centrais e resultando em 20 experimentos (ver Tabela 7). As variáveis independentes foram pH, corrente elétrica e *duty cycle*, enquanto as remoções dos fármacos TMP, PAR, IBP e COT foram avaliadas como variáveis dependentes.

Tabela 7 - Fatores independentes e níveis de variação avaliados no planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup>.

| Variáveis de processo independentes | Fatores codificados | Unidades          | Níveis de cada variável |       |       |       |            |
|-------------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|-------|-------|-------|------------|
|                                     |                     |                   | - $\alpha$              | -1    | 0     | +1    | + $\alpha$ |
| pH                                  | A                   |                   | 0,95                    | 3,00  | 6,00  | 9,00  | 11,04      |
| Densidade de corrente               | B                   | A m <sup>-2</sup> | 0,33                    | 0,60  | 1,00  | 1,40  | 1,67       |
| <i>Duty Cycle</i>                   | C                   | (%)               | 26,36                   | 40,00 | 60,00 | 80,00 | 93,63      |

Fonte: a autora (2024).

Já para a otimização do processo de fotólise com aeração, utilizou-se a Metodologia da Superfície de Resposta (MSR) e o Delineamento do Composto Central (DCC) 2<sup>2</sup>, com quatro pontos centrais e resultando em 12 experimentos (ver Tabela 8). As variáveis independentes incluíram pH e fluxo, enquanto as remoções dos fármacos TMP, PAR, IBP e COT foram consideradas como variáveis dependentes.

Tabela 8 - Fatores independentes e níveis de variação avaliados no planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup>.

| Variáveis de processo independentes | Fatores codificados | Unidades             | Níveis de cada variável |       |        |        |            |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|-------|--------|--------|------------|
|                                     |                     |                      | - $\alpha$              | -1    | 0      | +1     | + $\alpha$ |
| pH                                  | A                   |                      | 1,75                    | 3,00  | 6,00   | 9,00   | 10,24      |
| Fluxo                               | B                   | mL min <sup>-1</sup> | 31,04                   | 64,75 | 146,12 | 227,50 | 261,21     |

Fonte: a autora (2024).

O software estatístico *Design-Expert* v13.05.0 (Stat-Ease Inc., EUA) foi empregado na obtenção e análise dos modelos resultantes dos delineamentos experimentais estudados. Os resultados obtidos pelos DCCs propostos foram ajustados ao modelo geral de regressão polinomial de segunda ordem. Os dados experimentais foram ajustados por meio da análise de variância sequencial (ANOVA), sendo o melhor modelo determinado com base no critério de valor de p ( $p < 0,05$ ) e falta de ajuste não significativa ( $p > 0,05$ ) (BAJPAI *et al.*, 2021). O processo de modelagem abrangeu a consideração de ajustes lineares, 2-FI (fatorial fracionário) e quadráticos.

Foi realizado um estudo diagnóstico para o modelo significativo, incluindo análises com gráficos como resíduos normais e valores reais *versus* previstos, para identificar eventuais

discrepâncias. Após aprovação nos testes diagnósticos, foi desenvolvido o modelo ANOVA otimizado, apresentando estatísticas relevantes como o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), a soma dos quadrados dos erros residuais previstos (PRESS) e o coeficiente de variação (CV%). Finalmente, gráficos de contorno bidimensionais (2-D) e tridimensionais (3-D) foram utilizados para representar as condições ideais do processo.

#### ***4.3.2 Avaliação comparativa da eficiência entre os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração***

Nesta etapa, foram conduzidos experimentos utilizando os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração sob as seguintes condições: tempo de tratamento de 30 minutos, pH 5,45, densidade de corrente de 12,14 A m<sup>-2</sup> e *duty cycle* de 55,10% para a eletrocoagulação; e, para a fotólise com aeração, foram aplicados quatro ciclos de recirculação, pH 7,02 e fluxo de 99,14 mL min<sup>-1</sup>. Os experimentos foram conduzidos utilizando 3,00 L de efluente, cada um contendo 30,00 mg L<sup>-1</sup> de cada fármaco, e foram replicados cinco vezes para cada processo de tratamento. Foram coletadas alíquotas de 25,00 mL no início e no final de cada experimento. Essas amostras foram armazenadas em tubos de fundo cônicos para posterior análise dos parâmetros físico-químicos, quantificação dos fármacos e análise de COT. Para determinar a eficiência relativa entre os processos ou identificar se houve similaridade na eficiência, realizamos testes estatísticos comparativos.

#### ***4.3.3 Associação dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração***

A associação dos processos de eletrocoagulação (EC) e fotólise, com aeração, foi realizada ao acoplar o reator de EC ao reator de fotólise, detalhados nas Subseções 4.2.2 e 4.2.3. As condições experimentais empregadas incluíram: (1) pH 5,45, densidade de corrente de 12,14 A m<sup>-2</sup>, *duty cycle* de 55,10% para a EC e (2) pH 7,02, com fluxo de 99,14 mL min<sup>-1</sup> para a fotólise com aeração.

Inicialmente, um volume de 3,00 L de efluente de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), contendo 30,00 mg L<sup>-1</sup> de cada fármaco, foi tratado pelo processo de EC por 30 minutos. O sobrenadante resultante no reator de EC foi então coletado e transferido para um reservatório, preparando-se para seguir para o reator de FA. Não houve ajuste de pH no efluente. Foram coletadas alíquotas de 25,00 mL após o processo de EC e posteriormente ao processo de

FA. Estas amostras foram armazenadas em tubos de fundo cônico para análise posterior dos parâmetros físico-químicos, quantificação dos fármacos e análise de COT.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Validação do método analítico

#### 5.1.1 Seletividade e efeito matriz

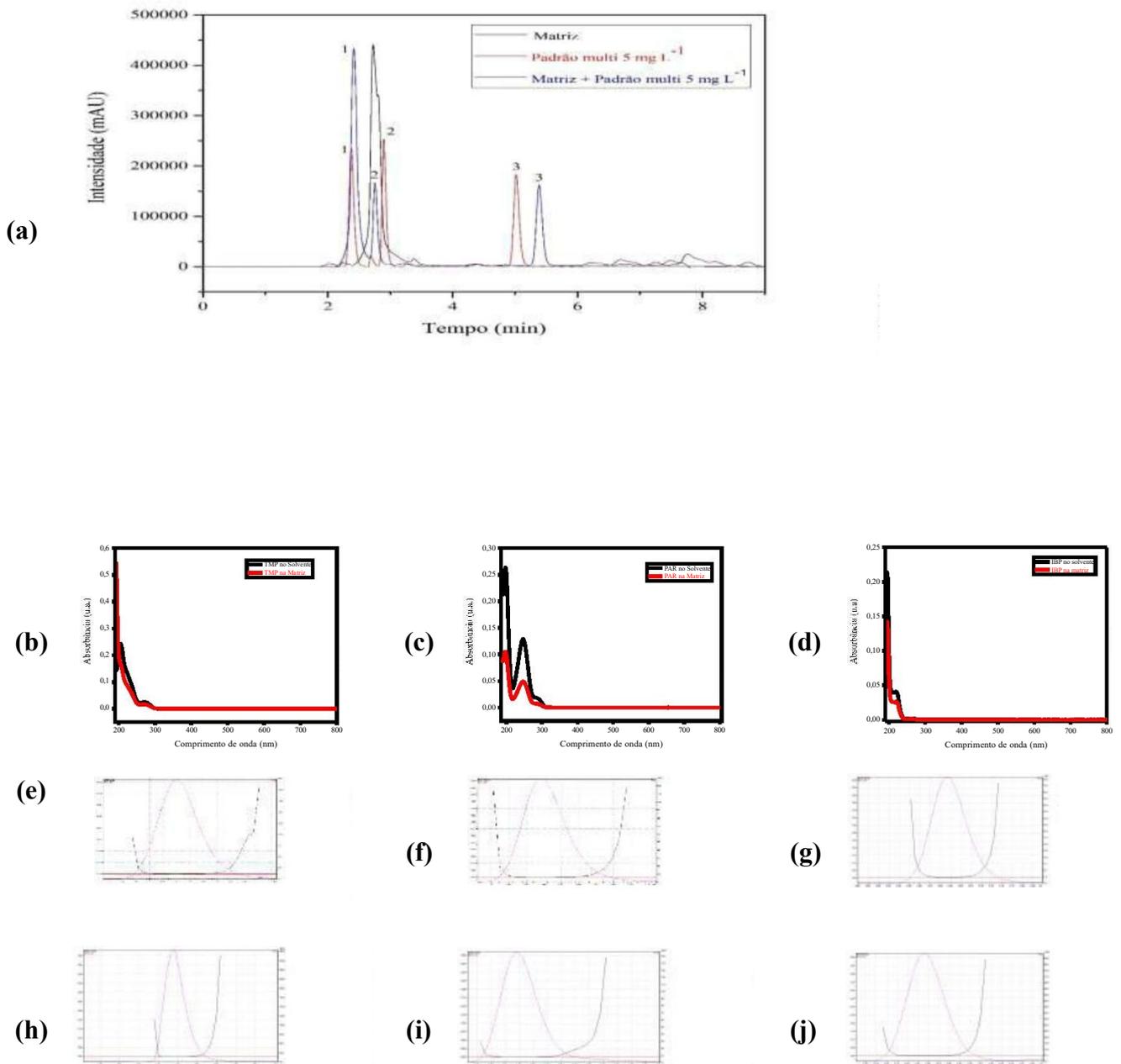
A seletividade do método foi avaliada comparando-se os espectros UV-vis para cada pico cromatográfico dos padrões obtidos em solvente e matriz (Figura 13). Adicionalmente, a avaliação considerou os comprimentos de onda de maior absorbância e tempo de retenção de cada composto, bem como a similaridade entre os compostos em solvente e matriz e apresentou pico de pureza  $\geq 99,9\%$ , conforme apresentado na (Tabela 9).

Tabela 9 – Comprimentos de onda, tempos de retenção, similaridade e pureza dos picos dos compostos estudados.

| Pico | Composto | Comprimento de onda característico (nm) | Tempo de retenção (min) | Similaridade (%) | Pureza do pico (%) |
|------|----------|---|-------------------------|------------------|--------------------|
| 1    | TMP      | 270,76                                  | 2,317                   | 99,99            | 99,99              |
| 2    | PAR      | 246,92                                  | 2,744                   | 99,99            | 100                |
| 3    | IBP      | 219,60                                  | 5,324                   | 99,99            | 100                |

Fonte: a autora (2024).

Figura 13 - Resultados da seletividade: cromatograma (a), similaridade espectrofotométrica dos compostos TMP (b), PAR (c) e IBP (d) em solvente e matriz, e pureza de pico dos compostos TMP (e), PAR (f) e IBP (g) no solvente e TMP (h), PAR (i) e IBP (j) na matriz.



Fonte: a autora (2024).

Neste estudo, foi possível observar uma semelhança de picos acima de 99% para todos os compostos, e uma pureza dos picos superior a 99,99% (conforme apresentado na

Tabela 9). Isso indica, através da análise de similaridade e pureza dos picos, que todos os componentes (picos) na amostra dopada correspondiam efetivamente aos compostos analisados. A Figura 13 também demonstra uma clara sobreposição nos espectros de absorção entre os compostos estudados e os padrões, reforçando a confirmação. Portanto, o método cromatográfico revelou-se seletivo para todos os compostos examinados.

O efeito matriz foi avaliado utilizando a estatística F de Fisher-Snedecor e a estatística t de Student para avaliar a igualdade entre as médias das áreas compostas em cada nível de concentração, conforme descrito nas Equações 1, 2 e 3 quando  $F_{cal} < F_{crit}$ , ou Equações 4 e 5 quando  $F_{cal} > F_{crit}$  ( $\alpha = 0,05$ ). A presença de efeito matriz foi notada quando  $t_{cal} > t_{crit}$  ( $\alpha = 0,05$ ).

Conforme evidenciado nas Tabelas 10 a 12, todos os conjuntos de médias apresentaram diferenças significativas entre os diversos níveis de concentração. Isso indica que a matriz exerce influência nas análises dos fármacos TMP, PAR e IBP. Como resultado, a matriz será incorporada nas próximas fases da validação do método, visando mitigar sua interferência na análise (INMETRO, 2020).

Tabela 10 – Resultados dos testes de efeito de matriz para TMP.

| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | TMP              |                   |                                      |                  |                   | Conclusão                           |  |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|--|
|                                       | F <sub>cal</sub> | F <sub>crit</sub> |                                      | t <sub>cal</sub> | t <sub>crit</sub> |                                     |  |
| 0,1                                   | 26,15            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 47,30            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 0,25                                  | 530,03           |                   | F <sub>cal</sub> > F <sub>crit</sub> | 107891,0         | 3,18              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 0,5                                   | 108,93           |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 6,46             | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 0,75                                  | 3,51             | 161,45            | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 17,04            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 1                                     | 15,28            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 59,59            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 2,5                                   | 4,29             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 9,30             | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 5                                     | 4,53             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 110,33           | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 7,5                                   | 5,88             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 33,94            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 10                                    | 37,78            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>crit</sub> | 124,6            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| Efeito matriz                         |                  |                   |                                      |                  |                   |                                     |  |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 11 – Resultados dos testes de efeito de matriz para PAR.

| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | PAR              |                   |                                     |                  |                   | Conclusão                           |  |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|--|
|                                       | F <sub>cal</sub> | F <sub>crit</sub> |                                     | t <sub>cal</sub> | t <sub>crit</sub> |                                     |  |
| 0,1                                   | 1094,56          |                   | F <sub>cal</sub> > F <sub>tab</sub> | 25485,94         | 3,18              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 0,25                                  | 22,45            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 1,10             | 4,30              | t <sub>cal</sub> < t <sub>cri</sub> |  |
| 0,5                                   | 34,07            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 4,47             | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 0,75                                  | 2,25             | 161,45            | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 16,21            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 1                                     | 152,53           |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 8,31             | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 2,5                                   | 1,02             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 20,56            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 5                                     | 23,10            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 12,21            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 7,5                                   | 4,12             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 604,97           | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| 10                                    | 2,95             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 58,55            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |  |
| Efeito matriz                         |                  |                   |                                     |                  |                   |                                     |  |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 12 – Resultados dos testes de efeito de matriz para IBP.

| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | IBP              |                   |                                     |                  |                   | Conclusão                           |                                     |
|---------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                                       | F <sub>cal</sub> | F <sub>crit</sub> | F <sub>cal</sub> > F <sub>tab</sub> | t <sub>cal</sub> | t <sub>crit</sub> |                                     | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |
| 0,1                                   | 2426,86          | 161,45            | F <sub>cal</sub> > F <sub>tab</sub> | 5095,00          | 3,18              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> | Efeito<br>matriz                    |
| 0,25                                  | 27,35            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 16,65            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 0,5                                   | 83,49            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 12,29            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 0,75                                  | 1,82             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 19,03            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 1                                     | 179,85           |                   | F <sub>cal</sub> > F <sub>tab</sub> | 10639,50         | 3,18              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 2,5                                   | 18,37            |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 5,17             | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 5                                     | 9,71             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 13,72            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 7,5                                   | 119,38           |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 16,42            | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |
| 10                                    | 2,56             |                   | F <sub>cal</sub> < F <sub>tab</sub> | 8,02             | 4,30              | t <sub>cal</sub> > t <sub>cri</sub> |                                     |

Fonte: a autora (2024).

### 5.1.2 Linearidade

A faixa de linearidade do método foi avaliada por meio do coeficiente de correlação (R), derivado da regressão linear, e pelos coeficientes de regressão das respectivas curvas analíticas. Os valores de R, obtidos a partir das curvas de calibração para cada composto analisado, estão resumidos na Tabela 13. Notavelmente, para todos os compostos investigados, os valores de R excederam 0,99, satisfazendo, assim, os critérios estabelecidos pela ANVISA (ANVISA, 2017).

Tabela 13 – Curvas de calibração dos analitos, faixa linear e coeficientes de correlação.

| Composto | Faixa linear (mg L <sup>-1</sup> ) | Curva analítica              | R      |
|----------|------------------------------------|------------------------------|--------|
| TMP      | 0,10 – 10                          | $y = 124077,27x + 855651,82$ | 0,9903 |
| PAR      | 0,10 – 10                          | $y = 205076,87x - 651,49$    | 0,9977 |
| IBP      | 0,10 – 10                          | $y = 46935,29x + 13001,79$   | 0,9929 |

Fonte: a autora (2024).

Um ponto importante é que, na análise química, o coeficiente de correlação R é frequentemente mal interpretado e utilizado como critério único para aceitar a linearidade da regressão. Apesar dos valores elevados de R, próximos à unidade, porém abaixo de 0,999, é

possível que a curva de calibração contenha erros sistemáticos. Portanto, é crucial verificar a significância da regressão por meio de testes estatísticos de comparação de variâncias, como o teste F (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2009).

#### 5.1.2.1 Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)

Para verificar a validade da curva analítica, foi empregado o teste F, utilizando a Equações 7 ( $F_{cal}$ ), conforme detalhado na subseção 2.4.3.1. Os valores relativos ao teste estatístico estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14 – Teste de linearidade das curvas analíticas preparadas na matriz, considerando nível de significância de 95% para o valor de  $F_{tab}$ .

| Composto | $F_{cal}$ | $F_{tab}$ | Teste F      |
|----------|-----------|-----------|--------------|
| TMP      | 911,78    |           | Significante |
| PAR      | 4515,14   | 161,44    | Significante |
| IBP      | 1399,58   |           | Significante |

Fonte: a autora (2024).

O fato de termos um  $F_{cal} > F_{tab}$  nos indica que a relação linear entre as variáveis  $x$  e  $y$  foi altamente significativa para todos os fármacos na matriz da amostra. Um  $F_{cal}$  elevado sugere a significância da regressão, como observado neste estudo. Isso implica que a variação nos valores de  $y$ , decorrente da relação linear, provavelmente é maior do que os resíduos (soma dos desvios ou erros) (SKOOG *et al.*, 2014).

#### 5.1.2.2 Teste de significância dos parâmetros de calibração

Normalmente, as linhas de regressão das curvas de calibração são ideais quando passam pela origem, isto é, quando o ponto de interceptação da curva está localizado em (0,0) nos eixos cartesianos (LIGIERO, 2009; ARAÚJO, 2014). Conforme evidenciado na Tabela 13, as curvas obtidas para TMP e IBP apresentam desvios positivos nos seus coeficientes lineares (interceptos).

Diante desses desvios, realizou-se um teste estatístico para avaliar a significância dos parâmetros das curvas de calibração, ou seja, a magnitude de sua influência nas equações utilizadas para calcular as concentrações dos analitos (LIGIERO, 2009; ARAÚJO, 2014).

Os resultados da análise estatística dos parâmetros das curvas analíticas na matriz (conforme Tabela 15), obtidos usando as Equações 8 e 9 ( $t_{cal,a}$  e  $t_{cal,b}$ ), indicam a significância de todos os coeficientes angulares ( $t_{cal} > t_{tab}$ ). Por outro lado, o coeficiente linear da curva do fármaco PAR não se mostrou estatisticamente significantes ( $t_{al} < t_{ab}$ ). Assim, mesmo que a reta da curva não passe pela origem, podemos desconsiderar o valor desse parâmetro. Consequentemente, para a quantificação dos fármacos em amostras reais, utilizaremos a equação da reta apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das curvas de calibração preparadas na matriz, considerando nível de significância de 95% para o valor de  $t_{tab}$ .

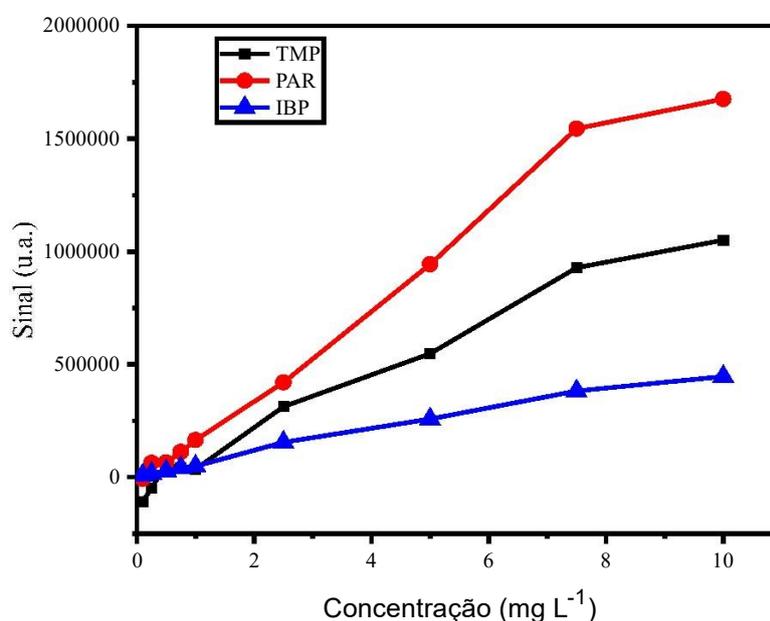
| Fármaco | Coeficiente linear |                |                  |                  |                  | Coeficiente angular |                |                  |                  |              | Curva analítica final      |
|---------|--------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|----------------|------------------|------------------|--------------|----------------------------|
|         | a                  | S <sub>a</sub> | t <sub>cal</sub> | t <sub>tab</sub> | Teste t          | b                   | S <sub>b</sub> | t <sub>cal</sub> | t <sub>tab</sub> | Teste t      |                            |
| TMP     | 855652             | 17257,57       | 48,15            | 2,36             | Significante     | 124077              | 4481,37        | 30,19            | 2,36             | Significante | $y = 124077,00x + 855652$  |
| PAR     | -651,49            | 9272,55        | 0,07             | 2,36             | Não Significante | 205076,87           | 3052,6         | 67,19            | 2,36             | Significante | $y = 205076,87x$           |
| IBP     | 13001,79           | 119281,54      | 2,39             | 2,36             | Significante     | 46935,29            | 1254,59        | 37,44            | 2,36             | Significante | $y = 46935,29x + 13001,79$ |

Fonte: a autora (2024).

### 5.1.3 Sensibilidade

A sensibilidade foi expressa pela inclinação das curvas analíticas, como mostrado na Figura 14 para os compostos em estudo. Nessa figura, as tendências de sensibilidade do método para os três fármacos são evidentes. Destacando-se entre eles, o paracetamol demonstra a maior sensibilidade devido à inclinação mais acentuada na reta, seguido por TMP > IBP, conforme os valores dos coeficientes angulares apresentados na Tabela 15 das curvas analíticas.

Figura 14 – Curvas analíticas obtidas com solução padrão multi para os três compostos.



Fonte: a autora (2024).

### 5.1.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

De acordo com Vidal *et al.* (2015), um dos grandes desafios no desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de desreguladores endócrinos (como os fármacos) em matrizes ambientais é justamente a obtenção de baixos valores de LQ e LD, uma vez que esses compostos são encontrados no ambiente em concentrações baixas na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  até  $\text{ng L}^{-1}$ .

Os limites de detecção e de quantificação foram determinados pelo método baseado nos parâmetros da curva analítica (coeficientes angular e linear), conforme Equações 11 e 12. Os valores calculados são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 – Limites de detecção e quantificação do método para os fármacos estudados.

| Composto | LD (mg L <sup>-1</sup> ) | LQ (mg L <sup>-1</sup> ) |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| TMP      | 1,21                     | 3,68                     |
| PAR      | 0,38                     | 1,15                     |
| IBP      | 0,43                     | 1,30                     |

Fonte: a autora (2024).

Vidal *et al.* (2020) validaram um método analítico para determinação dos desreguladores endócrinos (DE) sulfametoxazol (SMZ), trimetoprima (TMP), diclofenaco (DF), estrona (E1), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e 17 $\beta$ -estradiol (E2) e bisfenol A (BPA) em esgoto sanitário utilizando metodologia de extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à detector de arranjo de diodos (SPE – HPLC - DAD), e encontraram valores de LQ para os SMZ, TMP, DF, E1, E2, EE2 E BPA de 0,4; 0,8; 1,2; 2,8; 1,2; 6,0 e 1,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Ajibola *et al.* (2021) realizaram a quantificação de diclofenaco e ibuprofeno em lodo de esgoto utilizando a técnica QuEChERS, seguida pela extração dispersiva em fase sólida (d-SPE) com PSA e MgSO<sub>4</sub>. A separação e detecção dos compostos alvos foram conduzidas por meio de HPLC com detectores UV e de fluorescência. Os limites de detecção (LD) para diclofenaco e ibuprofeno foram registrados em 0,13  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto os valores de limite de quantificação (LQ) ficaram em 0,43  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 0,45  $\mu\text{g g}^{-1}$  para diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente.

Kachhawaha *et al.* (2017) utilizaram uma variação do método QuEChERS para analisar 19 produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (PPCPs) em água destilada, águas superficiais e água de esgoto por LC-MS/MS. Os limites de detecção (LD) encontrados para o paracetamol e trimetoprima foram de 0,011 ng mL<sup>-1</sup> e 0,002 ng mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Quanto aos limites de quantificação (LQ), foram de 0,030 ng mL<sup>-1</sup> para o paracetamol e de 0,007 ng mL<sup>-1</sup> para a trimetoprima.

A discrepância nos valores de LD e LQ neste estudo, em comparação com os relatados anteriormente, pode ser atribuída às variações nos métodos de extração, incluindo diferenças na fase dispersiva e nos detectores acoplados ao HPLC. Essas variações podem afetar os limites de detecção e quantificação do método. Contudo, para o escopo específico deste estudo - a remoção dos fármacos TMP, PAR e IBP de efluentes de ETEs - tanto os valores de LD quanto os de LQ são considerados aceitáveis quando comparados com as concentrações iniciais desses fármacos utilizadas nos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração.

### 5.1.5 Exatidão (Recuperação)

A Tabela 17 apresenta os valores de recuperação associados aos seus respectivos desvios padrão, obtidos quando três níveis de concentração (baixa, média e alta) dos padrões dos fármacos que foram adicionados na amostra de efluente de ETE.

Tabela 17 – Valores dos ensaios de recuperação para os 3 fármacos em três níveis de concentração.

| Composto |                   | 0,25 mg L <sup>-1</sup> | 2,5 mg L <sup>-1</sup> | 10 mg L <sup>-1</sup> | CR <sub>tab</sub> |
|----------|-------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| TMP      | Área              | 889318                  | 1258022                | 2199681               |                   |
|          | Conc.             | 0,27                    | 3,24                   | 10,83                 |                   |
|          | CR <sub>cal</sub> | 108,53%                 | 105,18%                | 102,19%               |                   |
| PAR      | Área              | 74600,7                 | 480493                 | 1844108               | 80-110%           |
|          | Conc.             | 0,40                    | 2,63                   | 10,09                 |                   |
|          | CR <sub>cal</sub> | 103,84                  | 99,29                  | 99,50                 |                   |
| IBP      | Altura            | 24670,70                | 130589                 | 454960                |                   |
|          | Conc.             | 0,25                    | 2,50                   | 9,02                  |                   |
|          | CR <sub>cal</sub> | 99,45                   | 109,51                 | 96,49                 |                   |

Fonte: a autora (2024).

A recuperação é determinada pela relação entre a média dos resultados observados nos testes e o valor verdadeiro. Conforme a concentração do analito diminui, a faixa aceitável para a recuperação média se amplia (AOAC, 2016). De acordo com o *Guidelines for Standard Method Performance Requirements* (Apêndice F) da Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (2016), os ensaios de recuperação, dentro da faixa de concentração analisada, devem alcançar valores médios entre 80% e 110% para serem considerados aceitáveis. Os resultados apresentados na Tabela 17 demonstram uma recuperação satisfatória, uma vez que se encontram dentro da faixa estabelecida pela AOAC e pelo INMETRO. No contexto deste estudo, observamos valores que excedem 100% na recuperação. Isso é resultado da influência da matriz da amostra, dos procedimentos de processamento e da concentração do analito, conforme destacado por Vidal (2015).

