

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Escola de Engenharia de São Carlos

Remoção de fármaco doxiciclina de  
água residuária sintética por meio do  
processo de eletrocoagulação

Alexander de Souza Aragão  
Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo José da Silva

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO

ALEXANDER DE SOUZA ARAGÃO

**REMOÇÃO DE FÁRMACO DOXICICLINA  
DE ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA POR MEIO DO PROCESSO DE  
ELETROCOAGULAÇÃO**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023



ALEXANDER DE SOUZA ARAGÃO

**Remoção de fármaco doxiciclina  
de água residuária sintética por meio do processo de  
eletrocoagulação**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia  
de São Carlos como requisito para obtenção do  
título de Mestre em Ciências: Engenharia  
Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo José da Silva.

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

A659r Aragão, Alexander de Souza  
Remoção de fármaco doxiciclina de água residuária sintética por meio do processo de eletrocoagulação / Alexander de Souza Aragão; orientador Ariovaldo José da Silva. São Carlos, 2023.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Tratamento eletroquímico. 2. Tratamento terciário. 3. Contaminantes emergentes. 4. Eletrocoagulação. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **ALEXANDER DE SOUZA ARAGÃO**.

Título da dissertação: "Remoção de fármaco doxiciclina de água residuária sintética por meio do processo de eletrocoagulação".

Data da defesa: 31/03/2023.

### Comissão Julgadora

### Resultado

Prof. Dr. **Ariovaldo Jose da Silva (Orientador)**  
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

**Aprovado**

Prof. Dr. **Ricardo Nagamine Constanzi**  
(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR)

**Aprovado**

Prof. Dr. **Rogers Ribeiro**  
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/FZEA-USP)

**Aprovado**

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**



## **AGRADECIMENTOS**

Por mais imprevisíveis que sejam os caminhos que trilhamos, é sempre importante lembrar que nunca estamos sós. Portanto, agradeço muito a todos que me apoiaram e que estiveram ao meu lado desde o primeiro dia dessa jornada.

Agradeço principalmente aos meus pais, Alberto e Alexandra, e aos meus avós de coração, Almir e Nen, que nunca pouparam esforços ao me incentivar a perseguir meus sonhos.

Agradeço a Rita, minha namorada, que sempre me apoiou em todos os momentos, estando próxima ou distante, e não me deixou desistir mesmo nos momentos mais difíceis.

Obrigados aos amigos que me apoiaram e torceram mesmo em Aracaju, enquanto a distância física nos separava.

Obrigado aos professores da UFS que me incentivaram e me inspiraram, Daniel, Luciana e Denise, sem vocês, eu não seria a mesma pessoa de hoje.

Obrigado ao meu orientador, professor Ari, por todo o apoio, paciência, confiança e (mais!) paciência. Obrigado também ao Dr. Adilson Sartoratto, do CPQBA – Divisão de Química Orgânica e Farmacêutica, pelo apoio na execução das análises e pelas sugestões dadas. E muito obrigado aos professores Ricardo e Rogers, participantes da banca examinadora, que contribuíram de maneira sem igual para este exemplar final.

Agradeço também a todos os professores, funcionários – especialmente a Sá! – e colegas pesquisadores do SHS e do LPB pelos ensinamentos e compreensão, e, principalmente, por nunca desistirem de defender a ciência mesmo ao longo dos períodos desafiadores que enfrentamos.

Obrigado ao CNPq e à CAPES pela bolsa de estudos e pelo financiamento dos laboratórios e dos projetos. O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.



## RESUMO

ARAGÃO, A. S. **Remoção de fármaco doxiciclina de água residuária sintética por meio do processo de eletrocoagulação.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