### 5.1.6 Precisão

Conforme evidenciado nas Tabela 18 e Tabela 19, onde os resultados dos ensaios de precisão estão apresentados, os três fármacos, exibiram desvios padrão residual nos ensaios de repetibilidade dentro dos limites de tolerância, de acordo com as diretrizes estabelecidas pelo

INMETRO. Os ensaios de precisão intermediária revelaram uma variação mínima entre as mudanças de analista e os dias de análise, sem variações significativas para os diferentes níveis de concentração ( $t_{cal} < t_{tab}$ ).

Tabela 18 – Resultados dos ensaios de repetibilidade.

| Concentração<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | TMP                | PAR                | IBP                | DPR <sub>tab</sub> |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                                       | DPR <sub>cal</sub> | DPR <sub>cal</sub> | DPR <sub>cal</sub> |                    |
| 0,25                                  | 10,21              | 5,70               | 5,79               | ≤ 11               |
| 2,5                                   | 5,64               | 6,23               | 6,45               | ≤ 7,3              |
| 10                                    | 4,50               | 4,35               | 4,13               |                    |

Fonte: a autora (2024).

Tabela 19 – Resultados dos ensaios de precisão intermediária.

| Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) |                  | 0,25             | 2,50 | 10,00 |       |
|------------------------------------|------------------|------------------|------|-------|-------|
| TMP                                | Analista         | A                | 0,28 | 3,10  | 10,43 |
|                                    |                  | B                | 0,21 | 2,61  | 9,85  |
|                                    | F <sub>cal</sub> | F <sub>cal</sub> | 0,19 | 1,00  | 0,51  |
|                                    |                  | t <sub>cal</sub> | 0,44 | 0,96  | 0,59  |
| PAR                                | Analista         | A                | 0,20 | 2,34  | 8,99  |
|                                    |                  | B                | 0,13 | 2,43  | 9,26  |
|                                    | F <sub>cal</sub> | F <sub>cal</sub> | 1,72 | 0,53  | 0,29  |
|                                    |                  | t <sub>cal</sub> | 1,57 | 0,88  | 0,48  |
| IBP                                | Analista         | A                | 0,06 | 3,04  | 9,02  |
|                                    |                  | B                | 0,11 | 3,31  | 9,51  |
|                                    | F <sub>cal</sub> | F <sub>cal</sub> | 4,21 | 2,11  | 1,30  |
|                                    |                  | t <sub>cal</sub> | 1,78 | 1,46  | 0,94  |
|                                    |                  | F <sub>tab</sub> | 4,96 |       |       |
|                                    |                  | t <sub>tab</sub> | 2,01 |       |       |

Fonte: a autora (2024).

Os desvios padrões relativos (DPR) e os valores de F<sub>cal</sub> e t<sub>cal</sub> obtidos nos experimentos de repetibilidade e precisão intermediária, juntamente com os valores críticos de referência, demonstram consistentemente que todos os resultados experimentais são inferiores aos valores de referência. Essa concordância confirma a precisão do método analítico proposto.

## 5.2 Estudos preliminares

### 5.2.1 Escolha do material eletrodico

#### 5.2.1.1 Avaliação da perda de massa do eletrodo no processo de eletrocoagulação

Nessa etapa do trabalho realizou-se a verificação da perda de massa dos ânodos em função da remoção de carbono orgânico total (COT), utilizando-se o modelo de operação do reator de EC em batelada. Segundo Fogler (2014), esse tipo de operação tem como vantagem o tempo de contato dos fármacos com as espécies químicas produzidas pela eletrodissolução do ânodo durante a EC.

A Tabela 20 apresenta o efeito das diferentes configurações de eletrodo/fármaco no processo de perda de massa do eletrodo. Pode-se observar que os experimentos com eletrodos de alumínio apresentaram maior eficiência de corrente ( $\varphi$  maior que 1) e também maiores taxas de corrosão (entre 59,17 mm ano<sup>-1</sup> e 89,18 mm ano<sup>-1</sup>) em comparação com os eletrodos de aço inoxidável. A literatura reporta que na cinética de eletrodissolução de alumínio são liberados mais cátions Al<sup>3+</sup> do que o esperado pelos valores teóricos da Lei de Faraday por causa dos íons cloreto em solução, como é o caso deste trabalho, uma vez que a formação de clorocomplexos em solução é possível. Já para o eletrodo constituído por ferro, a eficiência da corrente geralmente é próxima de 1 (HAKIZIMANA *et al.*, 2017; JIMÉNEZ *et al.*, 2012; MANSOURI *et al.*, 2011).

Akyol (2012) relatou que reações secundárias podem ocorrer nos eletrodos devido a um ataque puramente químico do alumínio em condições ácidas ou alcalinas, como é mostrado, por exemplo, nos diagramas de Pourbaix para o alumínio (POURBAIX, 1974). A consequência é que a quantidade de Al dissolvido durante a EC excede a concentração esperada prevista pela lei de Faraday, e assim a eficiência de corrente ultrapassa 1 (SASSON; CALMANO; ADIN, 2009; LAKSHMANAN; CLIFFORD; SAMANTA, 2009). Alguns estudos relatam que a dissolução do ferro segue a lei de Faraday com uma eficiência de corrente entre 0,8 e 1,0 (MANSOURI *et al.*, 2011).

Tabela 20 – Efeito das diferentes configurações de eletrodo/fármaco no processo de perda de massa do eletrodo.

| Condição experimental | $\varphi$ | TC (mm ano <sup>-1</sup> ) | Remoção de COT (%) | Perda de massa (g) | $t_{\text{útil}}$ (h) |
|-----------------------|-----------|----------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| PAR – Al              | 1,24      | 82,73                      | 11,61              | 0,102              | 8907,09               |
| PAR – AISI 316 L      | 0,92      | 58,12                      | 4,82               | 0,212              | 6606,92               |
| PAR – AISI 304        | 0,98      | 61,29                      | 7,22               | 0,223              | 7032,05               |
| IBP – Al              | 0,88      | 59,17                      | 3,87               | 0,073              | 6370,32               |
| IBP – AISI 316 L      | 0,99      | 63,06                      | 9,05               | 0,230              | 7167,89               |
| IBP – AISI 304        | 0,93      | 58,22                      | 16,19              | 0,222              | 6682,02               |
| TMP - Al              | 1,23      | 75,15                      | 10,22              | 0,093              | 8091,61               |
| TMP – AISI 316 L      | 0,96      | 60,89                      | 2,79               | 0,222              | 6921,68               |
| TMP – AISI 304        | 0,95      | 59,40                      | 4,71               | 0,216              | 6816,04               |
| Mix – Al              | 1,33      | 89,18                      | 5,62               | 0,110              | 9601,32               |
| Mix – AISI 316 L      | 0,98      | 61,98                      | 6,89               | 0,226              | 7044,78               |
| Mix – AISI 304        | 1,07      | 67,44                      | 5,75               | 0,245              | 7735,25               |

Legenda: Mix = TMP + PAR + IBP.

Fonte: a autora (2024).

Em relação à remoção de COT (%) durante os experimentos, as maiores remoções foram: PAR (11,61 %) e TMP (10,22 %) com o eletrodo de alumínio; Mix (6,89%) com o eletrodo AISI 316 L; e IBP (16,19%) com o eletrodo AISI 304. O eletrodo de alumínio apresentou a máxima remoção de COT (%) com um tempo de 60 minutos.

Em relação aos valores de perda de massa e do tempo de vida útil de cada eletrodo, observa-se ainda a partir da Tabela 20, que o eletrodo de alumínio apresentou menores valores de perda de massa (31,74 a 48,67% menos massa que o eletrodo AISI 316L e 32,88 a 45,74% menos massa que o eletrodo AISI 304). Esse eletrodo apresentou maior tempo de vida útil quando comparado aos eletrodos de aço inoxidável (cerca de 11,13 a 26,36% - AISI 316L e 4,66 a 21,05% - AISI 304). Dessa forma, ao utilizar o eletrodo de alumínio haverá a redução no número de trocas periódicas de eletrodos, diminuindo assim, o custo do processo de tratamento da EC.

### 5.2.1.2 Interação molécula – material eletródico (Modelagem DFT)

Visando entender microscopicamente como a densidade eletrônica das moléculas utilizadas neste trabalho influenciam na eficiência do processo de EC, o emprego de cálculos

computacionais em nível DFT permitem essa aproximação (GUO *et al.*, 2017). Para este trabalho, será observada a relação entre os chamados orbitais de fronteira, que são os orbitais moleculares ocupados de mais alta energia (HOMO) e os orbitais moleculares desocupados de mais baixa energia (LUMO). O HOMO determina a região em um composto químico que pode doar densidade eletrônica, enquanto o LUMO define a região em uma molécula que atua principalmente como um receptor de elétrons (SAHA *et al.*, 2015).

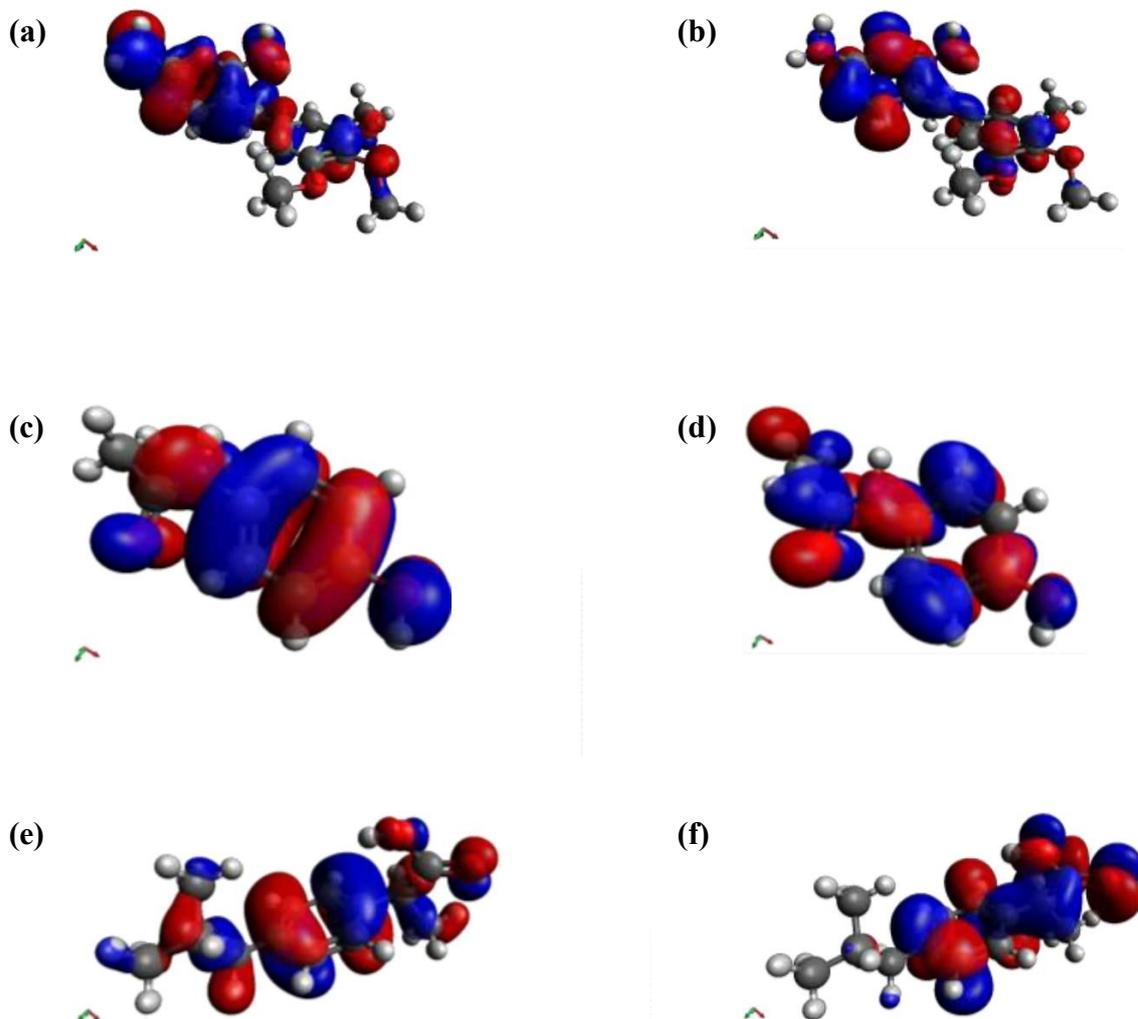
Em relação à modelagem DFT, a energia dos orbitais de fronteira dos três fármacos estudados ao longo de outros descritores moleculares é mostrada na Tabela 21 e a Figura 15 apresenta as localizações de HOMO e LUMO nessas moléculas.

Tabela 21 - Principais descritores moleculares calculados para as moléculas utilizadas neste trabalho em solvente a vácuo e água. Outros descritores utilizados para o cálculo de  $\Delta N$  foram omitidos por simplicidade.

| Condição | Molécula | $E_{\text{HOMO}}$ (eV) | $E_{\text{LUMO}}$ (eV) | $\Delta E$ (eV) | $\Delta N$ (Al) | $\Delta N$ (Fe) |
|----------|----------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Vácuo    | TMP      | -5,442                 | -0,064                 | 5,378           | 1,85            | 2,67            |
|          | PAR      | -7,766                 | 1,935                  | 9,701           | 2,95            | 4,42            |
|          | IBP      | -9,056                 | 1,565                  | 10,621          | 1,02            | 2,64            |
| Água     | TMP      | -5,627                 | -0,303                 | 5,324           | 1,55            | 2,36            |
|          | PAR      | -7,885                 | 1,784                  | 9,669           | 2,61            | 4,08            |
|          | IBP      | -8,823                 | 1,736                  | 10,559          | 1,55            | 3,16            |

Fonte: a autora (2024).

Figura 15 - Distribuições HOMO e LUMO em TMP (A e B), PAR (C e D) e IBP (E e F).



Fonte: a autora (2024).

Sendo a molécula com maior densidade de elétrons em anéis aromáticos, o TMP apresenta distribuição de HOMO no anel pirimidínico, enquanto que as outras moléculas apresentam densidade eletrônica nos seus respectivos anéis benzênicos. Analogamente, as ligações  $sp^2$  presentes nas moléculas trazidas pelos anéis aromáticos das moléculas em estudo trazem orbitais LUMO, uma vez que esse tipo de ligação apresenta orbitais vazios. Para o IBP e PAR, a dupla ligação da carbonila também é um foco de LUMO.

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é o principal parâmetro usado para estimar o nível de interatividade entre superfícies, e isso é utilizado principalmente no estudo de inibidores de corrosão como Obot, MacDonald e Gasem (2015) descrevem. No

contexto deste trabalho, a EC também envolve processos de superfície produzidas na interface eletrodo/solução, e a interação entre o analito e o ânodo deve ser considerada. Em relação à reatividade química, existe uma estreita relação entre a lacuna de energia, a reatividade química e a estabilidade de compostos químicos, sendo que uma pequena diferença entre o HOMO e o LUMO, representada por  $\Delta E$  na Tabela 21, implica que, apesar da baixa reatividade, há uma grande probabilidade de a molécula adsorver em uma superfície metálica (LGAZ *et al.*, 2017). Nesse sentido, a ordem de probabilidade de adsorção para as moléculas utilizadas neste trabalho são  $TMP < PAR < IBP$ .

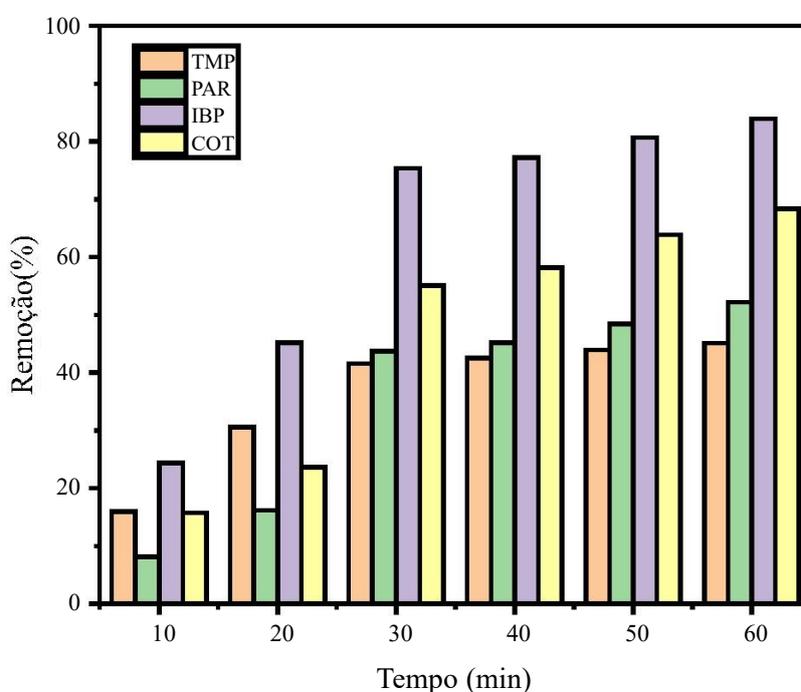
Obot, MacDonald e Gasem (2015) relataram a correlação entre adsorção e tendência de transferência de elétrons entre uma determinada molécula e uma superfície metálica ( $\Delta N$ ). Se  $\Delta N < 3,6$ , há uma transferência de carga ligante-metal e a superfície metálica recebe a densidade de elétrons dos orbitais HOMO da molécula. Quando  $\Delta N > 3,6$ , a recíproca é verdadeira, e a tendência é revertida e os orbitais LUMO da molécula recebem a densidade eletrônica do metal e sua corrosão ocorre. Nesse contexto, na Tabela 21 a molécula de PAR apresenta valores de  $\Delta N$  maior que 3,6, o que significa que essa molécula promove a corrosão dos eletrodos de aço, enquanto que as moléculas de TMP e IBP apresentaram valores de  $\Delta N$  menores que 3,6, e assim há um efeito passivador dessas moléculas em relação aos ânodos de aço. Para o ânodo de alumínio, o cálculo de  $\Delta N$  de todas as moléculas foram menores que 3,6, indicando que todas elas passivam o eletrodo. Como essas moléculas têm muitas regiões com superfícies HOMO, esses elétrons estão prontos para uma transferência de carga ligante-metal para o ânodo de alumínio. De maneira inversa, os orbitais LUMO estão, de fato, presentes em uma ampla região das moléculas, e esse fato tende a eletrodos de aço a corroer na presença da molécula de PAR, fato observado quando comparado aos resultados da perda de massa (Tabela 20) validando, assim, a modelagem computacional.

Quando o processo de EC é considerado, é importante notar que a passivação ou corrosão do ânodo durante esse processo pode influenciar diretamente na sua eficiência como um todo. Portanto, apesar da indução à corrosão da molécula de PAR em relação aos eletrodos de aço inoxidável favorecer a formação de hidróxido de ferro (III) e promover maior formação de coágulos em solução, a dissolução do ânodo diminui a efetividade da remoção por conta disso, uma vez que o seu consumo é diretamente proporcional ao custo de operação. Por outro lado, a passivação do ânodo de alumínio frente às moléculas estudadas, inibe a formação de coágulos (pelo menos, potencialmente), por outro lado a baixa dissolução do ânodo permite um maior período de operação, o que também permite um menor custo para o processo de EC em si.

### 5.2.2 Estudo do tempo do processo de eletrocoagulação

A Figura 16 exibe os resultados obtidos para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT no efluente tratado ao longo de 60 minutos de eletrocoagulação. Foi notável um aumento significativo na porcentagem de remoção dos fármacos e COT até os 30 minutos iniciais do processo; contudo, após esse ponto, não houve um aumento substancial na remoção.

Figura 16 - Remoção de TMP, PAR, IBP e COT no efluente tratado por EC no decorrer de 60 minutos.



Condições experimentais: Espaçamento entre os eletrodos: 3 mm; Número de eletrodos: 2; Concentração dos fármacos: 30 mg L<sup>-1</sup>; pH inicial: 6,00; Volume tratado: 3 L; Densidade de corrente: 12,03 A m<sup>-2</sup> e *Duty cycle*: 60 %.

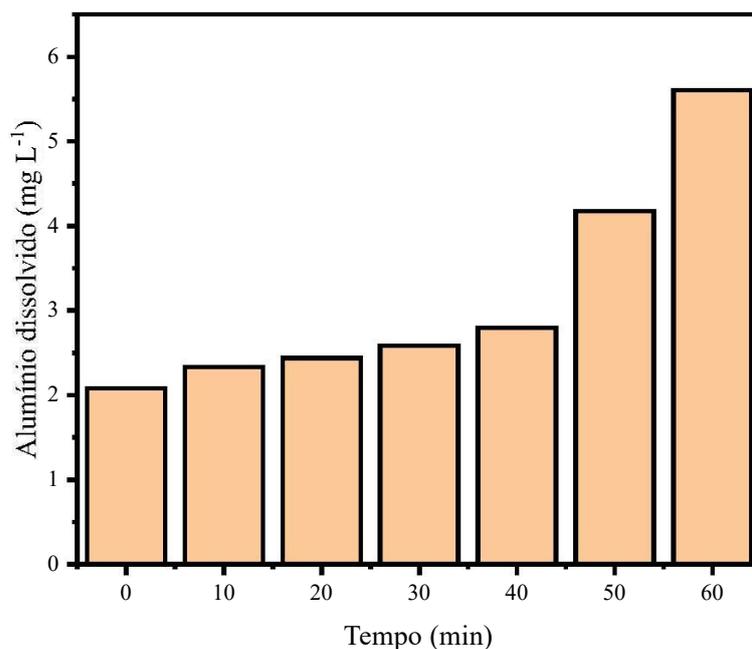
Fonte: a autora (2024).

Em muitos casos, a porcentagem de remoção de poluentes não aumenta além de um determinado tempo de eletrólise, pois pode haver um limite na remoção que pode ser alcançado por coagulação por varredura e co-precipitação. Além deste limite, não há benefício do tempo adicional de eletrólise para produzir flocos extras, uma vez que a remoção de contaminantes não é melhorada (NAJE *et al.*, 2017; SHAHEDI *et al.*, 2020; MOUSAZADEH *et al.*, 2021).

Além disso, um tempo prolongado promove um alto consumo de energia além do consumo de eletrodo. Tendo em vista custo do tratamento e a eficiência do processo, o tempo de reação ideal é considerado de 20 a 30 min (MALAKOOTIAN; MANSOORIAN; MOOSAZADEH, 2010; ZAIED *et al.*, 2020). Assim, optou-se por um tempo de tratamento de 30 minutos para o processo de EC.

A Figura 17 exibe a variação da concentração de alumínio dissolvido ao longo dos 60 minutos de eletrocoagulação. É perceptível um aumento mais expressivo na concentração de alumínio após os 40 minutos de experimento, possivelmente atribuído ao acúmulo de íons  $Al^{3+}$  durante um tempo mais prolongado de tratamento.

Figura 17 – Evolução da concentração de alumínio dissolvido no decorrer de 60 minutos de EC.



Fonte: a autora (2024).

O monitoramento da remoção dos ânions cloreto ( $Cl^-$ ), clorato ( $ClO_3^-$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) e sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) foi realizado ao longo de 60 minutos durante o processo de eletrocoagulação (conforme apresentado na Tabela 22). A análise da Tabela 22 revela que o processo de EC foi eficaz na remoção de  $Cl^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $SO_4^{2-}$ . Especificamente, observou-se uma remoção completa de  $PO_4^{3-}$  nos primeiros 10 minutos de EC. Por outro lado, um período mais longo (60 minutos) de EC foi necessário para alcançar

uma remoção de 19,04% de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), 12,93% de clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ), 17,74% de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), 5,45% de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e 49,73% de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). É importante notar que, no caso do  $\text{Cl}^-$  e  $\text{ClO}_3^-$ , após 30 minutos, a concentração aparentemente aumenta, possivelmente devido a uma reação colateral do Al/Cl (STYLIANOU *et al.*, 2022).

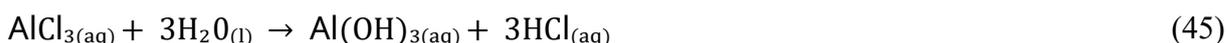
Tabela 22 – Remoção de ânions no efluente tratado por EC no decorrer de 60 minutos.

| Tempo (min) | Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Clorato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Nitrito ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Nitrato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Fosfato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) | Sulfato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0           | 516,80                         | 20,10                          | 18,60                          | 11,00                          | 21,90                          | 55,70                          |
| 10          | 446,80                         | 19,00                          | 16,80                          | 10,70                          | ND                             | 47,70                          |
| 20          | 408,30                         | 18,20                          | 16,80                          | 10,70                          | ND                             | 40,00                          |
| 30          | 448,60                         | 18,80                          | 15,90                          | 10,70                          | ND                             | 39,60                          |
| 40          | 425,70                         | 18,20                          | 15,90                          | 10,60                          | ND                             | 35,20                          |
| 50          | 418,40                         | 18,10                          | 15,80                          | 10,50                          | ND                             | 31,40                          |
| 60          | 418,40                         | 17,50                          | 15,30                          | 10,40                          | ND                             | 28,00                          |

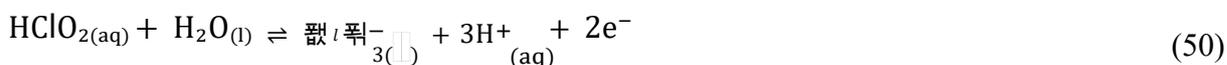
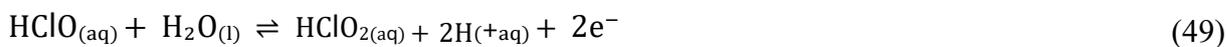
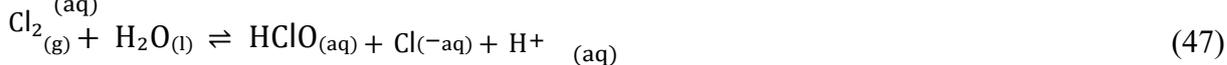
Legenda: ND – Não detectado.

Fonte: a autora (2024).

O mecanismo de dissolução química para eletrodos de alumínio na presença de íons cloreto pode ser expresso da seguinte forma (FATIBELO FILHO, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2021):



A oxidação do íon cloreto no ânodo pode levar à formação de gás cloro, ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ), ânion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), ácido cloroso ( $\text{HClO}_2$ ) e ânion clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) como mostra as Equações 46-50 (ELNENAY *et al.*, 2017; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2021).

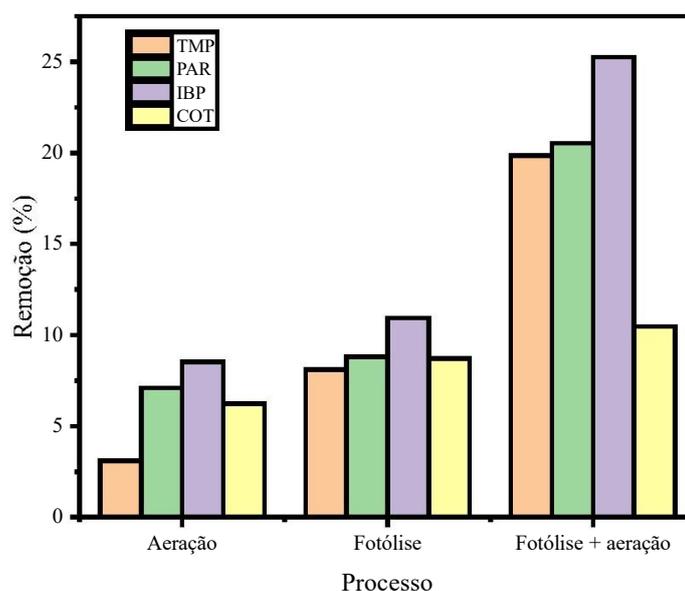


Os resultados obtidos indicam que a remoção de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  está diretamente relacionada à duração da corrente aplicada. Em um estudo conduzido por STYLIANOU *et al.* (2022), foi investigada a remoção de metais tóxicos e ânions da drenagem ácida de minas por meio da eletrocoagulação. Os pesquisadores constataram que o método analisado foi eficaz na remoção de  $\text{B}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Foi observada uma remoção de  $\text{B}^-$  superior a 99% nos primeiros 5 minutos de EC. No entanto, mais de 7 horas de EC são necessárias para alcançar uma remoção de 80% do  $\text{SO}_4^{2-}$ . Vale destacar que, no caso do  $\text{Cl}^-$ , houve um aumento na concentração após 30 minutos de tratamento.

### 5.2.3 Estudo da eficiência do processo de fotólise com aeração

A Figura 18 apresenta uma comparação entre os processos de aeração, fotólise e a combinação de fotólise com aeração (fotólise + aeração). Nota-se que a utilização conjunta desses processos resulta em uma melhoria na remoção de TMP, PAR, IBP e COT. O processo de fotólise + aeração demonstrou remoções superiores, variando entre 40,35% a 84,38% a mais do que o processo de aeração. Em relação ao processo de fotólise isoladamente, as diferenças nas remoções variaram de 16,81% a 59,12% a mais quando combinado com a aeração.

Figura 18 – Remoção dos fármacos e COT utilizando os processos de aeração, fotólise e fotólise com aeração.



A aeração é um processo utilizado no tratamento de águas e efluentes que consiste na introdução controlada de ar ou oxigênio no líquido. Esse método é empregado para aumentar os níveis de oxigênio dissolvido na água, favorecendo a atividade biológica aeróbia e a remoção de poluentes (ALMEIDA, 2018).

Quando o oxigênio diatômico absorve radiação solar ultravioleta com comprimento de onda inferior a 200 nm, ocorre a conversão para oxigênio molecular. O oxigênio atômico gerado combina-se com moléculas de O<sub>2</sub>, formando, assim, moléculas de ozônio (O<sub>3</sub>). Essas reações são representadas pelas Equações 51 e 52 (BAIRD; CANN, 2011; YAMAMOTO; REBOITA; CÔRREA, 2021):

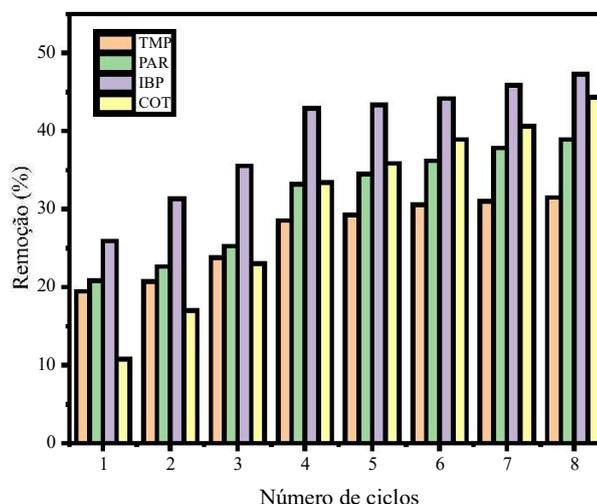


Como discutido anteriormente, o O<sub>3</sub> ao entrar em contato com a radiação UV produzirá radicais ·OH que promoverá a oxidação dos fármacos e matéria orgânica. Dessa forma, quando a fotólise é combinada com a aeração, pode-se observar processos biológicos e químicos agindo sinergicamente. Esse fenômeno resulta em um aumento na eficiência de remoção dos contaminantes, como constatado neste estudo. Portanto, nas próximas etapas, será adotado o processo combinado de fotólise e aeração.

#### ***5.2.4 Estudo do número de ciclos do processo de fotólise com aeração***

A Figura 19 ilustra o impacto da recirculação e da quantidade de ciclos na remoção do TMP, PAR, IBP e COT durante o processo de FA. Fica claro que o aumento no número de ciclos resultou em melhorias na remoção, passando de 19,49% para 28,53% para TMP, de 20,84% para 33,20% para PAR, de 25,93% para 42,93% para IBP e de 10,75% para 33,44% para o COT. No entanto, após o quarto ciclo, não foi observado um aumento expressivo nas taxas de remoção.

Figura 19 – Remoção de TMP, PAR, IBP e COT em diferentes ciclos.



Fonte: a autora (2024).

A recirculação favoreceu a homogeneização da solução, permitindo a interação dos agentes oxidantes, como os radicais hidroxilas, com os fármacos em solução, resultando na degradação desses compostos e na redução da matéria orgânica presente. A recirculação realizada por quatro ciclos evidenciou ser eficaz na promoção da mistura do efluente no reator. No entanto, é fundamental conduzir estudos direcionados à redução dessa taxa de recirculação, visando a diminuição dos custos operacionais do sistema (MOURA, 2011).

## 5.3 Otimização dos processos

### 5.3.1 Eletrocoagulação

#### 5.3.1.1 Ajuste do modelo

Os resultados das 20 execuções, com a eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT como variáveis de resposta, estão apresentados na Tabela 23. A máxima eficiência de remoção foi obtida para o TMP (43,66%), PAR (46,25%), IBP (79,80%) e COT (58,09%). Estes valores foram alcançados em condições específicas: pH de 6,00, densidade de corrente de 12,03  $A\ m^{-2}$  e *duty cycle* de 60,00%.

Tabela 23 - Condições experimentais e resultados planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

| Experimento | Variáveis   |   |                  | Respostas   |       |       |       |
|-------------|-------------|---|------------------|-------------|-------|-------|-------|
|             | Fator 1 (A) | Fator 2 (B)                                 | Fator 3 (C)      | Remoção (%) |       |       |       |
|             | pH          | Densidade de corrente,<br>A m <sup>-2</sup> | Duty cycle,<br>% | TMP         | PAR   | IBP   | TOC   |
| 1           | 11,04       | 12,03                                       | 60,00            | 5,62        | 11,61 | 27,05 | 8,35  |
| 2           | 9,00        | 7,22  | 40,00            | 14,93       | 15,93 | 25,27 | 13,63 |
| 3           | 3,00        | 16,85                                       | 40,00            | 20,21       | 10,09 | 78,64 | 31,22 |
| 4           | 3,00        | 16,85                                       | 80,00            | 4,78        | 4,49  | 56,14 | 7,54  |
| 5           | 6,00        | 20,13                                       | 60,00            | 3,75        | 5,57  | 35,77 | 279,9 |
| 6           | 6,00        | 12,03                                       | 93,63            | 3,23        | 5,52  | 48,91 | 7,69  |
| 7           | 9,00        | 16,85                                       | 40,00            | 8,23        | 8,55  | 27,32 | 26,85 |
| 8           | 3,00        | 7,22  | 40,00            | 22,44       | 14,22 | 54,43 | 23,88 |
| 9           | 6,00        | 12,03                                       | 60,00            | 41,71       | 44,25 | 76,49 | 58,09 |
| 10          | 6,00        | 12,03                                       | 60,00            | 41,73       | 46,25 | 72,16 | 54,08 |
| 11          | 3,00        | 7,22  | 80,00            | 6,27        | 1,65  | 47,28 | 8,30  |
| 12          | 6,00        | 12,03                                       | 26,36            | 26,43       | 15,79 | 57,21 | 27,70 |
| 13          | 6,00        | 12,03                                       | 60,00            | 42,31       | 45,54 | 76,53 | 55,60 |
| 14          | 6,00        | 12,03                                       | 60,00            | 41,65       | 46,15 | 77,30 | 54,59 |
| 15          | 9,00        | 16,85                                       | 80,00            | 1,86        | 9,30  | 25,65 | 8,59  |
| 16          | 6,00        | 12,03                                       | 60,00            | 43,66       | 44,92 | 77,53 | 55,52 |
| 17          | 9,00        | 7,22  | 80,00            | 4,42        | 3,54  | 40,72 | 13,95 |
| 18          | 6,00        | 3,94  | 60,00            | 12,41       | 11,81 | 17,19 | 27,99 |
| 19          | 6,00        | 12,03                                       | 60,00            | 42,27       | 43,66 | 79,80 | 56,75 |
| 20          | 0,95        | 12,03                                       | 60,00            | 16,72       | 12,75 | 69,19 | 13,20 |

Fonte: a autora (2024).

A performance do processo foi prevista através da adaptação dos resultados experimentais aos modelos polinomiais empíricos de segunda ordem, conforme demonstrado na Tabela 24. Nos modelos utilizados, os fatores A, B e C correspondem ao pH, densidade de corrente e *duty cycle*, respectivamente. Ao observar a Tabela 24, fica evidente que a densidade de corrente é o fator mais significativo que influencia a remoção de PAR, IBP e COT, exibindo os maiores valores de coeficientes. Em contrapartida, para a remoção de TMP, o pH demonstrou maior influência. Os termos com valores positivos no modelo indicam que o parâmetro promove um efeito positivo nas respostas do processo, enquanto os sinais negativos implicam um efeito adverso (ABBASI *et al.*, 2020; BAJPAI *et al.*, 2021).

Tabela 24 - Modelos polinomiais obtidos para as respostas para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

| <b>Resposta</b> | <b>Equações modificadas com termos significativos</b>                                      |
|-----------------|--|
| Remoção TMP (%) | $42,27 - 3,07 A - 6,48 C + 1,84 AC - 10,79 A^2 - 10,38B^2 - 9,49 C^2$                      |
| Remoção PAR (%) | $45,08 + 1,75 B - 3,73 C + 2,35 BC - 11,63 A^2 - 11,25 B^2 - 12,18 C^2$                    |
| Remoção IBP (%) | $75,89 - 13,16 A + 7,01 B - 5,39 AB + 5,43 AC - 3,79 BC - 9,25 A^2 - 14,77 B^2 - 7,50 C^2$ |
| Remoção COT (%) | $55,53 + 3,02 B - 6,28 C + 2,66 AC - 3,12 BC - 15,87 A^2 - 8,55 B^2 - 13,43 C^2$           |

Fonte: a autora (2024).

### 5.3.1.2 Análise de variância e falta de ajuste

Os resultados da ANOVA referentes aos quatro modelos quadráticos estão apresentados nas Tabelas 25 a 28. A análise crítica para avaliar a importância e a viabilidade dos modelos utilizados inclui a razão F (Fisher), valor de probabilidade (p-valor) e precisão adequada. Segundo a ANOVA, os modelos quadráticos considerados para as quatro respostas mostraram relevância com um nível de confiança de 95%. Os resultados da ANOVA presentes nas Tabelas 25 a 28 indicam que os modelos para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT exibiram valores de  $p < 0,0001$ , com valores F de 444,61, 261,15, 76,78 e 196,25, respectivamente, confirmando que os modelos desenvolvidos são significativos. Os altos valores F indicam que a maior parte da variação na resposta pode ser explicada pelas equações de regressão. Um valor de  $p < 0,05$  indica a correção e relevância dos termos do modelo. A falta de ajuste não foi significativa, com valores de p de 0,1070, 0,1026, 0,1208 e 0,1407, respectivamente, quando comparada com o erro puro revelando que os modelos são eficientes, adequados e significativos para explicar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT pelo processo EC. Devido ao ruído, a probabilidade de ocorrência de valores F tão elevados é de apenas 0,01% (MADI-AZEGAGH *et al.*, 2019; MOHAMED; HAMAD; KAMEL, 2020; BAJPAI *et al.*, 2021).

Tabela 25 - Resultados ANOVA para remoção de TMP por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| TMP                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 4976,73 | 9  | 552,97  | 441,61  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 125,86  | 1  | 125,86  | 100,51  | < 0,0001 |
|                           | Densidade de corrente (B)       | 4,92    | 1  | 4,92    | 3,93    | < 0,0755 |
|                           | Duty Cycle (C)                  | 561,02  | 1  | 561,02  | 448,03  | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 3,84    | 1  | 3,84    | 3,07    | 0,1105   |
|                           | AC                              | 27,11   | 1  | 27,11   | 21,65   | 0,0009   |
|                           | BC                              | 2,97    | 1  | 2,97    | 2,38    | 0,1543   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 1677,25 | 1  | 1677,25 | 1339,47 | < 0,0001 |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 2033,72 | 1  | 2033,72 | 1624,4  | < 0,0001 |
|                           | C <sup>2</sup>                  | 1299,4  | 1  | 1299,14 | 1037,51 | < 0,0001 |
|                           | Resíduo                         | 12,52   | 10 | 1,25    |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 9,62    | 5  | 1,92    | 3,32    | 0,1070   |
|                           | Erro puro                       | 2,90    | 5  | 0,58    |         |          |
| Total                     | 4989,26                         | 19      |    |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9975; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9952; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9841; Desvio Padrão: 1,12; C.V.%: 5,53; Precisão Adequada: 53,05; PRESS: 79,42; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
 Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Tabela 26 - Resultados ANOVA para remoção de PAR por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| PAR                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 5636,96 | 9  | 626,33  | 261,15  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 1,76    | 1  | 1,76    | 0,73    | < 0,4115 |
|                           | Densidade de corrente (B)       | 45,64   | 1  | 45,64   | 19,03   | < 0,0014 |
|                           | Duty Cycle (C)                  | 185,69  | 1  | 185,69  | 77,42   | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 0,01    | 1  | 0,01    | 0,005   | 0,9428   |
|                           | AC                              | 5,32    | 1  | 5,32    | 2,22    | 0,1671   |
|                           | BC                              | 50,48   | 1  | 50,48   | 21,05   | 0,0010   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 1949,90 | 1  | 1949,90 | 838,03  | < 0,0001 |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 2387,07 | 1  | 2387,07 | 995,31  | < 0,0001 |
|                           | C <sup>2</sup>                  | 2136,43 | 1  | 2136,43 | 890,80  | < 0,0001 |
|                           | Resíduo                         | 23,98   | 10 | 2,40    |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 18,53   | 5  | 3,71    | 3,40    | 0,1026   |
|                           | Erro puro                       | 5,45    | 5  | 1,09    |         |          |
| Total                     | 5660,94                         | 19      |    |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9958; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9920; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9724; Desvio Padrão: 1,55; C.V.%: 7,71; Precisão Adequada: 39,15; PRESS: 156,18; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
 Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Tabela 27 - Resultados ANOVA para remoção de IBP por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| IBP                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 8827,58 | 9  | 980,84  | 76,78   | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 2315,62 | 1  | 2315,62 | 181,27  | < 0,0001 |
|                           | Densidade de corrente (B)       | 773,98  | 1  | 773,98  | 57,46   | < 0,0001 |
|                           | Duty Cycle (C)                  | 40,22   | 1  | 40,22   | 3,15    | 0,1064   |
|                           | AB                              | 265,48  | 1  | 265,48  | 20,78   | 0,0010   |
|                           | AC                              | 235,84  | 1  | 235,84  | 18,46   | 0,0016   |
|                           | BC                              | 131,73  | 1  | 131,73  | 10,31   | 0,0093   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 1232,62 | 1  | 1232,62 | 96,49   | < 0,0001 |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 4115,84 | 1  | 4115,84 | 322,19  | < 0,0001 |
|                           | C <sup>2</sup>                  | 811,23  | 1  | 811,23  | 63,50   | < 0,0001 |
|                           | Resíduo                         | 127,75  | 10 | 12,77   |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 96,49   | 5  | 19,30   | 3,09    | 0,1208   |
|                           | Erro puro                       | 31,26   | 5  | 6,25    |         |          |
|                           | Total                           | 8955,32 | 19 |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9857; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9729; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9133; Desvio Padrão: 3,57; C.V.%: 6,68; Precisão Adequada: 21,94; PRESS: 776,10; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
 Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Tabela 28 - Resultados ANOVA para remoção de COT por processo EC utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| COT                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 7207,08 | 9  | 800,79  | 196,25  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 19,11   | 1  | 19,11   | 4,68    | 0,0557   |
|                           | Densidade de corrente (B)       | 135,74  | 1  | 135,74  | 33,27   | 0,0002   |
|                           | Duty Cycle (C)                  | 527,85  | 1  | 527,85  | 129,36  | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 0,21    | 1  | 0,21    | 0,05    | 0,8258   |
|                           | AC                              | 56,74   | 1  | 56,74   | 13,90   | 0,0039   |
|                           | BC                              | 88,95   | 1  | 88,95   | 21,80   | 0,0009   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 3630,77 | 1  | 3630,77 | 889,80  | < 0,0001 |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 1380,18 | 1  | 1380,18 | 338,34  | < 0,0001 |
|                           | C <sup>2</sup>                  | 2597,99 | 1  | 2597,99 | 636,70  | < 0,0001 |
|                           | Resíduo                         | 40,80   | 10 | 4,08    |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 30,09   | 5  | 6,02    | 2,81    | 0,1407   |
|                           | Erro puro                       | 10,71   | 5  | 2,14    |         |          |
|                           | Total                           | 7247,88 | 19 |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9944; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9893; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9634; Desvio Padrão: 2,02; C.V.%: 6,5; Precisão Adequada: 34,77; PRESS: 265,60; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
 Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Durante a análise de remoção de variáveis, diferentes termos nos modelos se destacaram em termos de significância estatística. No caso da variável TMP, os termos A, B, AC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> e C<sup>2</sup> apresentaram valores significativos ( $p < 0,0500$ ), com um valor de F para a falta de ajuste de 3,32, indicando uma discrepância no ajuste que não é substancial em relação ao erro presente e uma probabilidade de 10,70% de ser devido ao ruído. Para a variável PAR, os termos B, C, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> e C<sup>2</sup> demonstraram significância estatística ( $p < 0,0500$ ), com um valor de F para a falta de ajuste de 3,40 e uma probabilidade de 10,26% de ser devido ao ruído. No contexto da variável IBP, somente o termo C do modelo revelou-se estatisticamente não significativo ( $p > 0,0500$ ), com um valor de F para a falta de ajuste de 3,09 e uma probabilidade de 12,08% de ser devido ao ruído. Já na análise da remoção da variável COT, somente os termos B, C, AC, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> e C<sup>2</sup> foram estatisticamente significativos ( $p < 0,0500$ ), com um valor de F para a falta de ajuste de 2,81 e uma probabilidade de 14,07% de ser devido ao ruído.

A precisão adequada compara os valores previstos nos pontos de projeto com o erro médio de previsão. Um valor superior a 4 é considerado desejável e confirma a utilidade do modelo na exploração do espaço de projeto (ISA *et al.*, 2014). No contexto deste estudo, identificamos precisões adequadas de 53,05, 39,15, 21,94 e 34,77 para a remoção de TMP,

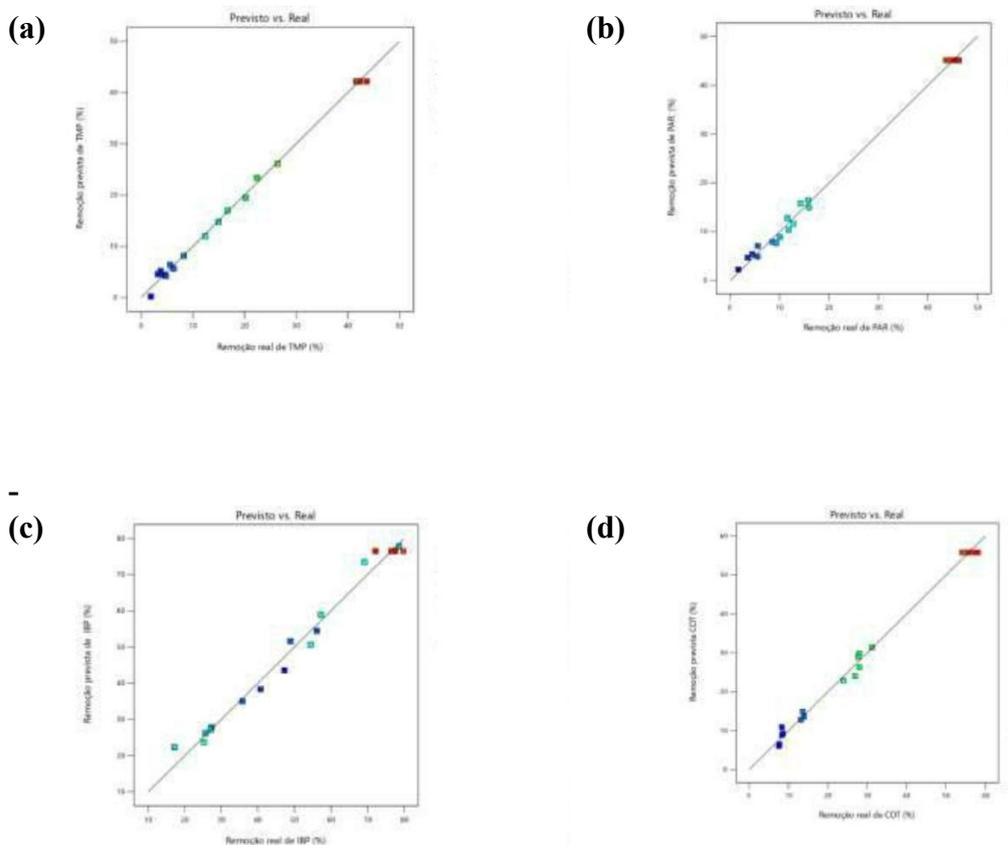
PAR, IBP e COT, respectivamente. Esses resultados sugerem que o modelo quadrático é viável para exploração no espaço de design (MONDAL; SRIVASTAVA; MALL, 2012).

Na modelagem da resposta, três coeficientes de correlação são fundamentais:  $R^2$  (coeficiente de correlação),  $R^2$  Ajust. (coeficiente de correlação ajustado) e  $R^2$  Pred. (coeficiente de correlação previsto). Um  $R^2$  de 0,8 ou mais, aproximando-se de 1, confirma a consistência entre os resultados previstos e os resultados reais (SEYED SHAHABADI; REYHANI, 2014; KOBYA *et al.*, 2011). O ajuste do tamanho da amostra e do número de termos nos modelos é guiado pelo valor de  $R^2$  Ajust., ajustado conforme variáveis são adicionadas, mantendo-o próximo a  $R^2$ . Os valores de  $R^2$ ,  $R^2$  Ajust. e  $R^2$  Pred. para a remoção de TMP foram 0,9975, 0,9952 e 0,9841, respectivamente; para a remoção de PAR, foram 0,9958, 0,9920 e 0,9724; para IBP, 0,9857, 0,9729 e 0,9133; e para COT, 0,9944, 0,9893 e 0,9634. A diferença entre  $R^2$  Ajust. e  $R^2$  Pred. inferior a 0,2 confirma a compatibilidade entre valores esperados e experimentais (SALMAN; ABBAR, 2023). A consistência entre os valores de  $R^2$  e  $R^2$  Ajust. fortalece a adequação, precisão e confiabilidade dos modelos (ASADI; ZILOUEI, 2017). Assim, os modelos quadráticos apresentados na Tabela 24 podem ser empregados para prever a remoção de TMP, PAR, IBP e COT no contexto experimental estudado.

### 5.3.1.3 Real (experimental) versus previsto

A sobreposição significativa entre os valores experimentais e previstos no gráfico real *versus* previsto (Figura 20) destaca uma forte correspondência entre ambos, reforçando a validação do modelo proposto (BAKSHI, VERMA, DASH, 2020). A estreita concordância entre os valores previstos e experimentais do modelo individual evidencia a precisão do modelo em eliminar resultados imprecisos e enganosos (BAJPAL; KATOCH, 2020; SHADMEHR *et al.*, 2019; DOLATABADI; AHMADZADEH, 2019). A partir da Figura 19, é possível observar que a grande maioria dos pontos se aproxima consideravelmente do eixo diagonal, ilustrando a consistência entre as previsões e os resultados experimentais.

Figura 20 - Gráfico entre valores reais *versus* valores previstos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de eletrocoagulação.



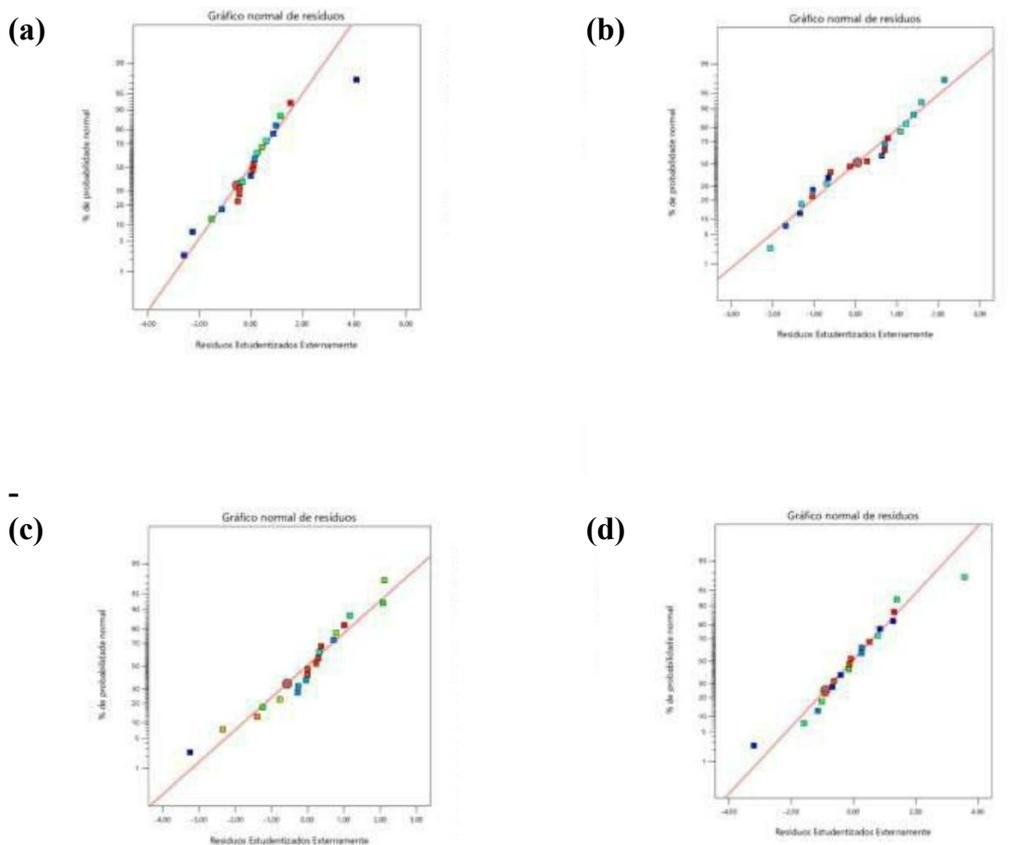
Fonte: a autora (2024).

#### 5.3.1.4 Probabilidade normal

Na Figura 21, é apresentado o gráfico de probabilidade percentual normal dos resíduos estudentizados para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT. Um gráfico de probabilidade normal exibe uma curva representativa da distribuição padrão, na qual os pontos são dispostos em uma linha reta, acompanhados pelos resíduos previstos e reais. Entretanto, alguns valores podem mostrar dispersão ou desvio da linha de dados padrão (SHADMEHR *et al.*, 2019; DOLATABADI; AHMADZADEH, 2018). Normalmente, um gráfico de probabilidade normal dos resíduos deveria seguir aproximadamente uma linha reta (GAUTAM

*et al.*, 2022; DAO *et al.*, 2022). Na Figura 20, observamos um padrão bastante próximo a uma linha reta, sugerindo que a distribuição dos resíduos se assemelha à distribuição normal.

Figura 21 - Gráfico mostrando a probabilidade percentual normal *versus* resíduos estudentizados externos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de eletrocoagulação.