O desenvolvimento da indústria farmacêutica e o uso indiscriminado de produtos farmacêuticos têm chamado a atenção de órgãos reguladores e agências ambientais para evitar a proliferação de microrganismos resistentes a antibióticos nos corpos hídricos. A doxiciclina (DOX), assim como outros produtos farmacêuticos, é um antibiótico de amplo espectro da classe das tetraciclinas, utilizado de forma terapêutica no tratamento de infecções bacterianas. Contudo, a remoção desse composto em soluções convencionais de tratamento pode não ser satisfatória, exigindo-se alternativas mais eficientes. O tratamento por eletrocoagulação é uma dessas alternativas, apresentando aplicações promissoras no tratamento de fármacos e de outros contaminantes emergentes de maneira relativamente simples, utilizando compostos coagulantes formados em reações de hidrólise durante a operação do reator. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi de estabelecer parâmetros operacionais para a remoção de DOX de água residuária sintética por meio do processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, comparando sua eficiência de remoção em cinco diferentes condições de corrente elétrica, tensão e tempo de tratamento. Além disso, buscou-se comparar e avaliar a influência do processo de eletrocoagulação sobre os parâmetros condutividade, DQO, pH e temperatura em cada uma das condições estudadas. Os resultados indicaram concentração de DOX no efluente após o tratamento abaixo do limite de detecção do método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), e eficiência de remoção acima de 90% em todas as condições analisadas, além de remoção média de DQO de 71,4% em relação à condição inicial. Os valores de pH medidos variaram de 9,05 a 9,20, enquanto a condutividade e o aumento de temperatura variaram de 814  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 849  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$  e de 11% a 52%, respectivamente, nas condições analisadas. A análise estatística dos resultados de cada condição indicou pouca variação entre estes, assim como correlação estatisticamente significativa entre os parâmetros corrente elétrica e variação de temperatura (0,75) e entre os parâmetros pH e tempo de tratamento (0,55). Dessa maneira, considerando o critério econômico, adotou-se como condição ideal a corrente aplicada de 0,5 A e o tempo de tratamento de 20 min. Nesta condição, o consumo de energia elétrica foi de  $2,67 \times 10^{-3}$  kWh.m<sup>-3</sup>, enquanto o consumo estimado da massa do eletrodo foi de 55,92 g.m<sup>-3</sup>. Com isso, o custo operacional estimado do tratamento foi de R\$ 2,13 m<sup>-3</sup>, indicando o potencial do processo de eletrocoagulação no tratamento de água residuária contendo o fármaco doxiciclina de maneira eficaz e com baixo custo.

**Palavras-chave:** Tratamento eletroquímico. Tratamento terciário. Contaminantes emergentes. Eletrocoagulação.



## ABSTRACT

ARAGÃO, A. S. **Removal of doxycycline pharmaceutical compound from synthetic wastewater using electrocoagulation process.** Dissertation (Master's) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2023.

The development of the pharmaceutical industry and the indiscriminate use of pharmaceutical products have drawn the attention of regulatory bodies and environmental agencies to avoid the proliferation of antibiotic-resistant microorganisms in water bodies. Doxycycline (DOX), as other pharmaceutical products, is a broad-spectrum antibiotic of the tetracycline class, used therapeutically in the treatment of bacterial infections. However, the removal of this compound in conventional treatment solutions may not be satisfactory, requiring more efficient alternatives. Electrocoagulation wastewater treatment is one such alternative, showing promising applications in the treatment of pharmaceuticals and other emerging contaminants in a relatively simple manner, using coagulating compounds formed through hydrolysis reactions during reactor operation. In this context, the objective of this work was to establish operational parameters for the removal of DOX from synthetic wastewater using aluminum electrode electrocoagulation, comparing its removal efficiency under five different electric current, voltage and treatment time conditions. Additionally, the influence of the electrocoagulation process on conductivity, COD, pH, and temperature parameters under each of the studied conditions was compared and evaluated. The results indicated that DOX concentration in the effluent after treatment was below the detection limit of the high-performance liquid chromatography (HPLC) method, and that removal efficiency was above 90% under all analyzed conditions, as well as an average COD removal of 71.4% compared to the initial condition. The measured pH values ranged from 9.05 to 9.20, while conductivity and temperature increase varied from 814  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$  to 849  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$  and 11% to 52%, respectively, under the analyzed conditions. Statistical analysis of each condition's results indicated little variation between them, as well as statistically significant correlation between electric current and temperature increase (0.75) and between pH and treatment time (0.55). Thus, considering the economic criteria, the applied current of 0.5 A and the treatment time of 20 minutes was adopted as the ideal condition. In this condition, electrical energy consumption was  $2.67 \times 10^{-3}$  kWh.m<sup>-3</sup>, while estimated electrode mass consumption was 55.92 g.m<sup>-3</sup>. Thus, the estimated operational cost of the treatment was R\$ 2.13 m<sup>-3</sup>, indicating the potential of the electrocoagulation process for effectively and affordably treating wastewater containing the doxycycline pharmaceutical compound.