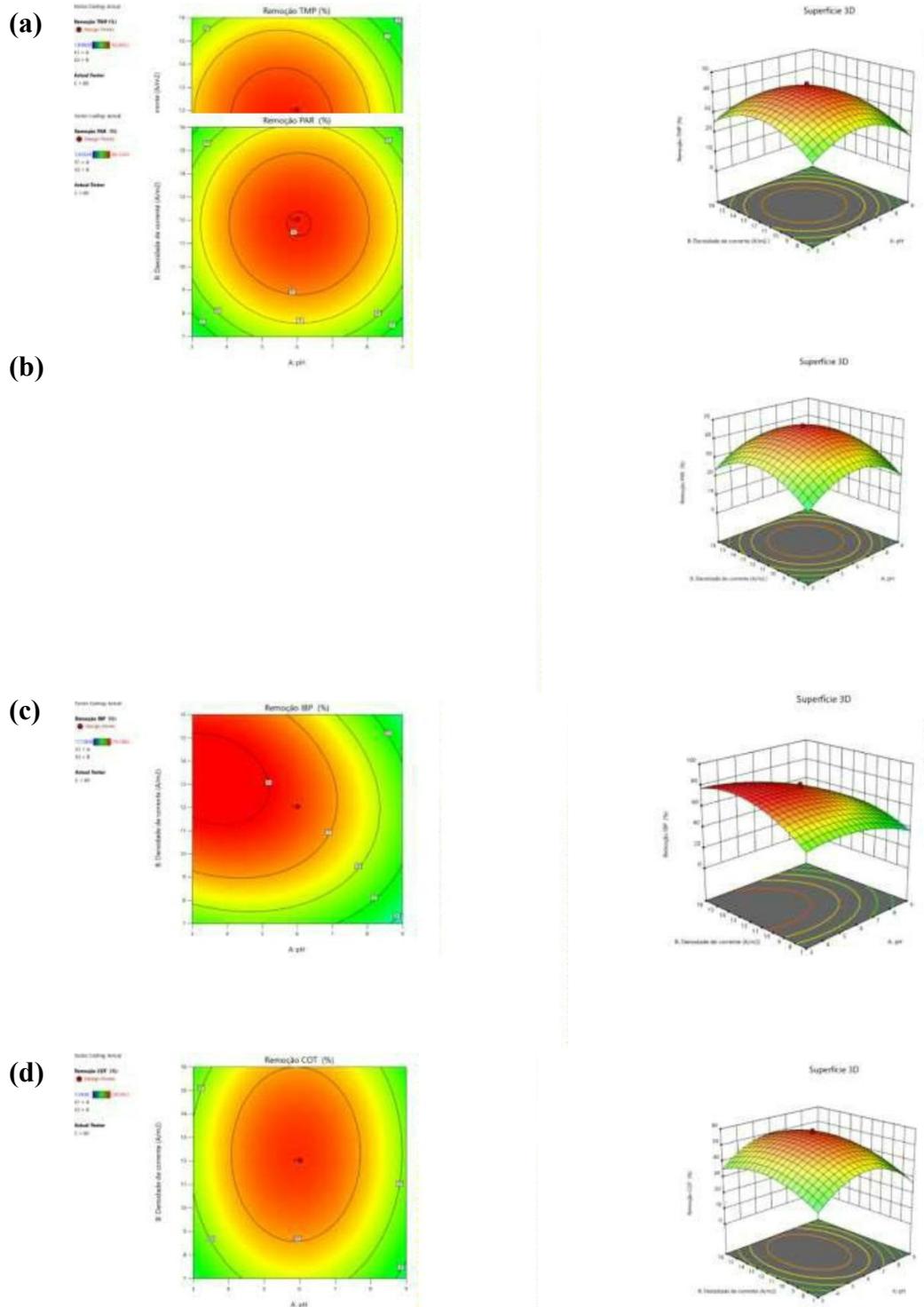


Fonte: a autora (2024).

### 5.3.1.5 Impacto dos parâmetros do processo na eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT

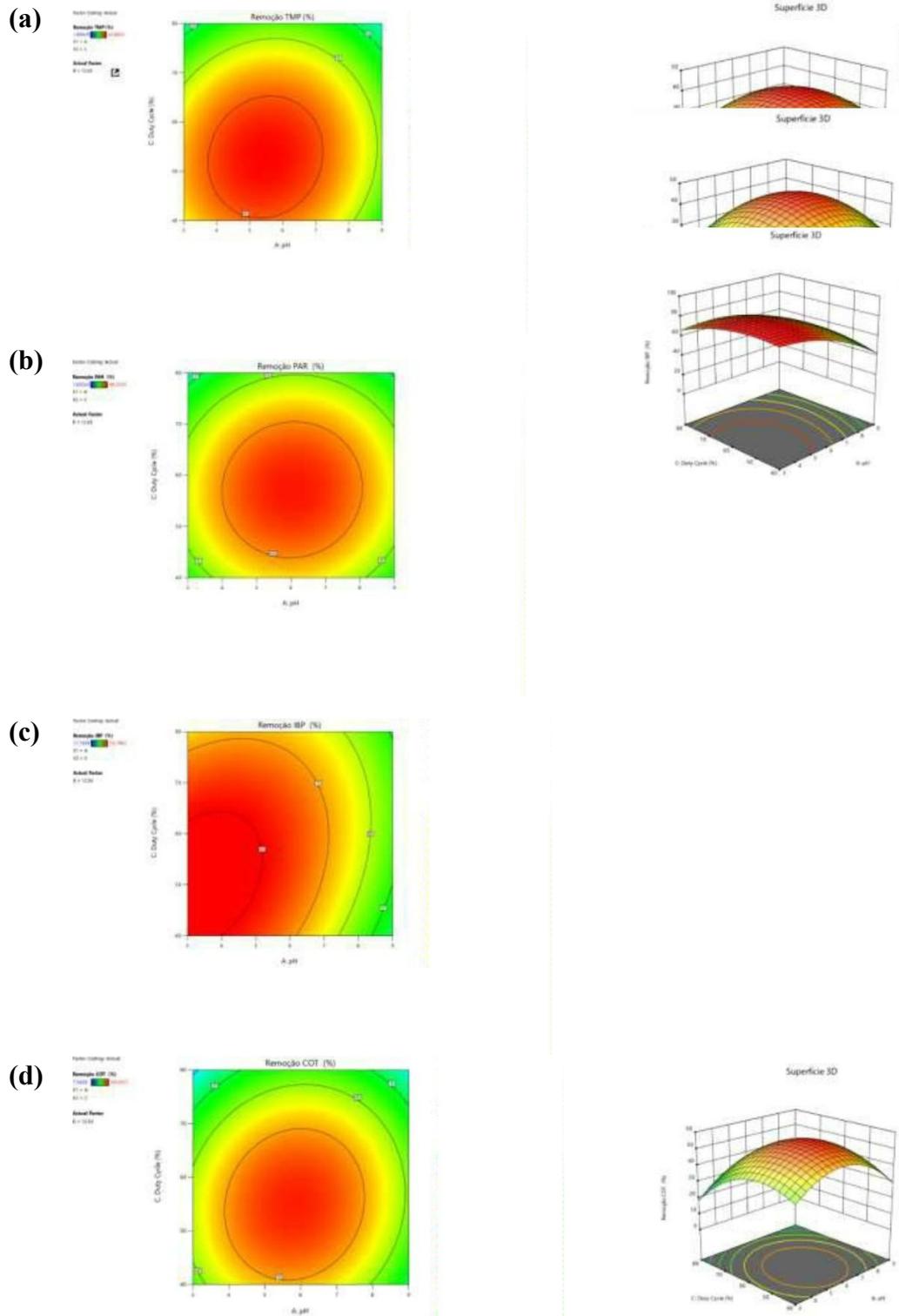
Para elucidar os efeitos interativos entre os vários parâmetros operacionais, como pH, densidade de corrente e *duty cycle* na remoção de TMP, PAR, IBP e COT por EC e identificar seus valores ideais, gráficos de superfície de resposta 3D e gráfico de contorno foram gerados conforme ilustrado nas Figura 22 a 24.

Figura 22 - Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores de pH e densidade de corrente na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT.



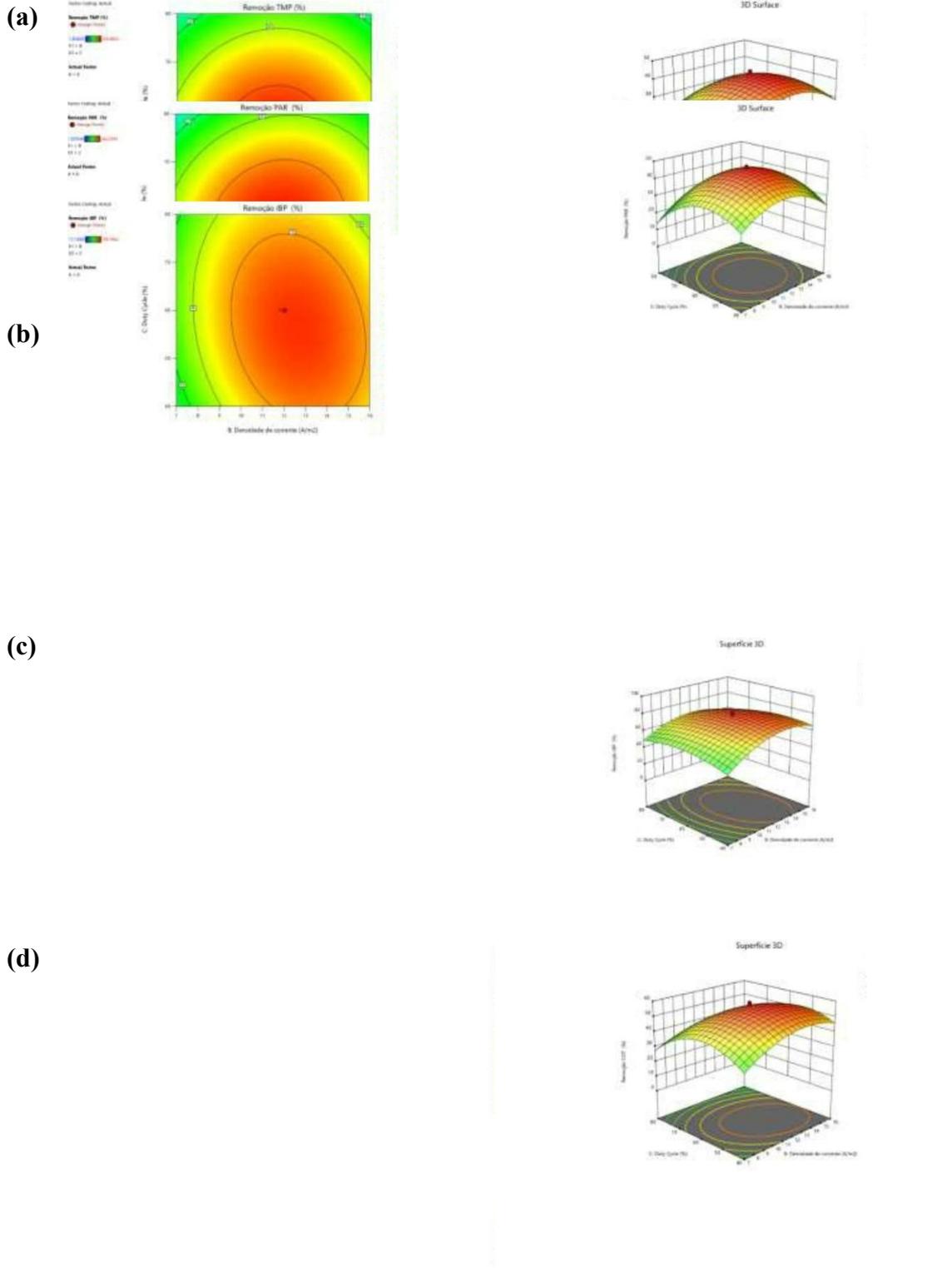
Fonte: a autora (2024).

Figura 23 - Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores de pH e *duty cycle* na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT.



Fonte: a autora (2024).

Figura 24 - Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores da densidade de corrente e *duty cycle* na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT.



Fonte: a autora (2024).

### 5.3.1.5.1 Efeito do pH

A relação entre o pH e a eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT foi analisada em diferentes configurações: variando as densidades de corrente, enquanto o *duty cycle* foi mantido em 60% (Figura 22), e variando o *duty cycle*, com a densidade de corrente fixada em 12,03 A m<sup>-2</sup> (Figura 23). Pode-se observar que na densidade de corrente de 12,03 A m<sup>-2</sup>, a remoção desses poluentes aumentou significativamente com o aumento do pH, por exemplo, de 16,72% para 43,66% para TMP, de 12,75% para 46,25% para PAR, de 69,19% para 79,80% para IBP e de 13,29% para 58,09% para COT, ao passar de pH 0,95 para 6 (conforme mostrado na Tabela 23 e Figura 22 e 23). Entretanto, após pH 6, observou-se uma redução na eficiência de remoção. Isso é atribuído à maior disponibilidade de coagulantes hidróxidos metálicos e à menor solubilidade dos produtos de hidrólise no eletrodo, especificamente em pH 6,0 (SYAM BABU *et al.*, 2020).

As variações na remoção de TMP, PAR, IBP e COT, especialmente em relação ao pH, são influenciadas pela formação de diferentes espécies de hidróxido de alumínio em diversos valores de pH (MOUSSA *et al.*, 2017; BARRERA-DÍAZ; BALDERAS-HERNÁNDEZ; BILYEU, 2018; AHANGARNOKOLAEI; GANJIDOUST; AYATI, 2018).

Os gráficos de contorno na Figura 22 indicam que a faixa ideal de pH para a remoção eficaz de TMP, PAR, IBP e COT está entre 3-7,5, juntamente com uma densidade de corrente de 8–16 A m<sup>-2</sup>. Já na Figura 23, constatamos que o ponto ótimo se situa entre o pH (entre 3 e 7,0) e o *duty cycle* (40–70 %).

Bajpai *et al.* (2021) realizaram um estudo de otimização da remoção da cefazolina (CEZ) de águas residuais farmacêuticas por meio do processo de eletrocoagulação, utilizando metodologia de superfície de resposta (MSR) e delineamento do composto central (DCC). As variáveis operacionais investigadas incluíram pH (5–9), densidade de corrente (4–20 mA cm<sup>-2</sup>), tempo de eletrólise (10–50 min) e concentração inicial de CEZ (10–70 mg L<sup>-1</sup>). Os pesquisadores alcançaram uma remoção de 86,7% da CEZ sob condições ideais, com um pH de 8,0, densidade de corrente de 16 mA cm<sup>-2</sup> e uma concentração inicial de CEZ de 25 mg L<sup>-1</sup>, utilizando um tempo de eletrólise de 40 minutos para atingir o equilíbrio.

### 5.3.1.5.2 Efeito da densidade de corrente

A relação entre a densidade de corrente e a eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT foi analisada em diferentes configurações: variando pH, enquanto o *duty cycle* foi

mantido em 60% (Figura 22), e variando o *duty cycle*, com o pH fixado em 6 (Figura 24). Ao aumentar a densidade de corrente de 3,94 para 12,03 A m<sup>-2</sup>, observamos um incremento notável na remoção desses elementos: TMP de 12,41% para 42,27%; PAR de 11,81% para 43,66%; IBP de 17,19% para 79,80%; e COT de 27,99% para 56,75% (conforme Tabela 23). Entretanto, ao elevar ainda mais a densidade de corrente, de 12,03 para 20,13 A m<sup>-2</sup>, verificou-se uma redução nos valores de remoção para todas as variáveis analisadas. Esse comportamento se deve à influência direta da densidade de corrente na taxa de dissolução do ânodo.

Com o aumento da densidade de corrente, há uma ampliação na formação de íons metálicos provenientes da dissolução do ânodo. Essa maior quantidade de metais dissolvidos resulta em uma eficiência de coagulação aumentada, o que leva a uma remoção mais efetiva de TMP, PAR, IBP e COT por EC. Entretanto, uma vez que as eficiências de remoção de TMP, PAR, IBP e COT atinjam um patamar máximo, aumentar ainda mais a densidade de corrente não aprimora o desempenho da unidade de EC. Além disso, acarreta um aumento no custo operacional geral da unidade de EC (NARIYAN *et al.*, 2017; MOUSSA *et al.*, 2017). Por fim, a Figura 24 revela que a região ótima é definida pela densidade de corrente (entre 9 e 16 A m<sup>-2</sup>) e pelo *duty cycle* (40–70 %).

Madi-Azegagh *et al.* (2019) aplicaram o delineamento do composto central para otimização do rendimento de remoção do cetoprofeno (KTP) utilizando processo de eletrocoagulação. As variáveis operacionais investigadas incluíram pH (4–10), densidade de corrente (9,61–38,46 mA cm<sup>-2</sup>) e concentração inicial de KTP (10–25 mg L<sup>-1</sup>). Os pesquisadores alcançaram uma remoção de 96,70% da KTP sob condições ideais, com um pH de 7,00, densidade de corrente de 24,04 mA cm<sup>-2</sup> e uma concentração inicial de KTP de 5,00 mg L<sup>-1</sup>.

#### 5.3.1.5.3 Efeito do *duty cycle*

A influência do *duty cycle* na remoção de TMP, PAR, IBP e COT foi analisada em diferentes cenários: variando o pH, mantendo a densidade de corrente em 12,03 A m<sup>-2</sup> (Figura 23), e variando o *duty cycle* com pH fixo em 6 (Figura 24). Aumentar o *duty cycle* de 26,36% para 60% resultou em um notável incremento na remoção desses elementos: TMP de 26,43% para 43,66%; PAR de 15,79% para 46,15%; IBP de 57,21% para 79,80%; e COT de 27,70% para 58,09% (conforme Tabela 23 e Figuras 23 e 24). No entanto, ao aumentar o *duty cycle* de 60% para 93,63%, observou-se uma redução na remoção de TMP, PAR, IBP e COT.

O *duty cycle* reduzido limita a eletrificação, reduzindo a produção de íons metálicos e a eficiência do tratamento (DONG *et al.*, 2022). Porém, isso pode minimizar a polarização de concentração e a passivação do eletrodo, melhorando a remoção de poluentes (YANG *et al.*, 2020). Aumentar o *duty cycle* intensifica a geração de íons e flocos, melhorando a eficiência na remoção de poluentes. No entanto, em ciclos mais longos, a dissolução do eletrodo dificulta a difusão dos íons na solução, reduzindo a eficácia do tratamento (YANG *et al.*, 2020; AN *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2022).

O processo EC pode ser classificado em quatro técnicas principais com base na forma de onda de corrente adotada: EC de corrente contínua (EC - CC), EC de corrente contínua pulsada (EC - CCP), EC de corrente pulsada alternada (EC - CPA) e EC de corrente alternada senoidal (EC - CAS). A corrente elétrica em EC - CC e EC - CCP é unidirecional, sendo este último descontínuo. Por outro lado, a corrente elétrica em EC - CPA e EC - CAS é bidirecional; assim, a direção da corrente e a polaridade dos eletrodos alteram-se intermitentemente. A maioria dos estudos de EC utilizou CC, que apresenta várias desvantagens, como alto consumo de energia e eletrodo, tempo de residência insuficiente para floculação, ineficiência do eletrodo e passivação do eletrodo (ABDOLLAHI; MOGHADDAM; HABIBZADEH, 2023).

Estudos mostram que o *duty cycle* influencia a estrutura dos flocos, impactando a eficiência do tratamento (DONG *et al.*, 2022). No método EC - CCP, a menor polarização e passivação do eletrodo facilitam a difusão dos íons metálicos na solução (REN *et al.*, 2011; DONG *et al.*, 2022). A forma de onda CCP induz transporte de massa, permitindo contato rápido entre íons/moléculas (CHEN *et al.*, 2011).

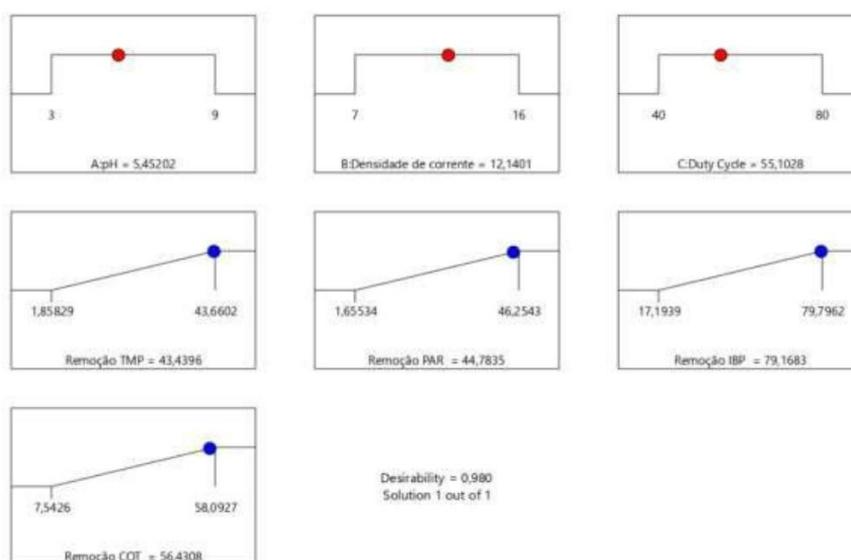
A corrente de pulso é crucial na remoção de poluentes na EC, influenciando a eficiência de adsorção (ZHANG *et al.*, 2022). A interrupção periódica da corrente em EC-CCP gera flocos com melhor capacidade de adsorção do que em CC-EC (NGUYEN *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2020).

### 5.3.1.6 Condições ideais para remoção de TMP, PAR, IBP e COT

Para otimizar o processo usando o *software* Design Expert, é essencial considerar vários critérios para alcançar os objetivos desejados. Isso é feito maximizando a função de desejabilidade por meio do ajuste do peso ou importância dos critérios. Cinco opções podem ser adotadas como metas: Minimizar, Meta, Maximizar, Dentro do Alcance e Nada. Neste estudo, o objetivo principal foi atingir a máxima eficiência na remoção de TMP, PAR, IBP e COT. Para isso, foi atribuído o peso correspondente de 1,0 à maximização das respostas. Os

fatores analisados neste estudo foram selecionados com base nos níveis planejados. Os valores mínimos e máximos para eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT foram os seguintes: 1,86% e 43,66%, 1,65% e 46,25%, 17,19% e 79,79%, e 7,54% e 58,09%, respectivamente. A Figura 25 ilustra os resultados ótimos com desejabilidade (DF) = 0,98 que são pH de 5,45, densidade de corrente de 12,14 A m<sup>-2</sup> e *duty cycle* de 55,10%.

Figura 25 - Gráfico de desejabilidade identificando a condição do processo de EC otimizada para maximizar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT.



Fonte: a autora (2024).

Para validar os resultados da otimização, foram realizados três experimentos usando os parâmetros otimizados, cujos resultados estão na Tabela 29. Após 30 minutos de tratamento, alcançamos médias de remoção para TMP, PAR, IBP e COT de 43,23%, 45,52%, 79,07% e 57,16%, respectivamente. Esses valores estão dentro da faixa ideal prevista. Assim, o planejamento DCCR, aliado à função de desejabilidade, se mostra uma abordagem bem-sucedida e eficiente para aprimorar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT usando o processo EC.

Tabela 29 – Validação do modelo polinomial com as condições otimizadas para o processo EC para remoção de TMP, PAR, IBP e COT.

| Experimento | pH   | Densidade de corrente, $A m^{-2}$ | Duty cycle, % | Remoção TMP, % | Remoção PAR, % | Remoção IBP, % | Remoção COT, % |
|-------------|------|-----------------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1           | 5,45 | 12,14                             | 55,10         | 42,99          | 44,54          | 79,23          | 56,89          |
| 2           | 5,45 | 12,14                             | 55,10         | 43,26          | 45,78          | 78,56          | 57,65          |
| 3           | 5,45 | 12,14                             | 55,10         | 43,54          | 46,25          | 79,43          | 56,93          |

Fonte: a autora (2024).

A Tabela 30 mostra as características do efluente tratado por EC em comparação com as propriedades do efluente não tratado. Ficou evidente que o efluente tratado apresentou propriedades melhoradas com remoção final de turbidez com eficiência de 93,05 % e remoção de cor (70,94 %). Um resultado de destaque na Tabela 30 foi o aumento na concentração de alumínio, passando de 8,90 mg L<sup>-1</sup> para 14,68 mg L<sup>-1</sup>. Isso confirma que durante o processo de eletrocoagulação, os íons Al<sup>3+</sup> são liberados do ânodo para a solução, permanecendo uma quantidade residual após o tratamento, não removida por flotação ou precipitação.

Tabela 30 - As propriedades dos efluentes de águas residuais antes e depois do tratamento.

| Efluente         | Parâmetro   |                                   |                |               |                          |
|------------------|-------------|-----------------------------------|----------------|---------------|--------------------------|
|                  | pH          | Condutividade ( $\mu S cm^{-2}$ ) | Turbidez (NTU) | Cor (PCU)     | Al (mg L <sup>-1</sup> ) |
| Efluente bruto   | 5,04 ± 0,02 | 1644 ± 32,13                      | 65,6 ± 1,64    | 478,33 ± 7,36 | 8,90 ± 0,21              |
| Efluente tratado | 5,78 ± 0,12 | 1615 ± 17,91                      | 4,56 ± 1,19    | 139,00 ± 9,41 | 14,68 ± 2,37             |
| Remoção          |             |                                   | 93,05 %        | 70,94%        |                          |

Fonte: a autora (2024).

### 5.3.2 Fotólise

#### 5.3.2.1 Ajuste do modelo

A Tabela 31 apresenta os resultados das 12 execuções, exibindo a eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT como variáveis de resposta. As máximas eficiências de remoção para TMP (44,05%) e PAR (48,24%) foram atingidas em pH de 9,00 e fluxo de 64,75

mL m<sup>-1</sup>, enquanto para IBP (45,78%) e COT (32,85%), esses valores foram alcançados sob condições específicas: pH de 6,00 e fluxo de 146,12 mL m<sup>-1</sup>.

Tabela 31 - Condições experimentais e resultados planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

| Experimentos | Variáveis         |  | Respostas |             |       |       |
|--------------|-------------------|--|-----------|-------------|-------|-------|
|              | Fator 1 (A)<br>pH | Fator 2 (B)<br>Fluxo, mL min <sup>-1</sup> | TMP       | Remoção (%) |       |       |
|              |                   |  | PAR       | IBP         | COT   |       |
| 1            | 6,00              | 146,12                                     | 30,52     | 34,02       | 45,78 | 32,85 |
| 2            | 6,00              | 146,12                                     | 29,02     | 34,80       | 44,82 | 33,09 |
| 3            | 6,00              | 146,12                                     | 30,86     | 32,71       | 45,14 | 32,03 |
| 4            | 6,00              | 146,12                                     | 31,99     | 34,64       | 44,30 | 32,46 |
| 5            | 6,00              | 261,21                                     | 6,82      | 13,39       | 10,47 | 4,60  |
| 6            | 9,00              | 227,50                                     | 15,68     | 21,93       | 30,39 | 8,13  |
| 7            | 6,00              | 31,04                                      | 42,01     | 35,38       | 24,83 | 16,12 |
| 8            | 3,00              | 227,50                                     | 8,13      | 10,08       | 3,03  | 10,25 |
| 9            | 1,76              | 146,12                                     | 14,37     | 7,80        | 5,05  | 23,77 |
| 10           | 9,00              | 64,75                                      | 44,05     | 48,24       | 39,16 | 10,85 |
| 11           | 3,00              | 64,75                                      | 24,30     | 15,42       | 15,60 | 26,74 |
| 12           | 10,24             | 146,12                                     | 30,06     | 44,823      | 45,25 | 8,91  |

Fonte: a autora (2024).

Os modelos polinomiais empíricos de segunda ordem estão apresentados na Tabela 32, onde os fatores A e B correspondem ao pH e ao fluxo, respectivamente. Ao analisar os dados na Tabela 32, torna-se evidente que o pH é o fator mais significativo na influência da remoção de TMP, PAR e IBP, demonstrando os maiores coeficientes. Em contrapartida, para a remoção de COT, o fluxo exibiu uma influência maior. O aumento do pH resultou em efeitos positivos na remoção de TMP, PAR e IBP, indicando que a eficiência de remoção é maior com o aumento do pH. Entretanto, o fluxo teve um efeito negativo nas variáveis de resposta.

Tabela 32 - Modelos polinomiais obtidos para as respostas para o planejamento fatorial 2<sup>2</sup>.

| Resposta<br>(Remoção, %) | Equações modificadas com termos significativos              |
|--------------------------|---|
| TMP                      | $30,60 + 6,19 A - 11,79 B - 3,05 AB - 4,26 A^2 - 3,16 B^2$  |
| PAR                      | $34,04 + 12,13 A - 7,84 B - 5,24 AB - 4,22 A^2 - 5,19 B^2$  |
| IBP                      | $45,01 + 13,72 A - 4,96 B + 1,45 AB - 9,64 A^2 - 13,40 B^2$ |
| COT                      | $32,61 - 4,88 A - 4,44 B + 3,44 AB - 7,97 A^2 - 10,96 B^2$  |

Fonte: a autora (2024).

### 5.3.2.2 Análise de variância e falta de ajuste

Os resultados da ANOVA referentes aos quatro modelos quadráticos estão apresentados nas Tabelas 33 a 36. Segundo a ANOVA, os modelos quadráticos considerados para as quatro respostas mostraram relevância com um nível de confiança de 95%. Os resultados da ANOVA presentes nas Tabelas 33 a 36 indicam que os modelos para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT exibiram valores de  $p < 0,0001$ , com valores F de 169,88, 170,19, 659,18 e 453,83, respectivamente, confirmando que os modelos desenvolvidos são significativos. A falta de ajuste não foi significativa, com valores de p de 0,3719, 0,1317, 0,1395 e 0,1185, respectivamente, quando comparada com o erro puro revelando que os modelos são eficientes, adequados e significativos para explicar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT pelo processo FA.

Tabela 33 - Resultados ANOVA para remoção de TMP por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| TMP                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 1606,76 | 5  | 321,35  | 169,88  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 306,25  | 1  | 306,25  | 161,90  | < 0,0001 |
|                           | Fluxo (B)                       | 1111,61 | 1  | 1111,61 | 587,65  | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 37,16   | 1  | 37,16   | 19,65   | 0,0044   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 116,22  | 1  | 116,22  | 61,44   | 0,0002   |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 63,94   | 1  | 63,94   | 33,80   | 0,0011   |
|                           | Resíduo                         | 11,35   | 6  | 1,89    |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 6,83    | 3  | 2,28    | 1,51    | 0,3719   |
|                           | Erro puro                       | 4,52    | 3  | 1,51    |         |          |
|                           | Total                           | 1618,11 | 11 |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9930; R<sup>2</sup>Ajust.: 0,9871; R<sup>2</sup>Pred.: 0,9650; Des. Padrão: 1,38; C.V.%: 5,36; Precisão Adeq.: 37,63; PRESS: 56,58; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
 Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Tabela 34 - Resultados ANOVA para remoção de PAR por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| PAR                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 2018,46 | 5  | 403,69  | 170,19  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 1176,68 | 1  | 1176,68 | 496,06  | < 0,0001 |
|                           | Fluxo (B)                       | 492,05  | 1  | 492,05  | 207,44  | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 110,00  | 1  | 110,00  | 46,37   | 0,0005   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 114,08  | 1  | 114,08  | 48,09   | 0,0004   |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 172,11  | 1  | 172,11  | 72,56   | 0,0001   |
|                           | Resíduo                         | 14,23   | 6  | 2,37    |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 11,54   | 3  | 3,85    | 4,28    | 0,1317   |
|                           | Erro puro                       | 2,70    | 3  | 0,90    |         |          |
|                           | Total                           | 2032,69 | 11 |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9930; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9872; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9573; Des. Padrão: 1,54; C.V.%: 5,55; Precisão Adeq.: 38,02; PRESS: 86,83; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Tabela 35 - Resultados ANOVA para remoção de IBP por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |         |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|---------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ      | Valor F | Valor p  |
| IBP                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 3182,81 | 5  | 636,56  | 659,18  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 1506,07 | 1  | 1506,07 | 1559,58 | < 0,0001 |
|                           | Fluxo (B)                       | 196,60  | 1  | 196,60  | 203,59  | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 8,38    | 1  | 8,38    | 8,68    | 0,0257   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 595,21  | 1  | 595,21  | 616,36  | < 0,0001 |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 1148,38 | 1  | 1148,38 | 1189,19 | < 0,0001 |
|                           | Resíduo                         | 5,79    | 6  | 0,96    |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 4,65    | 3  | 1,55    | 4,07    | 0,1395   |
|                           | Erro puro                       | 1,14    | 3  | 0,38    |         |          |
|                           | Total                           | 3188,60 | 11 |         |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9982; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9967; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9890; Des. Padrão: 0,98; C.V.%: 3,31; Precisão Adeq.: 62,29; PRESS: 35,11; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Tabela 36 - Resultados ANOVA para remoção de COT por processo FA utilizando superfície de resposta (para fator codificado).

| Parâmetro<br>(Remoção, %) | Fonte                           | ANOVA   |    |        |         |          |
|---------------------------|---------------------------------|---------|----|--------|---------|----------|
|                           |                                 | SQ      | GL | MQ     | Valor F | Valor p  |
| COT                       | Modelo <sup>(S)</sup>           | 1387,24 | 5  | 277,45 | 453,83  | < 0,0001 |
|                           | pH (A)                          | 190,31  | 1  | 190,31 | 311,30  | < 0,0001 |
|                           | Fluxo (B)                       | 157,52  | 1  | 157,52 | 257,67  | < 0,0001 |
|                           | AB                              | 47,47   | 1  | 47,47  | 77,64   | 0,0001   |
|                           | A <sup>2</sup>                  | 406,84  | 1  | 406,84 | 665,49  | < 0,0001 |
|                           | B <sup>2</sup>                  | 769,19  | 1  | 769,19 | 1258,19 | < 0,0001 |
|                           | Resíduo                         | 3,67    | 6  | 0,61   |         |          |
|                           | Falta de ajuste <sup>(NS)</sup> | 3,02    | 3  | 1,01   | 4,68    | 0,1185   |
|                           | Erro puro                       | 0,64    | 3  | 0,21   |         |          |
|                           | Total                           | 1390,90 | 11 |        |         |          |

R<sup>2</sup>: 0,9974; R<sup>2</sup> Ajust.: 0,9952; R<sup>2</sup> Pred.: 0,9837; Desv. Padrão: 0,78; C.V.%: 3,91; Precisão Adeq.: 51,01; PRESS: 22,64; SQ: Soma dos Quadrados; GL: Graus de Liberdade; MQ: Média dos Quadrados.  
Legenda: S – Significante; NS – Não Significante

Fonte: a autora (2024).

Todos os termos nos modelos polinomiais de segunda ordem para as quatro variáveis resposta demonstraram significância estatística ( $p < 0,0500$ ). O teste de falta de ajuste apresentou valores de F de 1,51, 4,28, 4,07 e 4,68 para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT, respectivamente. Esses valores indicam uma discrepância no ajuste que não é substancial em relação ao erro presente, com uma probabilidade de 37,19% (TMP), 13,17% (PAR), 13,95% (IBP) e 11,85% (COT) de ser devido ao ruído.

As precisões adequadas de 37,63, 38,02, 62,29 e 51,01 para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT, respectivamente, sugerem que o modelo quadrático é viável para exploração no espaço de design (MONDAL; SRIVASTAVA; MALL, 2012).

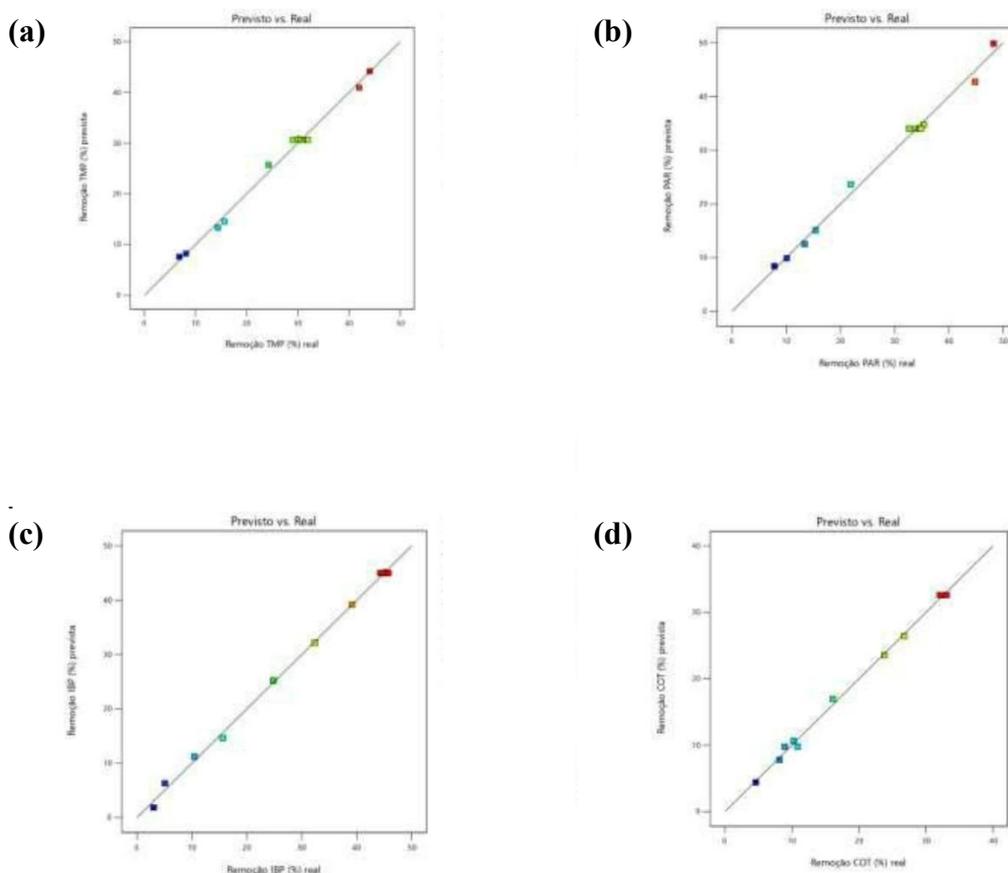
Os valores de R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> Ajust. e R<sup>2</sup> Pred. para a remoção de TMP foram 0,9930, 0,9871 e 0,9650, respectivamente; para a remoção de PAR, foram 0,9930, 0,9872 e 0,9573; para IBP, 0,9982, 0,9967 e 0,9890; e para COT, 0,9974, 0,9952 e 0,9837. Dessa forma, os modelos quadráticos apresentados na Tabela 32 podem ser empregados para prever a remoção de TMP, PAR, IBP e COT no contexto experimental estudado.

### 5.3.2.3 Real (experimental) versus previsto

A Figura 26 exibe a correlação entre os valores experimentais e previstos. É notável a forte concordância entre esses valores, demonstrada pela proximidade da grande maioria dos

pontos em relação ao eixo diagonal. Isso destaca a consistência entre as previsões feitas pelo modelo e os resultados obtidos experimentalmente, evidenciando a precisão do modelo em eliminar dados imprecisos e enganosos (BAJPAI; KATOCH, 2020; SHADMEHR *et al.*, 2019; DOLATABADI; AHMADZADEH, 2019).

Figura 26 - Gráfico entre valores reais *versus* valores previstos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de fotólise com aeração.

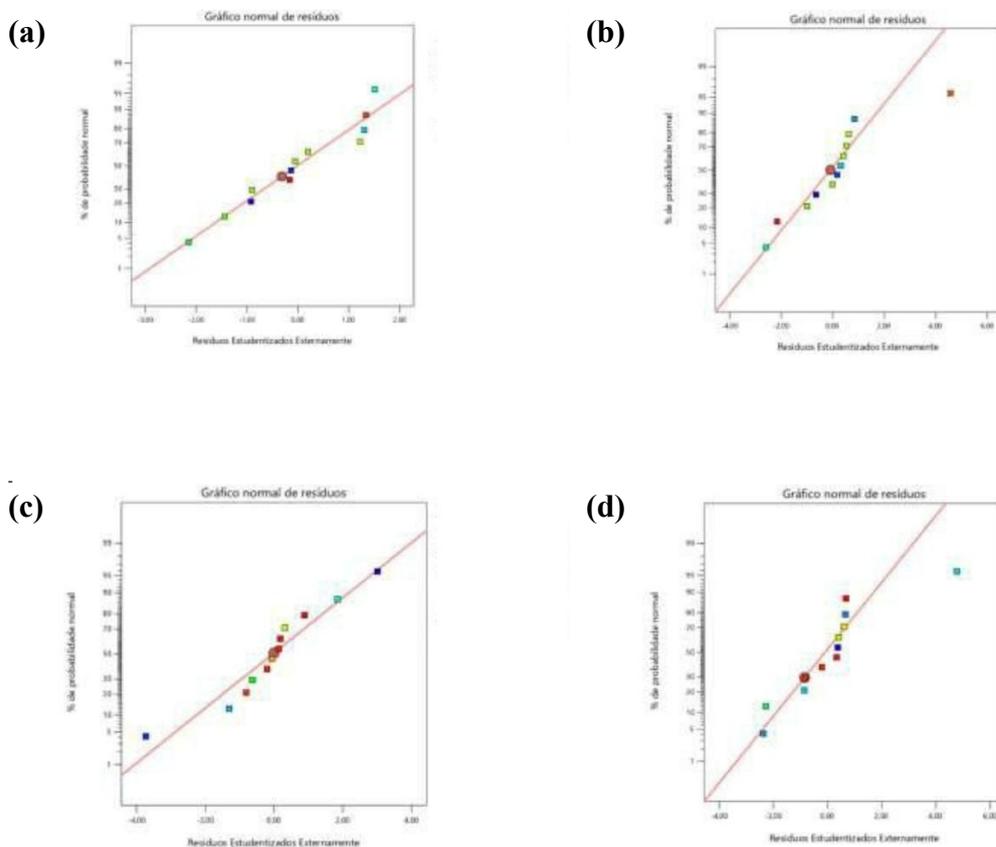


Fonte: a autora (2024).

#### 5.3.2.4 Probabilidade normal

Na Figura 27 é exibido o gráfico de probabilidade percentual normal dos resíduos estudentizados para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT. A visualização desse gráfico revela um padrão bastante próximo a uma linha reta, sugerindo que a distribuição dos resíduos se assemelha à distribuição normal (GAUTAM *et al.*, 2022; DAO *et al.*, 2022).

Figura 27 - Gráfico mostrando a probabilidade percentual normal *versus* resíduos estudentizados externos para respostas (a) remoção de TMP, (b) remoção de PAR, (c) remoção de IBP e (d) remoção de COT para o processo de fotólise com aeração.

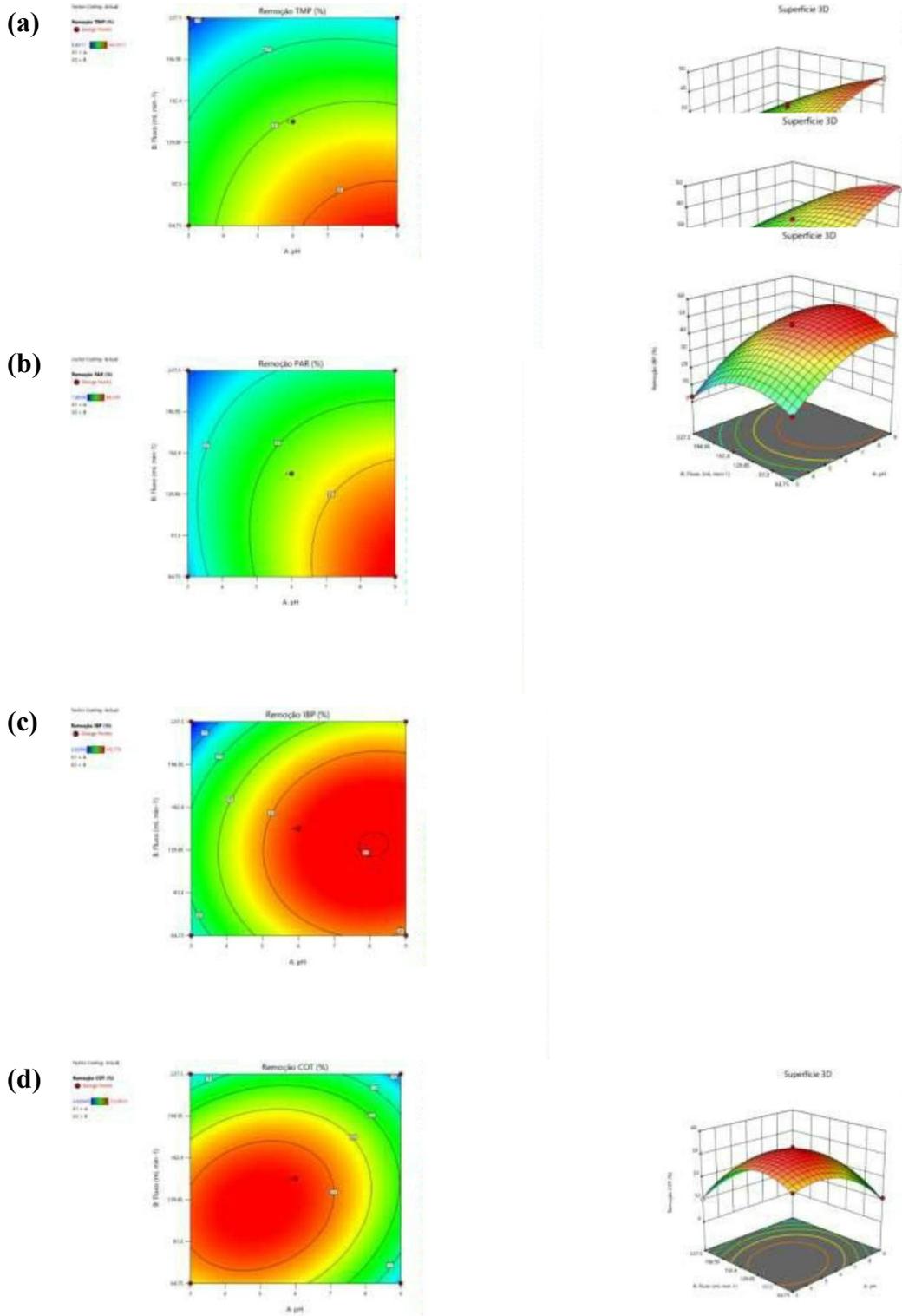


Fonte: a autora (2024).

### 5.3.2.5 Impacto dos parâmetros do processo na eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT

Para elucidar os efeitos interativos entre os vários parâmetros operacionais, como pH e fluxo na remoção de TMP, PAR, IBP e COT por EC e identificar seus valores ideais, gráficos de superfície de resposta 3D e gráfico de contorno foram gerados conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Gráfico de superfície 3-D e gráfico de contorno mostrando o impacto dos fatores pH e fluxo na eficiência de remoção de (a) TMP, (b) PAR, (c) IBP e (d) COT.



Fonte: a autora (2024).

### 5.3.2.5.1 Efeito do pH

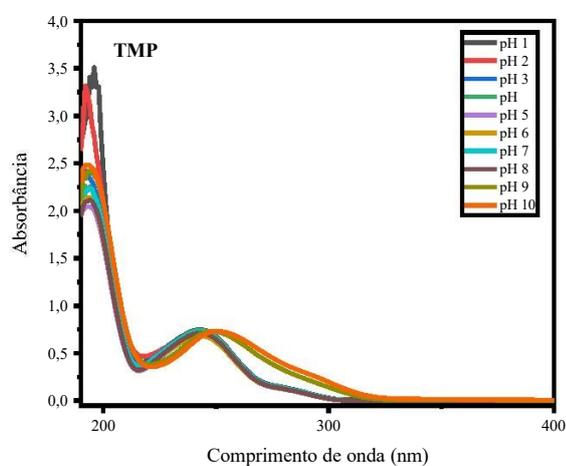
Como pode ser observado nos gráficos de superfície de resposta e curva de contorno (Figura 28), o aumento do pH afetou diretamente a fotodegradação de todos os fármacos estudados, embora de maneiras diferentes. Observou-se um aumento significativo na remoção desses poluentes com o aumento do pH de 3,00 para 9,00. Por exemplo, para o TMP, a remoção aumentou de 24,30% para 44,05%, enquanto para o PAR, foi de 15,42% para 48,24% para um fluxo de 64,75 mL min<sup>-1</sup>. Da mesma forma, para o IBP, houve um aumento de 5,05% para 45,78%, e para o COT, de 23,77% para 32,85%, ao passar de um pH de 1,76 para 6,0 para um fluxo de 146,12 mL min<sup>-1</sup> (conforme evidenciado na Tabela 31 e na Figura 28).

Em seu estudo com ácido p-arsanílico, Xu *et al.* (2018) apontaram duas possíveis causas para a dependência do pH na fotólise do composto: (I) ionização da molécula e (II) mudanças na absorvância no comprimento de onda da irradiação conforme o pH. Conforme ressaltado por Iovino *et al.* (2016), um composto pode se comportar de maneira distinta quando exposto à radiação UV, dependendo se está na forma molecular (pH < pKa) ou na forma aniônica (pH > pKa). Com isso, foram obtidos espectros de absorvância do TMP, PAR e IBP em diferentes pHs, os quais são apresentados na Figura 29.

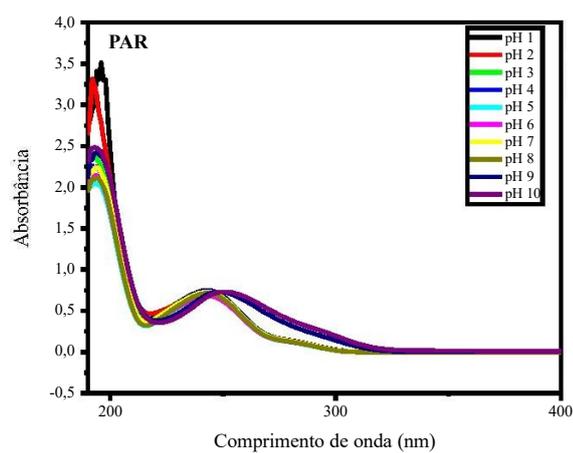
Os espectros de absorção do TMP em diferentes pHs indicaram um deslocamento no comprimento de onda conforme o pH se aproximava do valor de pKa = 7,12 (Figura 29a) (OLIVEIRA *et al.*, 2021). Este comportamento pode estar relacionado à predominância da forma desprotonada do TMP em condições de pH > pKa, resultando no deslocamento do comprimento de onda. Quanto ao PAR (Figura 29b), também foi observado um deslocamento no comprimento de onda à medida que o pH se aproximava do valor de pKa = 9,4 (OLIVEIRA *et al.*, 2021; LUENGO *et al.*, 2021), sendo esse deslocamento ainda mais acentuado em pH = 10 (pH > pKa).

Figura 29 - Espectros UV de (a) TMP, (b) PAR e (c) IBP e diferentes pH, na faixa de 190 nm a 400 nm.

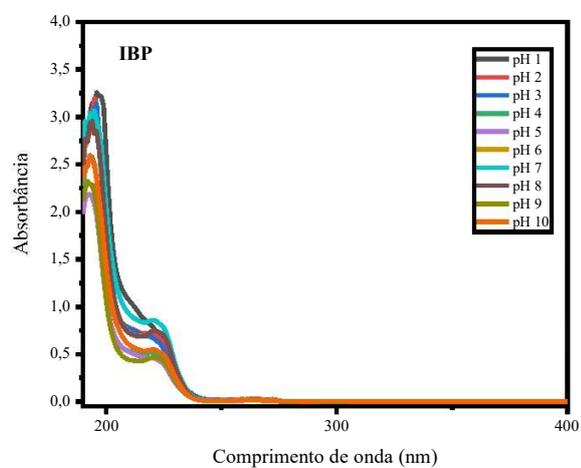
(a)



(b)



(c)



Fonte: a autora (2024).

Os espectros de absorção do IBP (Figura 29c) indicaram um aumento na absorção em torno de 221 nm com o aumento do pH, sugerindo a predominância da forma aniônica do IBP em  $\text{pH} > \text{pKa}$ . Na literatura, são relatados valores de  $\text{pKa}$  do IBP em torno de 4,59 (VICENTENO-VERA *et al.*, 2010), 4,91 (ZHANG *et al.*, 2020)) e 5,30 (SRUTHI; JANANI; SUDHEER KHAN, 2021), entre outros. Fuziki *et al.* (2023) observaram uma constante cinética maior para a forma aniônica do IBP em comparação com a forma molecular, resultando em maiores remoções do IBP em pH acima de 5,00, corroborando com os resultados experimentais obtidos (Figura 27). A degradação do IBP foi mais acelerada em valores de pH elevados devido à presença do IBP com um grupo carboxilato desprotonado, que apresenta maior intensidade de absorção (LUO *et al.*, 2018).

Musa e Eriksson (2007) ressaltam que o primeiro passo na fotodegradação do ibuprofeno, seja em sua forma molecular ou aniônica, é a excitação para o primeiro estado excitado singlete  $S_1$ . Em seu estudo teórico, os autores relataram que a forma neutra do IBP requer  $121 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a excitação  $S_0 \rightarrow S_1$  enquanto a forma desprotonada requer apenas  $82,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Outra diferença significativa é o alongamento da ligação C-C correspondente à descarboxilação na forma desprotonada do IBP, que se estende ainda mais durante a transição para o estado tripleto (MUSA; ERIKSSON, 2007).

Outro ponto a ser considerado é que o ozônio reage com compostos orgânicos de duas maneiras diferentes, dependendo do pH da solução: uma reação direta e seletiva do ozônio molecular em pH ácido, e uma reação radical indireta e não seletiva em pH alcalino (FU *et al.*, 2016). De fato, observou-se que as taxas de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a solução e sua decomposição para  $\cdot\text{OH}$  foram maiores em pH alcalino (FU *et al.*, 2016; RATPUKDI; SIRIPTTANAKUL; KHAN, 2010; YAGHMAEIAN *et al.*, 2017).

#### 5.3.2.5.2 Efeito do fluxo

Avaliando os dados da Tabela 31 e Figura 28, é possível analisar a influência do fluxo na remoção de TMP, PAR, IBP e COT, mantendo-se o pH fixo em 6,00. O aumento do fluxo de  $31,04 \text{ mL min}^{-1}$  para  $146,12 \text{ mL min}^{-1}$  resultou em uma redução na remoção de TMP (42,01% para 29,02%;) e PAR (35,38% para 32,71%). No entanto, para o IBP e COT, esse aumento no fluxo promoveu um incremento na remoção desses elementos: IBP passou de 24,83% para 45,78% e COT de 16,12% para 33,09%. Porém, ao elevar a fluxo de  $146,12 \text{ mL min}^{-1}$  para  $261,21 \text{ mL min}^{-1}$ , observou-se uma redução na remoção de TMP, PAR, IBP e COT. Dessa forma, à medida que o fluxo é reduzido, permitindo um maior tempo de retenção na

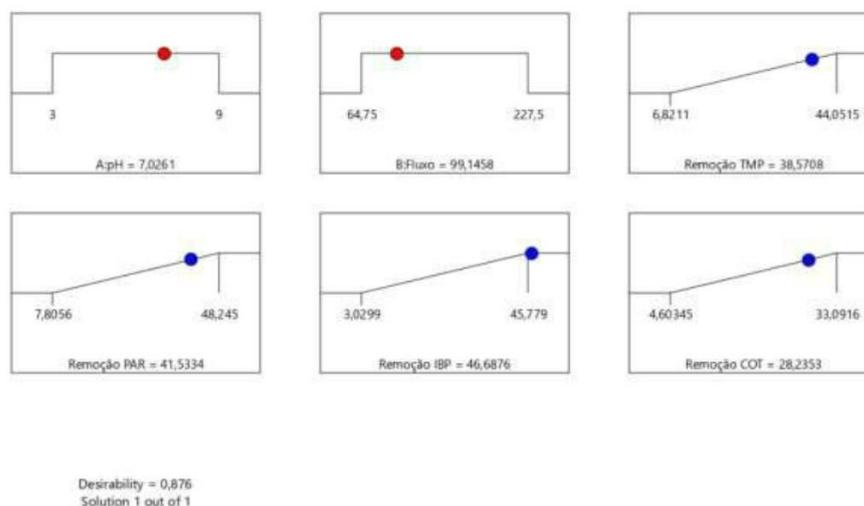
coluna e um aumento do contato, observa-se um incremento na eficiência de degradação do TMP, PAR, IBP e COT.