**Keywords:** Electrochemical treatment. Tertiary treatment. Emerging contaminants. Electrocoagulation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de uma célula de eletrocoagulação. ....	25
Figura 2 – Diferentes arranjos de eletrodos. ....	28
Figura 3 – Representação do sistema de eletrocoagulação proposto: a) fonte de corrente contínua; b) reator em acrílico c) eletrodos em alumínio; d) agitador magnético. ....	31
Figura 4 – Fotografia da montagem do reator de eletrocoagulação experimental. ....	32
Figura 5 – Estrutura molecular do hidrato de doxiciclina. ....	33
Figura 6 – pH em cada condição analisada. ....	40
Figura 7 – Condutividade em cada condição analisada. ....	41
Figura 8 – DQO Média em cada condição analisada. ....	42
Figura 9 – Variação de temperatura média em cada condição analisada. ....	43
Figura 10 – Matriz de correlação e gráficos de dispersão das variáveis estudadas. ....	44
Figura 11 – Gráfico de componentes principais e condições experimentais. ....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do efluente sintético. ....	33
Tabela 2 – Parâmetros operacionais estudados e seus níveis.....	34
Tabela 3 – Condições do planejamento fatorial.....	35
Tabela 4 – Corrente, tensão, tempo de tratamento, carga elétrica, pH médio e condutividade média agrupados por condição analisada. ....	38
Tabela 5 – DQO e Variação de Temperatura, agrupados por condição analisada.....	38
Tabela 6 – Concentração de doxiciclina na amostra bruta e em cada ensaio realizado.....	39
Tabela 7 – Autovalores, proporção da variância e proporção da variância acumulada para cada componente principal.....	45
Tabela 8 – Pesos fatoriais para cada componente principal.....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Ampere
Al(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de alumínio
ANOVA	Análise de Variância
APE	Alquilfenol e etoxilato de alquilfenol
C	Coulomb
CPQBA-Unicamp	Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Biológicas, Químicas e Agrícolas da Universidade de Campinas
CIE	Contaminante de Interesse Emergente
cm	Centímetro
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DOX	Doxiciclina
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
Fe	Ferro metálico
Fe(II)	Íon ferroso
Fe(III)	Íon férrico
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
kWh	Quilowatt-hora
L	Litro
LPB	Laboratório de Processos Biológicos
m	Metro
mg	Miligrama

min	Minuto
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxila
PBDE	Éter difenílico polibromado
PCA	Análise de componentes principais
pH	Potencial hidrogeniônico
PPCP	Fármaco e produto de cuidados pessoais
R\$	Real
RPM	Rotações Por Minuto
SH	Esteróide e hormônio
TFA	Ácido Trifluoroacético
UASB	Reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo
V	Volt

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1	Objetivo geral.....	21
2.2	Objetivos específicos.....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1	Ocorrência de fármacos em águas residuárias .....	22
3.2	Tratamento de efluentes contendo doxiciclina.....	23
3.3	Tratamento de efluentes por eletrocoagulação .....	24
3.3.1	Princípios da eletrocoagulação .....	24
3.3.2	Fatores que influenciam na eficiência da eletrocoagulação .....	26
3.3.3	Aplicações da eletrocoagulação no tratamento de efluentes.....	29
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
4.1	Reator de eletrocoagulação.....	31
4.2	Água residuária sintética .....	32
4.3	Planejamento experimental .....	34
4.4	Procedimento experimental.....	35
4.5	Análise das amostras .....	36
4.6	Análise estatística dos resultados .....	37
4.7	Equações de análise de custo operacional .....	37
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>38</b>
5.1	Análises laboratoriais.....	38
5.2	Análise de variância e teste de comparações múltiplas.....	39
5.3	Análise de componentes principais .....	43
5.4	Análise de custo operacional do sistema experimental .....	47
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>49</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>50</b>
	<b>APÊNDICE A – ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS</b> .....	<b>55</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A doxiciclina (DOX), antibiótico da classe das tetraciclinas, é fruto do desenvolvimento da indústria farmacêutica a partir do século XX, responsável por produzir medicamentos hoje corriqueiros e colaborar com a melhoria da qualidade de vida e longevidade humana em todo o mundo. A ampla aceitação do uso da DOX e de outros fármacos como antibióticos, analgésicos e hormônios levou à disseminação desses produtos mundialmente, constituindo um mercado que movimenta cerca de 400 bilhões de dólares anualmente (GRANDVIEW RESEARCH, 2020).