Dias *et al.* (2023) conduziram um estudo que explorou a degradação da amoxicilina sob diferentes vazões. Os pesquisadores observaram que as vazões mais altas resultaram na maior eficiência de degradação (Dias *et al.*, 2023). Por outro lado, Ahmadpour *et al.* (2020) demonstraram que a redução no fluxo e o aumento do comprimento da coluna levaram a um aumento na taxa de degradação do diclofenaco (AHMADPOUR *et al.*, 2020). Portanto, alcançar a degradação farmacêutica ideal requer uma otimização cuidadosa de vários fatores, incluindo o fluxo de alimentação específica (Dias *et al.*, 2023).

#### 5.3.2.6 Condições ideais para remoção de TMP, PAR, IBP e COT

Para encontrar as condições ótimas do processo foi utilizado a função desejabilidade do *software* Design Expert. Para isso, foi atribuído o peso correspondente de 1,0 à maximização das respostas. Os fatores analisados neste estudo foram selecionados com base nos níveis planejados. Os valores mínimos e máximos para eficiência de remoção de TMP, PAR, IBP e COT foram os seguintes: 6,82% e 44,05%, 7,80% e 48,24%, 3,03% e 45,78%, e 4,60% e 33,09%, respectivamente. A Figura 30 ilustra os resultados ótimos com desejabilidade (DF) = 0,879 que são pH de 7,03 e fluxo de 99,14 mL min<sup>-1</sup>.

Figura 30 - Gráfico de desejabilidade identificando a condição do processo FA otimizada para maximizar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT.



Fonte: a autora (2024).

Para validar os resultados da otimização, foram realizados três experimentos usando os parâmetros otimizados, cujos resultados estão na Tabela 37. Ao final do tratamento, alcançamos médias de remoção para TMP, PAR, IBP e COT de 36,00%, 41,85%, 46,01% e 28,92%, respectivamente. Esses valores estão dentro da faixa ideal prevista. Assim, o projeto DCC, aliado à função de desejabilidade, se mostra uma abordagem bem-sucedida e eficiente para aprimorar a remoção de TMP, PAR, IBP e COT usando o processo FA.

Tabela 37 - Validação do modelo polinomial com as condições otimizadas para o processo FA para remoção de TMP, PAR, IBP e COT.

| Experimento | pH   | Fluxo<br>mL min <sup>-1</sup> | Remoção, % |       |       |       |
|-------------|------|-------------------------------|------------|-------|-------|-------|
|             |      |                               | TMP        | PAR   | IBP   | COT   |
| 1           | 7,02 | 99,14                         | 36,26      | 41,88 | 45,73 | 29,08 |
| 2           | 7,02 | 99,14                         | 35,78      | 42,03 | 45,96 | 28,75 |
| 3           | 7,02 | 99,14                         | 35,97      | 41,65 | 46,34 | 28,93 |

Fonte: a autora (2024).

A Tabela 38 mostra as características do efluente tratado por FA em comparação com as propriedades do efluente não tratado. É possível notar um aumento nos níveis de

turbidez e cor ao término do experimento, provavelmente associado à formação de subprodutos dos fármacos analisados após a fotodegradação.

Tabela 38 - As propriedades dos efluentes de águas residuais antes e depois do tratamento por fotólise com aeração.

| Efluente         | Parâmetro       |  |                   |                    |
|------------------|-----------------|--|-------------------|--------------------|
|                  | pH              | Condutividade<br>( $\mu\text{S cm}^{-2}$ ) | Turbidez<br>(NTU) | Cor<br>(PCU)       |
| Efluente bruto   | $7,02 \pm 0,02$ | $1454 \pm 18,24$                           | $6,60 \pm 0,24$   | $117,33 \pm 5,56$  |
| Efluente tratado | $8,11 \pm 0,59$ | $1446 \pm 7,13$                            | $15,23 \pm 0,25$  | $336,67 \pm 10,27$ |

Fonte: a autora (2024).

### 5.3.3 Avaliação comparativa da eficiência entre os processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração

Foi realizada uma avaliação comparativa entre os tratamentos por eletrocoagulação e fotólise com aeração, utilizando os testes estatísticos F e t. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 – Percentual de remoção e testes F e t dos tratamentos EC e FA.

|                        |            |                      |         |
|------------------------|------------|----------------------|---------|
| <b>Remoção TMP (%)</b> | Tratamento | Eletrocoagulação     | 42,90 % |
|                        |            | Fotólise com aeração | 34,71 % |
|                        |            | $F_{cal}$            | 148,71  |
|                        |            | $t_{cal}$            | 16,94   |
| <b>Remoção PAR (%)</b> | Tratamento | Eletrocoagulação     | 45,22 % |
|                        |            | Fotólise com aeração | 41,37 % |
|                        |            | $F_{cal}$            | 30,92   |
|                        |            | $t_{cal}$            | 5,78    |
| <b>Remoção IBP (%)</b> | Tratamento | Eletrocoagulação     | 78,64 % |
|                        |            | Fotólise com aeração | 44,95 % |
|                        |            | $F_{cal}$            | 1557,85 |
|                        |            | $t_{cal}$            | 83,24   |
| <b>Remoção COT (%)</b> | Tratamento | Eletrocoagulação     | 57,19 % |
|                        |            | Fotólise com aeração | 28,61 % |
|                        |            | $F_{cal}$            | 3585,42 |
|                        |            | $t_{cal}$            | 130,92  |
|                        | $F_{tab}$  | 4,96                 |         |
|                        | $T_{tab}$  | 2,01                 |         |

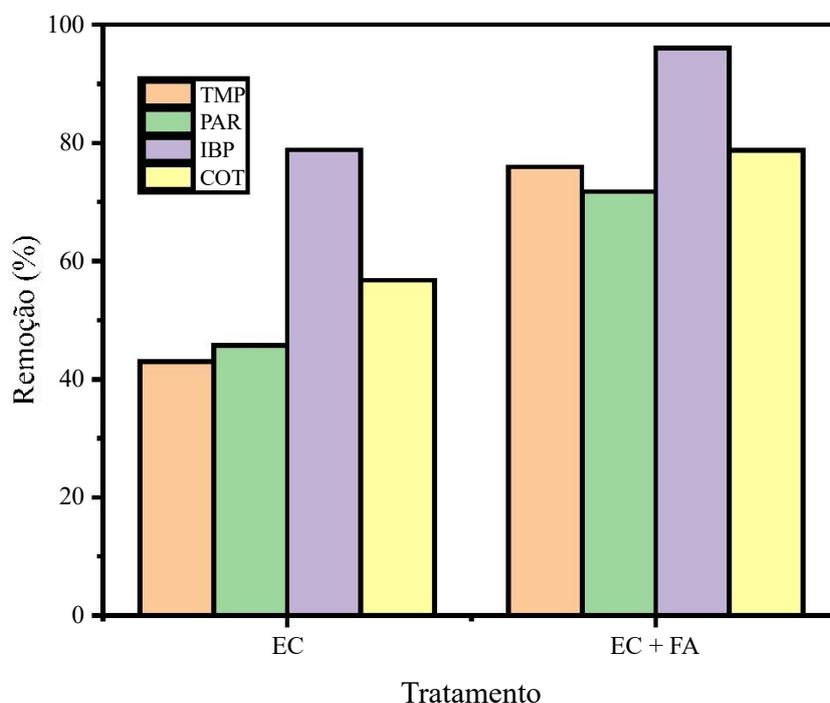
Fonte: a autora (2024).

Os dados apresentados na Tabela 39 indicam que, para a remoção de TMP, PAR, IBP e COT, os valores de  $F_{cal}$  foram superiores a  $F_{tab}$  ( $F_{cal} > F_{tab}$ ), e os valores de  $t_{cal}$  foram maiores que  $t_{tab}$  ( $t_{cal} > t_{tab}$ ). Isso evidencia uma diferença significativa entre os dois tratamentos estudados. O processo de eletrocoagulação demonstrou uma maior eficácia na remoção de fármacos e COT em comparação com o processo de fotólise com aeração. Portanto, o método de eletrocoagulação foi adotado como o principal para a remoção dos fármacos e COT, enquanto o processo de fotólise com aeração foi empregado como etapa complementar de polimento.

### 5.3.4 Associação dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração

A Figura 31 apresenta os resultados da remoção de TMP, PAR, IBP e COT obtidos a partir do processo de EC seguido pela fotólise com aeração. Foi observado um aumento significativo na remoção dos fármacos e do COT, passando de 43,03% para 75,95% (TMP), de 45,75% para 71,78% (PAR), de 78,79% para 96,01% (IBP) e de 56,77% para 78,72% (COT).

Figura 31 – Remoção de TMP, PAR, IBP e COT após processo de EC associado a FA.



A utilização exclusiva do processo EC como método de tratamento pode enfrentar sérias limitações práticas, principalmente quando as águas residuais estão altamente poluídas. Por isso, a necessidade de processos de tratamento eficazes e de custo relativamente acessível é fundamental. Nesse sentido, a adoção de um processo de pré ou pós-tratamento com o EC pode aprimorar consideravelmente seu desempenho. Vários estudos têm descrito sistemas combinados de tratamento que demonstram uma boa relação custo-benefício ao integrar o EC com outros métodos, conforme relatado na literatura (AL-QODAH; AL-SHANNAG, 2017; GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2019; AL-QODAH *et al.*, 2020).

Gilpavas, Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2019) investigaram o tratamento de águas residuais têxteis utilizando uma combinação de processos: eletrocoagulação sequencial (EC), seguida por Fenton (ou Foto-Fenton) e posterior processo de adsorção em carbono ativado. O processo de EC isoladamente removeu 94% da cor, 56% da DQO e 54% do COT sob condições ideais de pH 7, densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> e duração de 10 minutos. A aplicação do EC acoplado ao processo Fenton em condições ótimas (pH 4,3, 1,1 mM de Fe<sup>+2</sup>, 9,7 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agitação a 100 rpm e tempo de retenção de 60 minutos) elevou a eficiência para 100% na remoção de cor, 72% na redução da DQO e 75% do COT. Ao combinar o processo EC com o foto-Fenton, a eficácia de remoção aumentou ainda mais para 76% na DQO e 78% no COT, porém a remoção da toxicidade foi de apenas 60%. A inclusão do processo de adsorção em carbono ativado resultou na remoção completa da toxicidade, quando associado aos processos mencionados anteriormente.

Bilinska *et al.* (2019) desenvolveram um sistema híbrido que combina eletrocoagulação e ozonização (O<sub>3</sub>) para tratar águas residuais têxteis com alta salinidade. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles provenientes apenas da ozonização isolada. A análise revelou que o sistema integrado atingiu uma eficiência de remoção de cor de 95% em 18 minutos de contato, enquanto o processo de ozonização isolado demandou 60 minutos para alcançar resultados semelhantes. Esses achados destacam que o uso de sistemas híbridos não apenas melhora a eficácia de remoção, mas também reduz o tempo de operação necessário.

Lalwani *et al.* (2019) exploraram a tecnologia de eletrocoagulação em conjunto com um processo de oxidação fotocatalítica em uma configuração híbrida para tratar efluentes de medicamentos visando a remoção de COT. Eles constataram que a remoção de TOC foi mais significativa, atingindo 33%, ao utilizar uma fonte de UV para a parte de oxidação fotocatalítica, em comparação com uma remoção de 30% de COT quando a luz solar natural foi empregada como fonte. Esses resultados destacam a eficácia do processo fotocatalítico quando combinado com a eletrocoagulação.

A partir do exposto, a combinação do processo de eletrocoagulação com a fotólise com aeração se mostrou uma abordagem de tratamento mais eficaz do que a utilização dos processos separadamente.

## 6 CONCLUSÕES

Neste estudo, um método analítico utilizando s-QuEChERS seguido de HPLC-DAD foi desenvolvido e validado. Este método permite a quantificação simultânea de três produtos farmacêuticos em amostras de estações de tratamento de águas residuais.

Os resultados do experimento de perda de massa mostraram que o ânodo de alumínio apresentou maior eficiência de corrente e menor taxa de corrosão se comparado com os ânodos de aço AISI 316L e AISI 304, além de ter maior tempo de vida útil. Os resultados da remoção de COT (%) não apresentaram relação direta de proporcionalidade com a eficiência de corrente, taxa de corrosão e nem com o tempo de vida útil do eletrodo. O ânodo de alumínio, se comparado com os ânodos de aço, apresentou o menor tempo de tratamento para obter a máxima remoção de COT (%).

A modelagem molecular pelo método DFT mostrou, em relação ao ânodo de alumínio, efeito protetor das moléculas estudadas neste trabalho, o que justifica a menor taxa de corrosão desse ânodo se comparado com os eletrodos de aço AISI 316L e AISI 304. Por outro lado, a molécula de PAR promoveu a corrosão dos ânodos de aço, justificando também a maior taxa de corrosão em comparação ao ânodo de alumínio. Neste sentido, conclui-se que o processo de EC para remoção das moléculas PAR, TMP e IBP é melhor realizado, dentro das condições experimentais aqui descritas, utilizando ânodo de alumínio, pois há um efeito sinérgico entre baixo consumo e alta eficiência do processo.

A análise do tempo de tratamento de eletrocoagulação revelou que o período ótimo foi de 30 minutos. Durante o estudo, foi observado um aumento na concentração de alumínio dissolvido, sugerindo que prolongar o tempo de tratamento não seria eficaz. Este aumento de íons  $Al^{3+}$  em solução não foi aproveitado para a geração de coagulantes. Além disso, observou-se a remoção de ânions presentes no efluente da ETE, especialmente do ânion fosfato, cuja remoção completa ocorreu nos primeiros 10 minutos de tratamento.

O processo de fotólise com aeração demonstrou remoções superiores, variando entre 40,35% a 84,38% a mais do que o processo de aeração. Em relação ao processo de fotólise isoladamente, as diferenças nas remoções variaram de 16,81% a 59,12% a mais quando combinado com a aeração. O aumento no número de ciclos resultou em melhorias na remoção, passando de 19,49% para 28,53% para TMP, de 20,84% para 33,20% para PAR, de 25,93% para 42,93% para IBP e de 10,75% para 33,44% para o COT. No entanto, após o quarto ciclo, não foi observado um aumento expressivo nas taxas de remoção.

Através da aplicação do DCC para otimizar os parâmetros operacionais, como pH, densidade de corrente e *duty cycle* para EC, além de pH e fluxo para FA, e utilizando a RSM para aprimorar os processos EC e FA, modelos polinomiais de segunda ordem foram capazes de prever respostas com sucesso, demonstrando alta correlação entre os dados empíricos e os valores previstos. Condições ideais (pH 5,45, densidade de corrente 12,14 A m<sup>-2</sup> e *duty cycle* 55,10%) alcançaram taxas de remoção de 43,23% (TMP), 45,52% (PAR), 79,07% (IBP) e 57,16% (COT) para o processo de EC e para o processo de FA as condições otimizadas (pH 7,02 e fluxo de 99,14 mL min<sup>-1</sup>) alcançaram taxas de remoção de 36,00 % (TMP), 41,85% (PAR), 46,01% (IBP) e 28,92% (COT). ANOVA validou modelos polinomiais de segunda ordem, com altos valores de F e baixa probabilidade ( $p < 0,0001$ ), indicando forte correlação entre os níveis experimentais e previstos para remoção de fármaco e matéria orgânica.

O processo de eletrocoagulação demonstrou uma maior eficácia na remoção de fármacos e COT em comparação com o processo de fotólise com aeração. Portanto, o método de eletrocoagulação foi adotado como o principal para a remoção dos fármacos e COT, enquanto o processo de fotólise com aeração foi empregado como etapa complementar de polimento.

Foi observado um aumento significativo na remoção dos fármacos e do COT com a associação dos processos de eletrocoagulação e fotólise com aeração, passando de 43,03% para 75,95% (TMP), de 45,75% para 71,78% (PAR), de 78,79% para 96,01% (IBP) e de 56,77% para 78,72% (COT).

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, S.; MIRGHORAYSHI, M.; ZINADINI, S.; ZINATIZADEH, A. A. A novel single continuous electrocoagulation process for treatment of licorice Processing wastewater: Optimization of operating factors using RSM. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 323-332, 2020.
- ABDOLLAHI, J.; MOGHADDAM, M. R. A.; HABIBZADEH, S. The role of the current waveform in mitigating passivation and enhancing electrocoagulation performance: a critical review. **Chemosphere**, v. 321, n. 1, p. 137212, 2023.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. ABNT NBR ISSO/IEC 17025:2017, 2018.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Agrotóxicos e afins – Validação de métodos analíticos**. ABNT NBR 14029. 12f, 2017.
- ADEYEMI, O.; BUKUR, M.; BERRY, C.; DIMAGGIO, C.; GRUDZEN, C. R.; KONDA, S.; ADENIKINJU, A.; CUTHEL, A.; BOUILLON-MINOIS, J.; AKINSOLA, O.; MOORE, A.; MCCORMACK, R.; CHODOSH, J. Substance use and pre-hospital crash injury severity among U.S. older adults: A five-year national cross-sectional study. **PLOS ONE**, v. 18, n. 10, p. e0293138, 2023.
- AHANGARNOKOLAEI, M. A.; GANJIDOUST, H.; AYATI, B. Optimization of parameters of electrocoagulation/flotation process for removal of Acid Red 14 with mesh stainless steel electrodes. **Water Reuse**, v. 8, n. 2, p. 278-292, 2018.
- AHMADPOUR, N.; NOWROUZI, M.; AVARGANI, V. M.; SAYADI, M. H.; ZENDEHBOUDI, S. Design and optimization of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts for efficient removal of pharmaceutical pollutants in water: recent developments and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 57, p. 104597, 2024.
- AHMADPOUR, N.; SAYADI, M. H.; SOBHANI, S.; HAJIANI, M. Photocatalytic degradation of model pharmaceutical pollutant by novel magnetic TiO<sub>2</sub>@ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Pd nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability under solar light irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 271, p. 110964, 2020.
- AHMED, S. F.; MOFIJUR, M.; NUZHAT, S.; CHOWDHURY, A. T.; RAFA, N.; UDDIN, M. A.; INAYAT, A.; MAHLIA, T. M. I.; ONG, H. C.; CHIA, W. Y.; SHOW, P. L. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125912, 2021.
- AJIBOLA, A.; FAWOLE, S. T.; AJIBOLA, F. O.; ADEWUYI, G. O. Diclofenac and ibuprofen determination in sewage sludge using QuEChERS approach: occurrence and ecological risk assessment in three Nigerian wastewater treatment plants. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 106, p. 690-699, 2021.
- AKHTER, F.; SOOMRO, S. A.; SIDDIQUE, M.; AHMED, M. Pollutant removal efficiency of electrocoagulation method from industrial wastewater: comparison with other treatment

methods and key operational parameters – a comparative study review. **Water Air Soil Pollut**, v. 232, p. 93-106, 2021.

AKYOL, A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, [s.l.], v. 285, p. 91-99, 2012.

AL AJI, B.; YAVUZ, Y.; SAVAS KOPARAL, A. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 248-254, 2012.

ALI, I.; SOUZA, A. B.; CABOOTER, D.; DE LAET, S.; VAN EYCK, K.; DEWIL, R. Treatment of antimicrobial azole compounds via photolysis, electrochemical and photoelectrochemical oxidation: degradation kinetics and transformation products. **Environmental Pollution**, v. 334, p. 122220, 2023.

ALJABERI, F. Y.; ALARDHI, S. M.; AHMED, S. A.; SALMAN, A. D.; JUZSAKOVA, T.; CRETESCU, I.; LE, C.; CHUNG, W. J.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D. Can electrocoagulation technology be integrated with wastewater treatment systems to improve treatment efficiency? **Environmental Research**, v. 241, p. 113890, 2022.

ALJABERI, F. Y.; AHMED, S. A.; MAKKI, H. F.; NAJE, A. S.; ZWAIN, H. M.; SALMAN, A. D.; JUZSAKOVA, T.; VIKTOR, S.; VAN, B.; LE, P.; LA, D. D.; CHANG, S. W.; UM, M.; NGO, H. H.; NGUYEN, D. D. Recent advances and applicable flexibility potential of electrochemical processes for wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 867, p. 161361, 2023.

ALMEIDA, T. R. **Modelagem e simulação da hidrodinâmica e transferência de oxigênio em um biorreator utilizando CFD**. 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química e Alimento, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rio Grande do Sul, 2018.

ALMOTAYRI, A.; THOMAS, J.; MUSASINGHE, M.; WEERASINGLHE, M.; HEYDARIAN, D.; JOIS, M. Metabolic and behavioral effects of olanzapine and fluxetine on the model organismo *Caenorhabditis elegans*. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 29, n. 8, p. 917-929, 2021.

AL-QODAH, Z.; AL-SHANNAG, M. Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review. **Separation Science and Technology**, v. 52, n. 17, p. 2649-2676, 2017.

AL-QODAH, Z.; TAWALBEH, M.; AL-SHANNAG, M.; AL-ANBER, Z.; BANI-MELHEM, K. Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review. **Science of The Total Environment**, v. 744, p. 140806, 2020.

AL-RAAD, A. A.; HANAFIAH, M. M.; NAJE, A. S.; AJEEL, M. A.; BASHEER, A. O.; ALI ALJAYASHI, T.; TORIMAN, M. E. Treatment of saline water using electrocoagulation with combined electrical connection of electrodes. **Processes**, v. 7, p. 242-255, 2019.

AL-RAAD, A. A.; HANAFIAH, M. M. Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanism. **Journal of Environmental Management**, v. 300, p. 113696, 2021.

AMOR, C.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; FERNANDES, J. L.; DOMÍNGUEZ, J. R.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Winery wastewater treatment by, sulphate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOP): thermally vs UV-assisted persulphate activation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 122, p. 94-101, 2019.

AN, B.; XU, D.; GENG, R.; CHENG, Y.; QIAN, R.; TANG, X.; FAN, Z.; CHEN, H. The pretreatment effects of various target pollutant in real coal gasification gray water by coupling pulse electrocoagulation with chemical precipitation methods. **Chemosphere**, v. 311, n. 1, p. 136898, 2022.

ANAND, U.; ADELODUN, B.; CABREROS, C.; KUMAR, P.; SURESH, S.; DEY, A.; BALLESTEROS JR, F.; BONTEMPI, E. Occurrence, transformation, bioaccumulation, risk and analysis of pharmaceutical and personal care products from wastewater: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 3883-3904, 2022.

ANASTASSIADES, M.; LEHOTAY, S. J.; STAJNBAHER, D.; SCHENCK, F. J. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412-431, 2003.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC N° 166**, de 24 de julho de 2017.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Guidelines for Standard Method Performance Requirements** (Appendix F). Gaithersburg: AOAC International, 2016.

ARAÚJO, S. A. M. **Desenvolvimento e validação de um método analítico (SPE – HPLC) para determinação de compostos emergentes em águas superficiais**. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

ARPIN-PONT, L.; BUENO, M. J. M.; GOMEZ, E.; FENET, H. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 4978-4991, 2016.

ASADI, N.; ZILOUEI, H. Optimization of organosolv pretreatment of rice straw for enhanced biohydrogen Production using *Enterobacter aerogenes*. **Bioresource Technology**, v. 227, p. 335-344, 2017.

ASAITHAMBI, P.; GOVINDARAJAN, R.; YESUF, M. B.; SELVAKUMAR, P.; ALEMAYEHU, E. Investigation of direct and alternating current-electrocoagulation process for the treatment of distillery industrial effluente: sutudies on operating parameters. **Journal of Environmenatl Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 104811, 2021.

ASHFAQ, M.; LI, Y.; REHMAN, M. S. U.; ZUBAIR, M.; MUSTAFA, G.; NAZAR, M. F.; YU, C.; SUN, Q. Occurrence, spatial variation and risk assessment of pharmaceuticals and

personal care products in urban wastewater, canal surface water, and their sediments: A case study of Lahore, Pakistan. **Science of The Total Environment**, v. 688, p. 653-663, 2019.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **G 1 – 03: Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens**. Estados Unidos, 2017.

AZRAGUE, K.; BONNEFILLE, E.; PRADINES, V.; PIMIANTA, V.; OLIVEROS, E.; MAURETTE, M.; BENOIT-MARQUIÉ, F. Hydrogen peroxide Evolution during V-UV photolysis of water. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v, 4, n. 5, p. 406-408, 2005.

BAI, X.; ACHARYA, K. Removal of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) from municipal wastewater effluents by a freshwater green alga. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 534-540, 2019.

BAIRD; CANN. **Química ambiental**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAJPAI, M.; KATOCH, S. S. Techno-economical optimization using Box-Behnken (BB) design for Chemical oxygen demand and chloride reduction from hospital wastewater by electro-coagulation. **Water Environment Research**. V. 92, n. 12, p. 2140-2154, 2020.

BAJPAI, M.; KATOCH, S.S.; KADIER, A.; MA, P. Treatment of pharmaceutical wastewater containing cefazolin by electrocoagulation (EC): optimization of various parameters using response surface methodology (RSM), kinetics and isotherms study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 176, p. 254-266, 2021.

BAJPAI, M.; KATOCH, S. S.; KADIER, A.; SINGH, A. A review on electrocoagulation process for the removal of emerging contaminants: theory, fundamentals, and applications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 15252-15281, 2022.

BAKSHI, A.; VERMA, A. K.; DASH, A. K. Electrocoagulation for removal of phosphate from aqueous solution: Statistical modeling and techno-economic study. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 118988, 2020.

BARISÇI, S.; ULU, F.; SILLANPÄÄ, M.; DIMOGLO, A. Evaluation of flurbiprofen removal from aqueous solution by electrosynthesized ferrate(VI) ion and electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1218-1225, 2015.

BARRERA-DÍAZ, C. E.; BALDERAS-HERNÁNDEZ, P., BILYEU, B. **Electrocoagulation: fundamentals and perspectives**. Electrochemical Water and Wastewater Treatment: Elsevier, 2018. p. 61-76.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 98, n. 2, p. 1372, 1993.

BELMONTE, I. S. **Desenvolvimento de metodologia analítica dedicada, por HPLC-UV, para determinação de paraqueto em amostras de água para consumo humano**. 2023,

100f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.

BERLIOZ-BARBIER, A.; BAUDOT, R.; WIEST, L.; GUST, M.; GARRIC, J.; CREN-OLIVÉ, C.; BULETÉ, A. MicroQuEChERS–nanoliquid chromatography–nanospray–tandem mass spectrometry for the detection and quantification of trace pharmaceuticals in benthic invertebrates. **Talanta**, v. 132, p. 796-802, 2015.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 2008.

BHARATH, M.; KRISHNA, B.M.; MANOJ KUMAR, B. A review of electrocoagulation process for wastewater treatment. **International Journal Of ChemTech Research**, v. 11, n.3, p. 289-302, 2018.

BHARTI, M.; DAS, P. P.; PURKAIT, M. K. A review on the treatment of water and wastewater by electrocoagulation process: Advances and emerging applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 11558, 2023.

BILINSKA, L.; BLUS, K.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 992-1001, 2019.

BORGHI, A. A.; PALMA, M. S. A. Tetracycline: production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s.l.], v. 50, n. 1, p. 25-40, 2014.

BRACHER, G. H.; CARISSIMI, E.; WOLFF, D. B.; GRAEPIN, C.; HUBNER, A. P. Optimization of na electrocoagulation-flotation system for domestic wastewater treatment and reuse. **Environmental Technology**, v. 42, n. 17, p. 2669-2679, 2021.