Contudo, o uso indiscriminado de fármacos tem se destacado na literatura científica há cerca de 20 anos, chamando a atenção de órgãos reguladores e agências ambientais mundialmente (KÜMMERER, 2009; ZAIED et al., 2020). Uma das maiores preocupações está no impacto do lançamento desses compostos nos corpos hídricos sem controle ou tratamento, levantando questões sobre suas consequências para ecossistemas aquáticos, terrestres e comunidades humanas que dependem desses recursos. Essa preocupação é ainda intensificada visto que as tecnologias de tratamento empregadas em estações de tratamento de água (ETAs) e de esgoto (ETEs) não são projetadas para remover essa classe de contaminantes, denominados contaminantes de interesse emergente (CIEs), ou apenas contaminantes emergentes (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010).

Entre os fármacos de uso extensivo na sociedade e amplamente produzidos pela indústria farmacêutica, os antibióticos, entre os quais está inserida a DOX, são medicamentos conhecidos pela eficácia do tratamento, mas que apresentam consequências pelo uso indiscriminado. Além de estar associada à seleção e ao desenvolvimento de bactérias resistentes à ação de antibióticos (“superbactérias”), estudos têm indicado que o lançamento de antibióticos em ecossistemas aquáticos pode ser prejudicial ao seu desenvolvimento e ao seu equilíbrio. Esse lançamento indevido, em sua maior parte, advém de fontes poluidoras como indústrias farmacêuticas e hospitais (DAUGHTON; TERNES, 1999; HERNANDO et al., 2006).

Nesse contexto, a eletrocoagulação é uma tecnologia que tem sido recentemente explorada na literatura como alternativa para o tratamento de compostos de difícil remoção em efluentes. Essa tecnologia tem demonstrado capacidade de tratar diferentes tipos de efluentes, possibilitando a remoção de contaminantes emergentes sem a adição de compostos químicos possivelmente tóxicos ao efluente. Desse modo, é possível reduzir riscos ambientais inerentes à operação das ETEs, ainda que seja considerado um processo conceitualmente simples (ELAZZOUI et al., 2017; HAKIZIMANA et al., 2017; SYMONDS et al., 2015).

Assim, este trabalho propõe a utilização da tecnologia de eletrocoagulação como solução para a remoção de fármacos dos efluentes tratados em ETEs convencionais, avaliando sua capacidade de tratamento de água residuária sintética que simula esgoto sanitário contendo o fármaco doxiciclina.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a viabilidade do processo de tratamento por eletrocoagulação na remoção de doxiciclina de água residuária sintética simulando esgoto sanitário.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Estabelecer parâmetros operacionais para a remoção de doxiciclina de água residuária sintética por meio do processo de eletrocoagulação;
- b) determinar e comparar a remoção de doxiciclina de água residuária sintética por eletrocoagulação em diferentes condições de corrente elétrica, tensão e tempo de tratamento;
- c) comparar e avaliar a influência do processo de eletrocoagulação sobre os parâmetros condutividade, DQO, pH e temperatura em diferentes condições;
- d) avaliar o custo de energia elétrica e o custo do consumo do eletrodo no processo de eletrocoagulação.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Ocorrência de fármacos em águas residuárias

Os contaminantes de interesse emergente (CIEs) são uma classe de contaminantes que se destacam por se caracterizarem como moléculas complexas com efeitos biologicamente ativos que possuem potencial persistência em ecossistemas aquáticos, influenciando o metabolismo dos seres vivos e as características físicas, químicas e biológicas do meio – muito embora seus mecanismos e impactos não sejam completamente conhecidos (KÜMMERER, 2009; YANG et al., 2017). De acordo com a *US Environmental Protection Agency* (2009), os CIEs podem ser divididos em seis categorias:

- a) Fármacos e produtos de cuidados pessoais, em inglês, *Pharmaceuticals and personal care products* (PPCPs);
- b) Esteroides e hormônios, em inglês, *Steroids and hormones* (SHs);
- c) Alquilfenóis e etoxilatos de alquilfenóis, em inglês, *Alkylphenols and alkylphenol ethoxylates* (APEs),
- d) Bisfenol A, em inglês, *Bisphenol A* (BPA),
- e) Éteres difenílicos polibromados, em inglês, *Polybrominated diphenyl ethers* (PBDEs),
- f) Pesticidas.

Com o desenvolvimento da indústria farmacêutica contemporânea, novos compostos têm sido desenvolvidos, passando a integrar o tratamento médico de humanos e de animais. Estes fármacos incluem compostos como antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e betabloqueadores, que têm efeitos diversos sobre o organismo (KÜMMERER, 2009; RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Após seu uso farmacológico, podem alcançar o meio ambiente, via águas residuárias e corpos hídricos. Esses compostos podem ainda ter origens variadas, que influenciam na magnitude e no nível de degradação de seus princípios biologicamente ativos. As principais fontes poluidoras incluem hospitais, indústrias farmacêuticas, residências e aterros – especialmente esta última, que raramente possui coleta de efluentes (HERNANDO et al., 2006; KÜMMERER, 2009; US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009).