BRANCO, N. M. C.; PEREIRA, M. U.; FERREIRA, R. G.; SPISSO, B. F.; ALBERT, A. L. M.; ROMÃO, C. M. C. P. A. Occurrence of antimicrobials in surface and wastewater in the Municipality of Rio de Janeiro: an environmental and public health vulnerability issue. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, p. e415101019000, 2021.

BRANDENBURG, J. G.; BANNWARTH, C.; HANSEN, A.; GRIMME, S. B97-3C: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. **The Journal of Chemical Physics**, [s.l.], v. 148, n. 6, p. 064104, 2018.

BREIG, S. J. M.; LUTI, K. J. K. Response surface methodology: A review on its applications and challenges in microbial cultures. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, part 5, p. 2277-2284, 2021.

BRINCO, J.; GUEDES, P.; SILVA, M. G.; MATEUS, E. P.; RIBEIRO, A. B. Analysis of pesticide residues in soil: A review and comparison of methodologies. **Microchemical Journal**, v. 195, p. 1,9465, 2023.

CARBONERAS, M. B.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M.; A.; VILLASEÑOR, J.; FERNANDEZ-MORLES, F. J. Improving biodegradability of soil washing effluents using anodic oxidation. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 252, p. 1-6, 2018.

CANDIDO, J.P.; ANDRADE, S. J.; FONSECA, A. L.; SILVA, F. S.; SILVA, M. R. A.; KONDO, M. M. Ibuprofen removal by heterogeneous photocatalysis and ecotoxicological evaluation of the treated solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 19911-19920, 2016.

CHAFI, S.; AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E. Occurrence and distribution of endocrine disrupting chemicals and pharmaceuticals in the river Bouregreg (Rabat, Morocco). **Chemosphere**, v. 287, part 2, p. 132202, 2022.

CHEN, Y. M.; ZHOU, B. X.; LI, L. H.; SONG, Y. H.; LI, J. H.; LIU, Y. B.; CAI, W. M. Application of pulse electrocoagulation to dye wastewater. **Advanced Materials Research**, v. 233-235, p. 444-451, 2011.

CHOHAN, A.; PETAWAY, H.; RIVERA-DIAZ, V.; DAY, A.; COLAIANNI, O.; KERAMATI, M. Per and polyfluoroalkyl substances scientific literature review: water exposure, impact on human health, and implications for regulatory reform. **Reviews on Environmental Health**, v. 36, n. 2, 2020.

CHOWDHURY, P.; SARATHY, S. R.; DAS, S.; LI, J.; RAY, A. K.; RAY, M. B. Direct photolysis of pharmaceutical compounds: determination of pH-dependent quantum yield and full-scale performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122460, 2020.

COMBER, S.; GARDNER, M.; SÖRME, P.; LEVERETT, D.; ELLOR, B. Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: A cause for concern? **Science of The Total Environment**, v. 613-614, p. 538-547, 2018.

CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An review. **Water**, v. 12, n. 1, p. 102-153, 2020.

DAO, K.; TSAI, Y.; YANG, C.; CHEN, K. Simultaneous carbamazepine and phosphate removal from moving-bed membrane bioreactor effluent by the electrochemical process: treatment optimization by factorial design. **Membranes**, v. 12, p. 1256, 2022.

DANZER, K.; CURRIE, L.A. Guidelines for calibration in analytical Chemistry. Part I. Fundamentals and single component calibration (IUPAC Recommendations 1998). **Pure and Applied Chemistry**, [s.l.], v. 70, n. 4, p. 993-1014, 1998.

DAS, P. P.; MONDAL, P.; ANWESHAN; SINHA, A.; BISWAS, P.; SARKAR, S.; PURKAIT, M. K.; Treatment of steel plant generated biological oxidation treated (BOT) wastewater by hybrid process. **Separation and Purification Technology**, v. 258, n. 1, p. 118013, 2021.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Water Pollution**, v. 1, p. 167-176, 2015.

DIAS, I. M.; MOURÃO, L. C.; ANDRANDE, L. A.; SOUZA, G. B. M.; VIANA, J. C. V.; OLIVEIRA, S. B.; ALONSO, C. G. Degradation of antibiotic amoxicillin from pharmaceutical industry wastewater into a continuous flow reactor using supercritical water gasification. **Water Research**, v. 234, p. 119826, 2023.

DISSANAYAKE, P. D.; KIM, S.; SARKAR, B.; OLESZCZUK, P.; SANG, M. K.; HAQUE, M. N.; AHN, J. H.; BANK, M. S.; OK, Y. S. Effects of microplastics on the terrestrial environment: A critical review. **Environmental Research**, v. 209, p. 112734, 2022.

DOGGAZ, A.; ATTOUR, A.; LE PAGE MOSTEFA, M.; TLILI, M.; LAPICQUE, F. Iron removal from waters by electrocoagulation: investigations of the various physicochemical phenomena involved. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 203, p. 217-225, 2018.

DOLATABADI, M.; AHMADZADEH, S. A rapid and efficient removal approach for degradation of metformin in pharmaceutical wastewater using electro-Fenton process; Optimization by response surface methodology. **Water Science & Technology**, v. 80, n. 4, p. 685-694, 2019.

DONG, W.; GU, X.; SHU, Y.; CAO, D.; YU, J.; ABDEL-FATHA, M. A.; FU, H. Pulse electrocoagulation combined with a coagulant to remove antimony in wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102749, 2022.

DULAURENT, S.; EL BALKHI, S.; PONCELET, L.; GAULIER, J.; MARQUET, P.; SAINT-MARCOUX, F. QuEChERS sample preparation prior to LC-MS/MS determination of opiates, amphetamines, and cocaine metabolites in whole blood. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, p. 1467-1474, 2016.

EBELE, A. J.; OLUSEYI, T.; DRAGE, D. S.; HARRAD, S.; ABDALLAH, M. E. Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 124-132, 2020.

ELAZZOZI, M.; HABOUBI, K.; ELYOUBI, M. S. Enhancement of electrocoagulation-flotation process for urban wastewater treatment using Al and Fe electrodes: techno-economic study. **Materiaks Today: Proceedings**, v. 13, n. 3, p. 549-555, 2019.

ELLISON, S. L.R.; BARWICK, V. J.; FARRANT, T. J. D. **Practical Statistic for the Analytical Scientist: A Bench Guide**. 2<sup>o</sup> ed. Cambridge: RSC Publishing, 2009.

ELNENAY, A.; NASSEF, E.; MALASH, G. F.; MAGID, M.H. A. Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 26, n. 1, p. 203-208, 2017.

EURACHEM Guide: **The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. Magnusson, B. and U. Örnemark (Ed.), 2014.

FATIBELO FILHO, O. **Equilíbrio iônico: Aplicações em Química Analítica**. São Carlos: EdufCAR, 2016, 513p.

FAVIER, L.; SIMION, A.; HLIHOR, R. M.; FEKETE-KERTÉSZ, I.; MOLNÁR, M.; HARJA, M.; VIAL, C. Intensification of the photodegradation efficiency of an Emerging water pollutant through process conditions optimization by means of response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 328, p. 116928, 2023.

FOGLER, H. C. **Cálculo de reatores: o essencial da Engenharia das reações químicas**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FOUAD, S. M.; EL-SHAZLY, Y. M. S.; ALYOUBI, M. A.; NOSIER, S. A.; ABDEL-AZIZ, M. H. Enhanced photocatalytic degradation of cationic dyes using slurry of anatase titania in a falling film reactor. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, p. 100518, 2023.

FU, P. FENG, J.; YANG, H.; YANG, T. Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O<sub>3</sub>) in comparison with ozone and VUV photolysis. **Process Safety and Environmental Protection**, V. 102, P.64-70, 2016.

FU, S.; JIA, H.; MENG, X.; GUO, Z.; WANG, J. Fe-C micro-electrolysis-electrocoagulation based on BFDA in the pre-treatment of landfill leachate: Enhanced mechanism and electrode decay monitoring. **Science of The Total Environment**, v. 781, p. 146797, 2021.

FUJIKI, M. E. K.; RIBAS, L. S.; TUSSET, A. M.; BRACKMAN, R.; DOS SANTOS, O. A. A.; LENZI, G. G. Pharmaceutical compounds photolysis: pH influence. **Heliyon**, v. 9, n. 2, p. e13678, 2023.

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

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

GAUTAM, P.; KUMAR, S.; VISHWAKARMA, S.; GAUTAM, A. Synergistic Optimization of electrocoagulation process parameters using response surface methodology for treatment of hazardous waste landfill leachate. **Chemosphere**, v. 290, p. 133255, 2022.

GHANBARI, F.; MORADI, M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, n. 1, p. 41-62, 2017.

GHERNAOUT, D.; AICHOUNI, M.; TOUAHMIA, M. Mechanistic insight into disinfection by electrocoagulation – A review. **Desalination and Water Treatment**, [s.l.], v. 141, p. 68-81, 2019.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Optimization and toxicity assessment of a combined electrocoagulation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV and activated carbon adsorption for textile wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v, 651, part 1, p. 551-560, 2019.

GKIKI, D. A.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. Why reuse spent adsorbents? The latest challenges and limitations. **Science of The Total Environment**, v. 822, p. 153612, 2022.

GODFREY, A. R.; DUNSCOMBE, J.; GRAVELL, A.; HUNTER, A.; BARROW, M. P.; VAN KEULEN, G.; DESBROW, C.; TOWNSEND, R. Use of QuEChERS as a manual and automated high-throughput protocol for investigating environmental matrices. **Chemosphere**, v. 308, n. 2, p. 136313, 2022.

GODFREY, A. R.; TOWNSEND, R.; DESBROW, C.; FELION, C. QuEChERS: a simple extraction for monitoring quaternary ammonium biocide pollution in soils and antimicrobial resistance. **Analytical Methods**, v. 12, p. 4387-4393, 2020.

GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; TYAGI, V. K.; CHAMINDA, G. G.T.; NA, A. K.; KUMAR, M. Occurrence and fate of Emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GOLGE, O.; KOLUMAN, A.; KABAK, B. Validation of a Modified QuEChERS Method for the Determination of 167 Pesticides in Milk and Milk Products by LC-MS/MS. **Food Analytical Methods**, v. 11, p. 1122-1148, 2018.

GONZALEZ, M. G.; OLIVEROS, E.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 3, p. 225-246, 2004.

GUILOSKI, I. C.; RIBAS, J. L. C.; PIANCINI, L. D. S.; DAGOSTIM, A. C.; CIRIO, S. M.; FÁVARO, L. F.; BOSCHEN, S. L.; CESTARI, M. M.; CUNHA, C.; ASSIS, H. C. S. Paracetamol causes endocrine disruption and hepatotoxicity in male fish *Rhamdia quelen* after subchronic exposure. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 53, p. 111-120, 2017.

GUO, J.; GAO, Q.; YANG, S.; ZHENG, F.; DU, B.; WEN, S.; WANG, D. Degradation of pyrene in contaminated water and soil by Fe<sup>2+</sup> - activated persulfate oxidation: performance, kinetics, and background electrolytes (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and humic acid) effect. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 686-693, 2021.

GUO, L., REN, X.; ZHOU, Y.; XU, S.; GONG, Y.; ZHANG, S. Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 10, n. 1, p. 121-130, 2017.

GREENE, S. M.; SZALDA-PETREE, A. D.; Fins of Fury or Fainéant: Fluoxetine impacts the aggressive behavior of Fighting fish (*Betta splendens*). **Behavioural Processes**, v. 194, p. 104544, 2022.

GROS, M.; BLUM, K. M.; JERNSTEDT, H.; RENMAN, G.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; HAGLUND, P.; ANDERSSON, P. L.; WIBERG, K.; ANHRENS, L. Screening and prioritization of micropollutants in wastewater from on-site sewage treatment facilities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 328, p. 37-45, 2017.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, [s.l.], v. 404, p. 1-21, 2017.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, [s.l.], v. 4, p. 17, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HASANI, G.; MALEKI, A.; DARAEI, H.; GHANBARI, R.; SAFARI, M.; MCKAY, G.; YETILMEZSOY, K.; ILHAN, F.; MARZBAN, N. A comparative optimization and performance analysis of four different electrocoagulation-flotation processes for humic acid removal from aqueous solutions. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 121, p. 103-117, 2019.

HEJNA, M.; KAPUSCINSKA, D.; AKSMANN, A. Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Review on Eco-Toxicology and the Remediation Potential of Algae. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 13, p. 7717, 2022.

HOMAZAVA, N.; AQUILLON, C. G.; VERMEIRSSSEN, E.; WERNER, I. Simultaneous multi-residue pesticide analysis in soil samples with ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry using QuEChERS and pressurised liquid extraction methods. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 94, n. 11, p. 1085-1099, 2014.

HUSSAIN, A.; KUMARI, R.; SACHAN, S. G.; SACHAN, A. Chapter 8 - Biological wastewater treatment technology: Advancement and drawbacks. **Microbial Ecology of Wastewater Treatment Plants**, p. 175-192, 2021.

IBRAHIM, M. H.; MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M. S. A perforated electrode design for passivation reduction during the electrochemical treatment of produced water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, p. 101091, 2020.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ – CGCRE – 008, 2020.

IOVINO, P.; CHIANESE, S.; CANZANO, S.; PRISCIANDARO, M.; MUSMARRA, D. Ibuprofen photodegradation in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 22993-23004, 2016.

ISA, M. H.; EZECHI, E. H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S. R. M. Boron removal by electrocoagulation and recovery. **Water Research**, v. 51, p. 113-123, 2014.

ISLAM, S. M. Electrocoagulation (EC) technology for wastewater treatment and pollutants removal. **Sustainable Water Resources Management**, [s.l.], v. 5, p. 359-380, 2019.

ISLAS, G.; IBARRA, I. S.; HERNANDEZ, P.; MIRANDA, J. M.; CEPEDA, A. Dispersive Solid Phase Extraction for the Analysis of Veterinary Drugs Applied to Food Samples: A Review. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2017, p. 8215271, 2017.

ISMAIL, W. N. W.; MOKHTAR, S.U. **Emerging Contaminants**. Chapter 3: Various methods for removal, treatment, and detection of emerging water contaminants. London: IntechOpen. 1<sup>a</sup> ed. 2021.

JIANG, W.; TANG, P.; LYU, S.; BRUSSEAU, M. L.; XUE, Y.; ZHANG, X.; QIU, Z.; SUI, Q. Enhanced redox degradation of chlorinated hydrocarbons by Fe(II)-catalyzed calcium peroxide system in the presence of formic acid and citric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 368, p. 506-51, 2019.

JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical dosing of iron and aluminum in continuous processes: a key step to explain electro-coagulation processes. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 98, p. 102-108, 2012.

KACHHAWAHA, A. S.; NAGARNAIK, P. M.; JADHAV, M.; PUDALE, A.; LABHASETWAR, P. K.; BANERJEE, K. Optimization of a modified QuEChERS method for multiresidue analysis of pharmaceuticals and personal care products in sewage and surface water by LC-MS/MS. **Journal of AOAC International**, v. 100, n. 3, p. 592-597, 2017.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 219, p. 189-207, 2018.

KEMMERICH, M.; BERNERDI, G.; ADAIME, M. B.; ZANELA, R.; PRESTES, O. D. A simple and efficient method for imidazolinone herbicides determination in soil by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1412, p. 82-89, 2015.

KHAN, N.A.; LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; MAJUMDER, A.; SINGH, S.; VARSHNEY, R.; LÓPEZ, J. R.; MÉNDEZ, P. F.; RAMAMURTHY, P. C.; KHAN, M. A.; KHAN, A. H.; MUBARAK, N. M.; AMHAD, W.; SHAMSHUDDIN, S. Z. M.; ALJUNDI, I. H. A state-of-art-review on Emerging contaminants: Environmental chemistry, health effect, and modern treatment methods. **Chemosphere**, v. 344, p. 140264, 2023.

KIM, L.; LEE, D.; CHO, H.; CHOI, S. Review of the QuEChERS method for the analysis of organic pollutants: Persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons, and pharmaceuticals. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 22, p. e00063, 2019.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E. Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 8, p. 64-74, 2015.

KOBYA, M.; GENGEÇ, E.; DEMIRBAS, E. Operating parameters and costs assessments of a real dye house wastewater effluents treatment by a continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 101, p. 87-100, 2016.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; GINEBREDÀ, A.; PETROVIC, M.; GIULIVO, M.; AZNAR-ALEMANY, O.; ELJARRAT, E.; VALLE-SISTAC, J.; MOLINS-DELGADO, D.; DIAZ-CRUZ, M. S.; MONLLOR-ALCARAZ, L. S.; GUILLEM-ARGILES, N.; MARTÍNEZ, E.; MIREN, L. A.; LLORCA, M.; FARRÉ, M.; PEÑA, J. M.; MANDARIC, L.; PÉREZ, S.; MAJONE, B.; BELLIN, A.; BARCELÓ, D. Priority and emerging organic microcontaminants in three Mediterranean river basins: Occurrence, spatial distribution, and identification of river basin specific pollutants. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 142344, 2021.

KOLAR, B.; ARNUS, L.; JERETIN, B.; GUTMAHER, A.; DROBNE, D.; DURJAVA, M. K. The toxic effect of oxytetracycline and trimethoprim in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 115, p. 75-80, 2014.

KOVALAKOVA, P.; CIZMAS, L.; MCDONALD, T. J.; MARSALEK, B.; FENG, M.; SHARMA, V. K. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 251, p. 126351, 2020.

KULISTAKOVÁ, A. Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced oxidation processes – A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103727, 2023.

KUMAR, R.; QURESHI, M.; VISHWAKARMA, D. K.; AL-ANSARI, N.; KURIQI, A.; ELBELTAGI, A.; SARASWAT, A. A review on Emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, p. 100219, 2022.

LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D. A.; SAMANTA, G. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. **Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 43, n. 10, p. 3853-3859, 2009.

LALWANI, J.; CJ, S.; THATIKONDA, S.; SUBRAHMANYAM, C. Sequential treatment of crude drug effluent for the elimination of API by combined electro-assisted coagulation-photocatalytic oxidation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 195-202, 2019.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/ CLAE**. 2ª ed. Campinas: Editora Átomo, 2016.

LEE, H.; SEONG, J.; LEE, K.; KIM, H.; CHOI, J.; KIM, J.; LEE, C. Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1174-1180, 2018.

LEE, S.; KIM, K.; LEE, M.; LEE, B. Detection status and removal characteristics of pharmaceuticals in wastewater treatment effluents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, p. 100828, 2019.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, [s. l.], v. 37, p. 785, 1988.

LEHOTAY, S. J. **QuEChERS Sample Preparation Approach for Mass Spectrometric Analysis of Pesticide Residues in Foods**. Humana Press, Totowa, NJ (2011), p. 65-91.

LEHOTAY, S. J.; CHEN, Y. Hits and misses in research trends to monitor contaminants in foods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, p. 5331-5351, 2018.

LEITE, A. B.; SAUCIER, C.; LIMA, E. C.; DOS REIS, G. S.; UMPIERRES, C. S.; MELLO, B. L.; SHIRMARDI, M.; DIAS, S. L. P.; SAMPAIO, C. H. Activated carbons from avocado seed: optimization and application for removal of several Emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution**, v. 25, p. 7647-7661, 2018.

LENG, X.; TEGLADZA, I. D.; KADIER, A.; DAI, H.; LU, J. In-situ generation of both hydroxyl radical and adsorptive flocs in electro-coagulation process with air breathing cathode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 164, p. 345-353, 2022.

LGAZ, H.; SALGHI, R.; BHAT, K. S.; CHAOUIKI, A.; SHUBHALAXMI, S. J. Correlated experimental and theoretical study on inhibition behavior of novel quinoline derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 244, p. 154-168, 2017.

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A.; PARRILHA, G. L.; FILHO, M. B. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 1338-1341, 2009.

LIU, B.; ZHAN, Y.; XIE, R.; HUANG, H.; LI, K.; ZENG, Y.; SHRESTHA, R. P.; OANH, N. T. K.; WINIJKUL, E. Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene in a bubbling reactor of water. **Chemosphere**, v. 233, p. 754-761, 2019.

LIU, F.; ZHOU, R.; ZHANG, C.; WU, Z.; REN, H.; NG, H. Y. Critical review on the pulsed electrochemical technologies for wastewater treatment: Fundamentals, current trends, and future studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 479, p. 147588, 2024.

LIU, L.; CHEN, Z.; ZHANG, J.; SHAN, D.; WU, Y.; BAI, L.; WANG, B. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by Advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: a review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102122, 2021.

LIU, P.; ZHANG, H.; FENG, Y.; YANG, F.; ZHNAG, J. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 211-220, 2014.

LIAN, J.; QIANG, Z.; LI, M.; BOLTON, J.R.; QU, J. UV photolysis kinetics of sulfonamides in aqueous solution based on optimized fluence quantification. **Water Research**, v. 75, p. 43-50, 2015.

LIDE, D. **CRC handbook of chemistry and physics**. 89 ed. Florida: CRC Press, Boca Raton, 2008.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017.

LO, H. K. A.; CHUA, V. A.; CHAN, K. Y. K. Near future ocean acidification modulates the physiological impact of fluoxetine at environmental concentration on larval urchins. **Science of The Total Environment**, v. 801, p. 149709, 2021.

LOCH, F. **Avaliação e otimização de um sistema para aplicação de processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluentes visando o reúso**. 2013, 78f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento), Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2013.

LOPERA, A. E.; RUIZ, S.G.; ALONSO, J. M. Q. Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent reuse: Pilot plant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, p. 100800, 2019.

LOURINHO, G.; BRITO, P. S. D. Electrolytic treatment of swine wastewater: recent progress and challenges. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, p. 553-576, 2021.

LU, Y.; CAI, Y.; ZHANG, S.; ZHUANG, L.; HU, B.; WANG, S.; CHEN, J.; WANG, X. Application of biochar-based photocatalysts for adsorption-(photo)degradarion/reduction of environmental contaminants: mechanism, challenges and perspective. **Biochar**, v. 4, 2022.

LU, Y.; WANG, S.; SHEN, Y. Theoretical insights of the pharmaceutical compound fluoxetine in water: role in direct photolysis and indirect photolysis by free radicals. **Journal of Environmental Sciences**, 2023.

LUMBAQUE, E. C.; BECKER, R. W.; ARAÚJO, D. S.; DALLEGRAVE, A.; FRACARI, T. O.; LAVAYEN, V.; SIRTORI, C. Degradation of pharmaceuticals in different water matrices by a solar homo/heterogeneous photo-Fenton process over modified alginate spheres. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 6532-6544, 2019.

LUO, H.; ZENG, Y.; HE, D.; PAN, X. Appilication of iron-based materials in heterogeneous Advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127191, 2021.

LUO, J.; BIAN, C.; RAO, L.; ZHOU, W.; LI, Y.; LI, B. Determination of the residue behavior of isocycloseram in Brassica oleracea and soil using the QuEChERS method coupled with HPLC. **Food Chemistry**, v. 367, p. 130734, 2022.

LUO, S.; WEI, Z.; SPINNEY, R.; ZHANG, Z.; DIONYSIOU, D. D.; GAO, L.; CHAI, L.; WANG, D.; XIAO. UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: na experimental and modeling study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 132-139, 2018.

- LUENGO, C. V.; CRESCITELLI, M. C.; LOPEZ, N. A.; AVENA, M. J. Synthesis of layered double hydroxides intercalated with drugs for controlled release: successful intercalation of ibuprofen and failed intercalation of paracetamol. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 110, n. 4, p. 1779-1787, 2021.
- LV, J.; ZHANG, L.; CHEN, Y.; YE, B.; HAN, J.; JIN, N. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in raw, finished, and drinking water from seven large river basins in China. **Journal of Water & Health**, v. 17, n. 3, p. 477-489, 2019.
- MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; NA, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of Advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.
- MADI, K.; YAHIAOUNI, I.; AISSANI-BENISSAD, F.; VIAL, C.; AUDONNET, F.; FAVIER, L. Basic red dye removal by coupling electrocoagulation process with biological treatment. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 18, n. 3, p. 563-573, 2019.
- MADI-AZEGAGH, K.; YAHIAOUI, I.; BOUDRAHEM, F.; AISSANI-BENISSAD, F.; VIAL, C.; AUDONNET, F.; FAVIER, L. Applied of central composite design for the Optimization of removal yield of the ketoprofen (KTP) using electrocoagulation process. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 18, 3115-3127, 2019.
- MAJUMDER, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of Remediation. **Environmental Research**, v. 176, p. 108542, 2019.
- MALAKOOTIAN, M.; MANSOORIAN, H. J.; MOOSAZADEH, M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. **Desalination**, v. 255, p. 67-71, 2010.
- MANSOURI, K.; IBRIK, K.; BENSALAH, N.; ABDEL-WAHAB, A. Anodic dissolution of pure aluminum during electrocoagulation process: influence of supporting electrolyte, initial pH, and current density. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 50, n. 23, p. 13362-13372, 2011.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de validação e controle de qualidade analítica.: fármacos em produtos para alimentação animal e medicamentos veterinários.** Secretária de Defesa Agropecuária. 2ª ed. Brasília: MAPA/ACS, 2011.
- MARICHAMY, S.; STALIN, B.; RAVICHANDRAM, M.; SUDHA, G. T. Optimization of machining parameters of EDM for  $\alpha$ - $\beta$  brass using response surface methodology. **Materials Today: Proceedings**, v. 24, p. 1400-1409, 2020.
- MARSON, E. O.; PANIAGUA, C. E. S.; GOMES JÚNIOR, O.; GONÇALVES, B. R.; SILVA, V. M.; RICARDO, I. A.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; TROVÓ, A. G. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science of The Total Environment**, v. 836, p. 155605, 2022.

- MARTINS, F. I. C. C.; BARBOSA, P. G. A.; ZOCOLO, G. J.; NASCIMENTO, R. F. Method Validation Using Normal and Weighted Linear Regression Models for Quantification of Pesticides in Mango (*Mangifera indica L.*) Samples. **Chromatographia**, v. 81, p. 677-688, 2018.
- MARTINS, A. F.; MALLMANN, C. A.; ARSAND, D. R.; MAYER, F. M.; BRENNER, C. G. B. Occurrence of the Antimicrobials Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Hospital Effluent and Study of Their Degradation Products after Electrocoagulation. **CLEAN Soil Air Water**, v. 39, n. 1, p. 21-27, 2011.
- MASIÁ, A.; VÁSQUEZ, K.; CAMPO, J.; PICÓ, Y. Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. Application to the Túrria River Basin. *Journal of Chromatography A*, v. 1378, p. 19-31, 2015.
- MAZIVILA, S. J.; RICARDO, I. A.; LEITÃO, J. M. M.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G. A review on advanced oxidation processes: from classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. e00072, 2019.
- MIKLOS, D. B.; WANG, W.L.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Comparison of UV-AOPs (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/PDS and UV/ Chlorine) for TO<sub>17</sub>C removal from municipal wastewater effluente and optical surrogate model evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 537-547, 2019.
- MIRZAEI, R.; MESDAGHINIA, A.; HOSEINI, S. S.; YUNESIAN, M. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. **Chemosphere**, v. 221, p. 55-66, 2019.
- MISHIMA-KIMURA, S.; YONEMITSU, K.; OHTSU, Y.; SASAO, A.; TSUTSUMI, H.; FURUKAWA, S.; NISHITANI, Y. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection of benzalkonium chloride (BZK) in a forensic autopsy case with survival for 18 days post BZK ingestion. **Legal Medicine**, v. 32, p. 48-51, 2018.
- MOHAMED, W. S. E.; HAMAD, M. T. M. H.; KAMEL, M. Z. Application of statistical response surface methodology for Optimization of fluoride removal efficiency by *Padina sp.* Alga. **Water Environment Research**, v. 92, n. 7, p. 1080-1088, 2020.
- MOHORA, E.; RONCEVIC, S.; AGBABA, J.; ZRNIC, K.; TUBIC, A.; DALMACIJA, B. Arsenic removal from groundwater by horizontal-flow continuous electrocoagulation (EC) as a standalone process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 6, n. 1, p. 512-519, 2018.
- MOHTASHAMI, R.; SHANG, J. Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewater: a focused review. **Environmental Processes**, v. 6, p. 325-353, 2019.
- MONDAL. B.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Electrochemical treatment of dye-bath effluente by stainless steel electrodes: multiple response optimization and residue analysis. **Journal of Environmental Science Health. Parte A, Toxic, Hazard Substances & Environmental Engineering**, v. 47, n. 13, p. 2040-2051, 2012.

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**, [s.l.], v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MORA-GOMEZ, J.; ORTEGA, E.; MESTRE, S.; PÉREZ-HERRANZ, V.; GARCÍA-GADALDÓHN, M. Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p. 68-75, 2019.

MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; LIU, G.; BALARAM, V.; RIBEIRO, A. R. L.; LU, Z.; STOCK, F.; CARMONA, E.; TEIXEIRA, M. R.; PICOS-CORRALES, L. A., MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L.; LI, C.; PANDEY, A.; HOCQUET, D.; TORRI, G.; CRINI, G. Worldwide cases of water Pollution by Emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 2311-2338, 2022.

MOURA, R. B. **Desempenho de um reator vertical de fluxo contínuo e leito estruturada com recirculação do efluente, submetido à aeração intermitente, na remoção de carbono e nitrogênio de um efluente sintético**. 2011. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 186, p. 24-41, 2017.

MOUSAZADEH, M.; NAGHDALI, Z.; AL-QODAH, Z.; ALIZADEH, S. M.; NIARAGH, E. K.; MALEKMOHAMMADI, S.; NIDHEESH, P. V.; ROBERTS, E. P. L.; SILLANPÄÄ, M.; EMANJOMEH, M. M. Asystematic diagnosis of state of the art in the use of electrocoagulation as a sustainable technology for pollutant treatment: na update review. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 47, p. 101353, 2021.

MUKHOPADHYAY, A.; DUTTAGUPTA, S.; MUKHERJEE, A. Emerging organic contaminants in global Community drinking water sources and supply: A review of occurrence, processes and remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107560, 2022.

MUSA, K. A. K.; ERIKSSON, L. A. Theoretical Study of Ibuprofen Phototoxicity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 46, p. 13345-13352, 2007.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes-current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

NAJE, A. S.; CHELLIAPAN, S.; ZAKARIA, Z.; AJEEL, M. A.; ALABA, P. A. A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. **Reviews in Chemical Engineering**, [s.l.], v. 33, n. 3, p. 263-292, 2017.

NANNOU, C. I.; BOTI, V. I.; ALBANIS, T. A. A modified QuEChERS approach for the analysis of pharmaceuticals in sediments by LC-Orbitrap HRMS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, p. 1383-1396, 2019.

NARIYAN, E.; SILANPÄÄ, M.; WOLKERSDORFER, C. Uranium removal from Pyhäsalmi/Finand mine water by batch electrocoagulation and optimization with the response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 386-397, 2018.

NASCIMENTO, R. F. ABDALA NETO, E. F.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; BARROS, A. L.; BARROS, F. C. F. **Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; BARBOSA, P. G. A.; SILVA, V. P. A. **Cromatografia gasosa: Aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

NASSRI, I.; RIFI, S. K.; SAYERH, F.; SOUABI, S. Occurrence, pollution sources, and mitigation prospects of Antibiotics, anti-inflammatories, and endocrine disruptors in the aquatic environment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 100878, 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION - NCBI. PubChem Database. Acetaminophen. Disponível em: CID=1983, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1983>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION - NCBI. PubChem Database. Ibuprofen. Disponível em: CID=3672, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION - NCBI PubChem Database. Trimethoprim. Disponível em: CID=5578, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5578>. Acesso em: 16 de novembro de 2023.

NEELGUND, G. M.; OKI, A. ZnO conjugated graphene: An efficient sunlight driven photocatalyst for degradation of organic dyes. **Materials Research Bulletin**, v. 129, p. 110911, 2020.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.

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

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

NIDHEESH, P. V.; SINGH, T. S. A. Arsenic removal by electrocoagulation process: Recent trends and removal mechanism. **Chemosphere**, v. 181, p. 418-432, 2017.

NGQWALA, N. P.; MUCHESA, P. Occurrence of pharmaceuticals in aquatic environments: A review and potential impacts in South Africa. **South African Journal of Science**, v. 116, n. 7-8, 2020.

NGUYEN, Q. H.; WATARI, T.; YAMAGUCHI, T.; KAWAMURA, Y.; SUEMATSU, H.; WIFF, J. P.; NIIHARA, K.; NAKAYAMA, T. Comparison between nanosecond pulse and direct current electrocoagulation for textile wastewater treatment, **Journal of Water and Environment Technology**, v. 18, n. 3, p. 147-156, 2020.

NOGUEIRA, A. F.; PINTO, G.; CORREIA, B.; NUNES, B. Embryonic development, locomotor behavior, biochemical, and epigenetic effects of the pharmaceutical drugs paracetamol and ciprofloxacin in larvae and embryos of *Danio rerio* when exposed to environmental realistic levels of both drugs. **Environmental Toxicology**, v. 34, n. 11, p. 1177-1190, 2019.

OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 99, p. 1-30, 2015.

OLIVEIRA, F. F.; MOURA, K. O.; COSTA, L. S.; VIDAL, C. B.; LOIOLA, A. R.; NASCIMENTO, R. F. Reactive adsorption of parabens on synthesized micro- and mesoporous silica from coal fly ash: pH effect on the modification process. **ACS Omega**, [s. l.], v. 5, p. 3346-3357, 2020.

OLIVEIRA, J. T.; SOUSA, M. C.; MARTINS, I. A.; SENA, L. M. G.; NOGUEIRA, T. R.; VIDAL, C. B.; ABDALA NETO, E. F.; ROMERO, F. B.; CAMPOS, O. S.; NASCIMENTO, R. F. Electrocoagulation/oxidation/flotation by direct pulsed current applied to the removal of antibiotics from Brazilian WWTP effluents. **Electrochimica Acta**, v. 388, p. 138499, 2021.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany, 2002.

OSHITA, D.; JARDIM, I. C. S. F. Comparação de métodos por cromatografia líquida na determinação de multirresíduos de agrotóxicos em morangos. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 10, p. 1273-1281, 2015.

ÖSTMAN, M.; FICK, J.; TYSKLIND, M. Detailed mass flows and removal efficiencies for biocides and antibiotics in Swedish sewage treatment plants. **Science of The Total Environment**, v. 640-641, p. 327-336, 2018.

OZAKI, N.; TANAKA, T.; KINDAICHI, T.; OHASHI, A. Photodegradation of fragrance materials and triclosan in water: direct photolysis and photosensitized degradation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101766, 2021.

PADMAJA, K.; CHERUKURI, J.; REDDY, M. A. A comparative study of the efficiency of chemical coagulation and electrocoagulation methods in the treatment of pharmaceutical effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101153, 2020.

PARIDA, V. K.; SAIDULU, D.; MAJUMDER, A.; SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. K. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105966, 2021.

PANDIS, P. K.; KALOGIROU, C.; KANELLOU, E.; VAITSIS, C.; SAVVIDOU, M. G.; SOURKOUNI, G.; ZORPAS, A. A.; ARGIRUSIS, C. Key points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: a mini review. **ChemEngineering**, v. 6, n. 1, p. 8-30, 2022.

PATEL, N.; KHAN, M. Z. A.; SHAHANE, S.; RAI, D.; CHAUHAN, D.; KANT, C.; CHAUDHARY, V. K. Emerging pollutants in aquatic Environment: source, effect, and challenges in biomonitoring and bioremediation – A review. **Pollution**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 99-113, 2020.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN JR, C. U.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 6, p. 3510-3673, 2019.

PEAKE, B. M.; BRAUND, R.; TONH, A. Y. C.; TREMBLAY, L. A. Impact of pharmaceutical on the environment. **Pharmaceutical in the Environment, Woodhead Publishing**, p. 109-152, 2016.

PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; ÁLVAREZ-CONDE, J.; BEDIA, J.; GARCÍA-FRUTOS, E.; BELVER, C. Azaindole grafted titanium dioxide for the photodegradation of pharmaceuticals under solar irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 629, part A, p. 593-603, 2023.

PERESTRELO, R.; SILVA, P.; PORTO-FIGUEIRA, P.; PEREIRA, J. A. M.; SILVA, C.; MEDINA, S.; CÂMARA, J. S. QuEChERS - Fundamentals, relevant improvements, applications and future trends. **Analytica Chimica Acta**, v. 1070, p. 1-28, 2019.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: CEBELCOR, 1974.

PRAVEENA, S. M.; RASHID, M. Z. M.; NASIR, F. A. M.; YEE, W. S.; ARIS, A. Z. Occurrence and potential human health risk of pharmaceutical residues in drink water from Putrajaya (Malaysia). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, p. 549-556, 2019.

PULICHARLA, R.; PROULX, F.; BEHMEL, S.; SÉRODES, J.; RODRIGUEZ, M. J. Occurrence and seasonality of raw and drinking water contaminants of emerging interest in five water facilities. **Science of The Total Environment**, v. 751, p. 141748, 2021.

QUE, N. H.; KAWAMURA, Y.; WATARI, T.; TAKIMOTO, Y.; YAMAGUCHI, T.; SUEMATSU, H.; NIIHARA, K.; WIFF, J. P.; NAKAYAMA, T. Nanosecond pulse used to enhance the electrocoagulation of municipal wastewater treatment with low specific energy consumption. **Environmental Technology**, v. 42, n. 14, p. 2154-2162, 2021.

RAHMAN, M. M.; EL-ATY, A. M. A.; KIM, S.; SHIN, S. C.; SHIN, H.; SHIM, J. Quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe sample preparation approach for pesticide residue

analysis using traditional detectors in chromatography: A review. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 1, p. 203-212, 2017.

RAO, Y.; XUE, D.; FENG, J.; LI, Y. Degradation of ibuprofen by synergistic UV/Fe(III)/Oxone process. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 65-75, 2016.

RASHEED, T.; BILAL, M.; NABEEL, F.; ADEEL, M.; IQBAL, H. M. N. Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, [s.l.], v. 122, p. 52-66, 2019.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. Electrodeionization theory, mechanism and environmental applications. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1209-1227, 2020.

RATPUKDI, T.; SIRIPATTANAKUL, S.; KHAN, E. Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone–VUV in comparison with ozone, VUV, ozone–UV, and UV: Effects of pH and ozone dose. **Water Research**, v. 44, n. 11, p. 3531-3543, 2010.

REN, M.; SONG, Y.; XIAO, S.; ZENG, P.; PENG, J. Treatment of berberine hydrochloride wastewater by using pulse electro-coagulation process with Fe electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1-3, p. 84-90, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, 2014.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, p. 3098-428, 2018.

ROGOWSKA, J.; CIESZYNSKA-SEMENOWICZ, M.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Micropollutants in treated wastewater. **Ambio**, v. 49, p. 487-503, 2020.

ROVERI, V.; GUIMARÃES, L. L.; TOMA, W.; CORREIA, A. T. Occurrence and ecological risk assessment of pharmaceuticals and cocaine in the urban drainage channels of Santos beaches (São Paulo, Brazil): a neglected, but sensitive issue. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 65595 – 65609, 2021.

SAEED, O. F.; HAMEED, K. W.; ABBAR, A. H. Treatment of vegetable oil refinery wastewater by sequential electrocoagulation-electrooxidation process. **Journal of Environmental Management**, v. 342, p. 118362, 2023.

SAHA, S. K.; DUTTA, A.; GHOSH, P.; SUKUL, D.; BANERJEE, P. Adsorption and corrosion inhibition effect of Schiff base molecules on the mild steel surface in 1 M HCl medium: a combined experimental and theoretical approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 17, p. 5679-5690, 2015.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P. K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 2397-2413, 2014.

SALMAN, R. H.; ABBAR, A.H. Optimization of a combined electrocoagulation-electro-oxidation process for the treatment of Al-Basra Majnoon Oil field wastewater: adopting a new strategy. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 183, p. 109227, 2023.

SANTANA-MAYOR, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, R.; HERRERA-HERRERA, A. V.; SOCAS-RODRÍGUEZ, B.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A. Updated overview of QuEChERS applications in food, environmental and biological analysis (2020–2023). **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 169, p. 117275, 2023.

SAPOZHNIKOVA, Y. High-throughput analytical method for 265 pesticides and environmental contaminants in meats and poultry by fast low pressure gas chromatography and ultrahigh-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1572, p. 203-211, 2018.

SASSON, M. B.; CALMANO, W.; ADIN, A. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. **Journal of Hazardous Material**, [s. l.], v. 171, p. 704-709, 2009.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is na Emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, 2014.

SCARIA, J.; NIDHEESH, P. V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 36, p. 100830, 2022.

SCHWARTZ, H.; MARUSHKA, L.; CHAN, H. M.; BATAL, M.; SADIK, T.; ING, A.; FEDIUK, K.; TIKHONOV, C. Pharmaceuticals in source waters of 95 First Nations in Canada. **Canadian Journal of Public Health**, v. 112, p. 133-153, 2021.

SENA, S.; PRAJAPATI, A. K.; BANNATWALA, A.; PAL, D. Electrocoagulation treatment of industrial wastewater including textile dyeing effluent – a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 161, p. 21-34, 2019.

SEYED SHAHABADI, S. M.; REYHANI, A. Optimization of operating conditions in ultrafiltration process for produced water treatment via the full factorial design methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 50-61, 2014.

SGROI, M.; SNYDER, S. A.; ROCCARO, P. Comparison of AOPs at pilot scale: energy costs for micro-pollutants oxidation, disinfection by-products formation and pathogens inactivation. **Chemosphere**, v. 273, p. 128527, 2021.

SGROI, M.; ROCCARO, P.; KORSHIN, G. V.; VAGLIASINDI, F. G. A. Monitoring the behavior of emerging contaminants in wastewater-impacted rivers based on the use of fluorescence excitation emission matrixes (EEM). **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 8, p. 4306-4316, 2017.

SHADMEDHR, J.; MIRSOLEIMANI-AZIZI, S. M.; ZEINALI, S.; SETOODEH, P. Electrocoagulation process for propiconazole elimination from wastewater: experimental

design for correlative modeling and Optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 54,9-5420, 2019.

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

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, [s. l.], v.34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SINGH, S.; ANIL, A. G.; NAIK, T. S. S. K.; BASAVARAJU, U.; KHASNABIS, S.; NATH, B.; KUMAR, V.; SUBRAMANIAN, S.; SINGH, J.; RAMAMURTHY, P. C. Mechanism and kinetics of Cr(IV) adsorption on biochar derived from *Citrobacter freundii* under different pyrolysis temperatures. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102723, 2022.

SINGH, S.; KAPOOR, D.; KHASNABIS, S.; SINGH, J.; RAMAMURTHY, P. C. Mechanism and kinetics of adsorption and removal of heavy metals from wastewater using nanomaterials. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 2351-2381, 2021.

SINGH, T.S. A.; RAMESH, S. T. An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using Aluminum sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 52, n. 13-15, p. 2634-2642, 2015.

SHAH, A. H.; RATHER, M. A. Pharmaceutical residues: New Emerging contaminants and their mitigation by nano-photocatalysis. **Advances in Nano Research**, v. 10, n. 4, p. 397-414, 2021.

SHU, H.; CHANG, M. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1-3, p. 96-101, 2005.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. 9. ed., São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SLIMANI, K.; FÉRET, A.; PIROTAIS, Y.; MARIS, P.; ABJEAN, J.; HURTAUD-PESSEL, D. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry multiresidue method for the analysis of quaternary ammonium compounds in cheese and milk products: Development and validation using the total error approach. **Journal of Chromatography A**, v. 1517, p. 86-96, 2017.

SRUTHI, L.; JANANI, B.; SUDHEER KHAN, S. Ibuprofen removal from aqueous solution via light-harvesting photocatalysis by nano-heterojunctions: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 279, p. 119709, 2021.

STYLIANOU, M.; MONTEL, E.; ZISSIMOS, A.; CHRISTOFOROU, I.; DERMENTZIS, K.; AGÁPIOU, A. Removal of toxic metals and anions from acid mine drainage (AMD) by electrocoagulation: The case of North Mathiatis open cast mine. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, p. 100737, 2022.

SYAM BABU, D.; SINGH, T. S. A.; NIDHEESH, P. V.; SURESH KUMAR, M. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process. **Separation Science and Technology**, v. 55, n. 17, p. 3195-3227, 2020.

TAKANO, Y.; HOUK, K. N. Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for aqueous solvation free energies of neutral and ionic organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 70-77, 2005.

TANG, X.; ZHENG, H.; TENG, H.; SUN, Y.; GUO, J.; XIE, W.; YANG, Q.; CHEN, W. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 4, p. 1733-1748, 2016.

TIMM, A.; BOROWSKA, E.; MAJEWSKY, M.; MEREL, S.; ZWIENER, C.; BRÄSE, S.; HORN, H. Photolysis of four  $\beta$ -lactam antibiotics under simulated environmental conditions: Degradation, transformation products and antibacterial activity. **Science of The Total Environment**, v. 651, part 1, p. 1605-1612, 2019.

TOWNSEND, R.; VAN KEULEN, G.; DESBROW, C.; GODFREY, A. R. An investigation of the utility of QuEChERS for extracting acid, base, neutral and amphiphilic species from example environmental and clinical matrices. **Analytical Science Advances**, v. 1, n. 3, p. 152-160, 2020.

UNAL, B. O.; BILICI, Z.; UGUR, N.; ISIK, Z.; HARPUTLU, E.; DIZGE, N.; OCAKOGLU, K. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100897, 2019.

VALVERDE, M. G.; BUENO, M. J. M.; GÓMEZ-RAMOS, M. M.; GARCÍA, M. D. G.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Determination study of contaminants of emerging concern at trace levels in agricultural soil. A pilot study. **Science of The Total Environment**, v. 782, p. 146759, 2021.

VARSHA, M.; KUMAR, P. S.; RATHI, B. S. A review on recent trends in the removal of emerging contaminants from aquatic environment using low-cost adsorbents. **Chemosphere**, v. 287, p. 132270, 2022.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 467-491, 2015.

VEZA, I.; SPRAGGON, M.; FATTAH, I. M. R.; IDRIS, M. Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101213, 2023.

VICENTENO-VERA, A. G.; CAMPOS-HERNANDEZ, T.; RAMIREZ-SILVA, M. T.; GALANO, A.; ROJAS-HERNANDEZ, A. Determination of pKa values of diclofenac and ibuprofen in aqueous solution by capillary zone electrophoresis. **ECS Transactions**, v. 29, n.1, p. 443-448, 2010.

VIDAL, C. B.; BARBOSA, P. G. A.; PESSOA, G. P.; BUARQUE, P. C.; NASCIMENTO, J. G. S.; FARIAS FILHO, A. L.; PAZ, M. S., DOS SANTOS, A. B., CAVALCANTE, R. M.;

NASCIMENTO, R. F. Multiresidue determination of endocrine disruptor compounds in sewage treatment plants (SPE-HPLC-DAD). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 1-13, 2020.

VIDAL, C. B. **Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada**. 2015, 159f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

VIDAL, C. B.; FEITOSA, A. V.; PESSOA, G. P.; RAULINO, G. S. C.; OLIVEIRA, A. G.; SANTOS, A. B.; NASCIMENTO, R. F. Polymeric and sílica sorbents on endocrine disruptors determination. **Desalination and Water Treatment**, [s.l.], v. 54, n. 1, p. 156-165, 2015.

VILLARÍN, M. C.; MEREL, S. Paradigm shifts and current challenges in wastewater management. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122139, 2020.

VILIMANOVIC, D.; ANDALURI, G.; HANNAH, R.; SURI, R.; MACGILLIVRAY, A. R. Occurrence and aquatic toxicity of contaminants of emerging concern (CECs) in tributaries of an urbanized section of the Delaware River Watershed. **AIMS Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 302-319, 2020.

VINAYAGAM, V.; PALANI, K. N.; GANESHA, S.; RAJESH, S.; AKULA, V. V.; AVOODAIAPPAN, R.; KUSHWAHA, O. S.; PUGAZHENDHI, A. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes. **Environmental Research**, v. 240, part 2, p. 117500, 2024.

VISIGALLI, S.; BARBEDIS, M. G.; TUROLLA, A.; CANZIANI, R.; ZRIMEC, M. B.; REINHARDT, R.; FICARA, E. Electrocoagulation–flotation (ECF) for microalgae harvesting – A review. **Separation and Purification Technology**, v. 271, p. 118684, 2021.

XIA, L.; ZHENG, L.; ZHOU, J. L. Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 182, p. 416-425, 2017.

XIAN, Y.; DONG, H.; WU, Y.; GUO, X.; HOU, X.; WANG, B. QuEChERS-based purification method coupled to ultrahigh performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry (UPLC–MS/MS) to determine six quaternary ammonium compounds (QACs) in dairy products. **Food Chemistry**, v. 212, p. 96-103, 2016.

XIANG, Y.; WU, H.; LI, L.; REN, M.; QIE, H.; LIN, A. A review of distribution and risk of pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 213, p. 112044, 2021.

XIE, J.; PAN, Y.; ZHENG, B.; LIU, Y.; LI, H.; WU, Y.; LI, L.; SHAN, Z.; XIN, K.; WANG, N.; ZHANG, B.; LU, X. Assessing the Effect of a Newly Implemented Basic Wastewater Discharge Standard on the Concentrations of Pharmaceutical and Personal Care Products in the Daqing River Basin, China. **Water**, v. 15, n. 6, p. 1151, 2023.

XU, J.; SHEN, X.; WANG, D.; ZHAO, C.; LIU, Z.; POZDNYAKOV, I. P.; WU, F.; XIA, J. Kinetics and mechanisms of pH-dependent direct photolysis of p-arsanilic acid under UV-C light. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 334-341, 2018.

XUE, H.; LI, J.; ZHANG, G.; LI, M.; LIU, B.; KANG, C. Hydroxyl radical dominated ibuprofen degradation by UV/percarbonate process: Response surface methodology optimization, toxicity, and cost evaluation. **Chemosphere**, v. 329, p. 138681, 2023.

YAGHMAEIAN, K.; MOUSSAVI, G.; MASHAYEKH-SALEHI, A.; MOHSENI-BANDPEI, A.; SATORI, M. Oxidation of acetaminophen in the ozonation process catalyzed with modified MgO nanoparticles: Effect of operational variables and cytotoxicity assessment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p.520-528, 2017.

YAMAMOTO, A. L. C.; REBOITA, M. S.; CÔRREA, M. P. Conhecendo as diferentes faces do ozônio. **Terrae Didática**, Campinas, v. 17, p. 1-11, 2021.

YAN, F.; NA, L.; XU, X.; DU, W.; DAI, R. A review of antibiotics in surface water and their removal by advanced electrocoagulation technologies. **Science of The Total Environment**, v. 906, p. 167737, 2024.

YANG, J.; LIU, F.; BU, Y.; WEI, N.; LIU, S.; CHANG, J.; CHEN, X.; ZHANG, W.; ZHOU, R.; ZHANG, C. Cd removal by direct and positive single pulse current electrocoagulation: operating conditions and energy consumption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, p. 101123, 2020.

YANG, S.; SONG, Y.; CHANG, F.; WANG, K. Evaluation of chemistry and key reactor parameters for industrial water treatment applications of the UV/O<sub>3</sub> process. **Environmental Research**, V. 188, P. 109660, 2020.

YASASVE, M.; MANJUSHA, M.; MANOJJ, D.; HARIHANAN, N. M.; PREETHI, P. S.; ASAITHAMBI, P.; KARMEGAM, N.; SARAVANAN, M. Unravelling the emerging carcinogenic contaminants from industrial waste water for prospective remediation by electrocoagulation – A review. **Chemosphere**, v. 307, part 3, p. 136017, 2022.

YASRI, N. G. N.; INGELSSON, M.; NIGHTNGALE, M.; JAGGI, A.; DEJAK, M.; KRYST, K.; OLDENBURG, T. B. P.; ROBERTS, E. P. L. Investigation of electrode passivation during electrocoagulation treatment with aluminum electrodes for high silica content produced water. **Water Science & Technology**, v. 85, n. 3, p. 925-942, 2022.

YI, X.; LIN, C.; ONG, E. J. L.; WANG, M.; ZHOU, Z. Occurrence and distribution of trace levels of antibiotics in surface waters and soils driven by non-point source pollution and anthropogenic pressure. **Chemosphere**, v. 216, p. 213-223, 2019.

YOUNIS, S. A.; KIM, K. Heterogeneous Photocatalysis Scalability for Environmental Remediation: Opportunities and Challenges. **Catalysts**, v. 10, n. 10, 2020.

YU, Y.; ZHONG, Y.; WANG, M.; GUO, Z. Electrochemical behavior of aluminium anode in super-gravity field and its applications in Copper removal from wastewater by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 272, p. 129614, 2021.

WALENG, N. J.; NOMNGONGO, P. N. Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 4, p. 50-66, 2022.

WANG, T.; LIU, T. Pulse electro-coagulation application in treating dibutyl phthalate wastewater. **Water Science & Technology**, v. 76, n. 5, 2017.

WANG, Y.; LI, H.; YI, P.; ZHANG, H. Degradation of clofibric acid by UV, O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> processes: Performance comparison and degradation pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, p. 120771, 2019.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by Advanced oxidation processes: an overview. **Science of The Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.

WIENDL, W. G. **Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários**. ABS: Rio de Janeiro, 1998.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. **Water Research**, v. 46, n. 9, p. 2815-2827, 2012.

WRONSKI, M.; TRAWINSKI, J.; SKIBINSKI, R. Antifungal drugs in the aquatic environment: A review on sources, occurrence, toxicity, health effects, removal strategies and future challenges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, p. 133167, 2024.

ZAIED, B. K.; RASHID, M.; NASRULLAH, M.; ZULLARISAM, A. W.; PANT, D.; SINGH, L. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 726, p. 138095-1381117, 2020.

ZENG, P.; DU, J.; SONG, Y.; LIU, Y.; LIU, R.; ZHANG, P.; XIAO, S. Efficiency comparison for treatment of amantadine pharmaceutical wastewater by Fenton, ultrasonic, and Fenton/ultrasonic processes. **Environmental Earth Science**, v. 73, p. 4979-4987, 2015.

ZHANG, G.; LI, S.; SHUANG, C.; UM, Y.; LI, A.; TAN, L. The effect of incorporating inorganic materials into quaternized polyacrylic Polymer on its mechanical strength and adsorption behaviour for ibuprofen removal. **Scientific Reports**, v. 10, 2020.

ZHANG, H.; BIAN, J.; YANG, C.; HU, Z.; LIU, F.; ZHANG, C. Removal of tetracycline from livestock wastewater by positive single pulse current electrocoagulation: mechanism, toxicity assessment and cost evaluation. **Science of The Total Environment**, v. 810, p. 151955, 2022.

ZHANG, T.; LIU, Y.; ZHONG, S.; ZHANG, L. AOPs-based Remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: efficiency, influencing factors and environmental impacts. **Chemosphere**, v. 246, p. 125726, 2020.

ZHANG, Q.; ZHANG, G.; LIU, D.; ZHANG, X.; FANG, R.; WANG, L.; CHEN, Y.; LIN, L.; WU, H.; LI, S. A dataset of distribution of antibiotic occurrence in solid environmental matrices in China. **Scientific Data**, v. 9, n. 276, 2022.

ZHAO, Q.; MAO, Q.; ZHOU, Y.; WIE, J.; LIU, X.; YANG, J.; LUO, L.; ZHANG, J.; CHEN, H.; CHEN, H.; TANG, L. Metal-free carbon materials-catalyzed sulfate radical-based Advanced oxidation processes: a review on heterogeneous catalysts and applications. **Chemosphere**, v. 189, p. 224-238, 2017.

ZHENG, T. Treatment of oilfield produced water with electrocoagulation: improving the process performance by using pulse current. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v. 7, n. 3, p. 378-386, 2017