Apesar de as fontes poluidoras serem conhecidas, os tratamentos de esgoto convencionalmente utilizados, em geral, não são projetados para remover fármacos. Além disso, as legislações ou as regulamentações ambientais em diversos países não determinam limites aceitáveis para estes compostos (KÜMMERER, 2009; ZAIED et al., 2020). Análises

realizadas em ETEs indicam que a remoção de determinados fármacos pode acontecer em diferentes magnitudes, porém, frequentemente são incidentais aos processos de tratamento (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010). De modo geral, a presença dessas substâncias nas águas residuárias pode levar à formação de produtos tóxicos durante o processo de tratamento - como produtos clorados após tratamento por cloração ou lodo contaminado após tratamento por lodos ativados (KÜMMERER, 2009; SUN; LIU; HU, 2017; YANG et al., 2017).

Nesse contexto dos CIEs, os antibióticos à base de tetraciclina compõem uma classe dos fármacos utilizados mundialmente que são insatisfatoriamente removidos em tratamentos biológicos de esgoto, exigindo outras alternativas de tratamento para sua degradação (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010; ZAIDI et al., 2019). A doxiciclina - forma semissintética de tetraciclina - é um dos integrantes dessa classe de antibióticos, consistindo em um medicamento de amplo espectro de ação. Esse medicamento é utilizado no tratamento de bactérias gram-positivas, gram-negativas, espiroquetas e outros microrganismos patogênicos. Contudo, embora tenha efeito farmacológico comprovado, a ingestão e o contato indevido podem estar associados a efeitos gastrointestinais prejudiciais e a reações alérgicas, além de contribuir para o desenvolvimento de bactérias resistentes à sua ação (ANVISA, 2021; EMS, 2021).

### **3.2 Tratamento de efluentes contendo doxiciclina**

Nos Estados Unidos, a doxiciclina foi encontrada em 67% das amostras coletadas em estações de tratamento de água e de esgoto que empregam diferentes tecnologias (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2009). Assim como outros CIEs, a doxiciclina e as tetraciclina despontam como fontes de preocupação em relação ao tratamento, visto que soluções convencionais focam quase exclusivamente na remoção de matéria orgânica – medida como DQO ou DBO –, de nutrientes e de microrganismos (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2006), enquanto a eficiência de remoção de doxiciclina no tratamento convencional de efluentes é menor que 50%, conforme observado em ETEs nos Estados Unidos (GAO et al., 2012).

Assim, ainda que as etapas convencionais de tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário de águas residuárias apresentem boa eficiência na remoção de sólidos e de matéria orgânica, a etapa do tratamento terciário surge como solução, principalmente quando considerada a necessidade de reuso do efluente. Tradicionalmente, essa etapa, caso implementada na ETE, busca remover principalmente nutrientes e microrganismos – sem

necessariamente apresentar eficiência na remoção de CIEs, entre eles, as tetraciclinas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; VON SPERLING; CHERNICHARO, 2006).

Como contraponto, a eficiência de remoção de doxiciclina e de tetraciclinas ainda não possui grande quantidade de estudos largamente difundidos na literatura acadêmica, mas algumas tecnologias têm se destacado como alternativas para remoção desses e outros CIEs das águas residuárias (RIVERA-UTRILLA et al., 2013; YANG et al., 2017; ZAGKLIS; BAMPOS, 2022):

- a) Cloração;
- b) adsorção;
- c) ozonização;
- d) filtração por membrana (osmose reversa e nanofiltração);
- e) processos oxidativos avançados.

Entre os processos citados, observam-se variações no custo de implantação e de operação, na eficiência de remoção e nos impactos ambientais, com a cloração se destacando devido ao amplo conhecimento acerca da técnica, à eficiência e ao baixo custo. Contudo, estudos têm indicado riscos em relação à formação de produtos clorados, potencialmente danosos aos ecossistemas (YANG et al., 2017; ZAGKLIS; BAMPOS, 2022). Ainda são necessários estudos mais aprofundados nesta temática, porém, como alternativa às técnicas anteriormente citadas, processos que envolvem a eletrocoagulação têm sido investigados para o tratamento de doxiciclina presente nas águas residuárias (BARAN et al., 2018; ZAIDI et al., 2019).

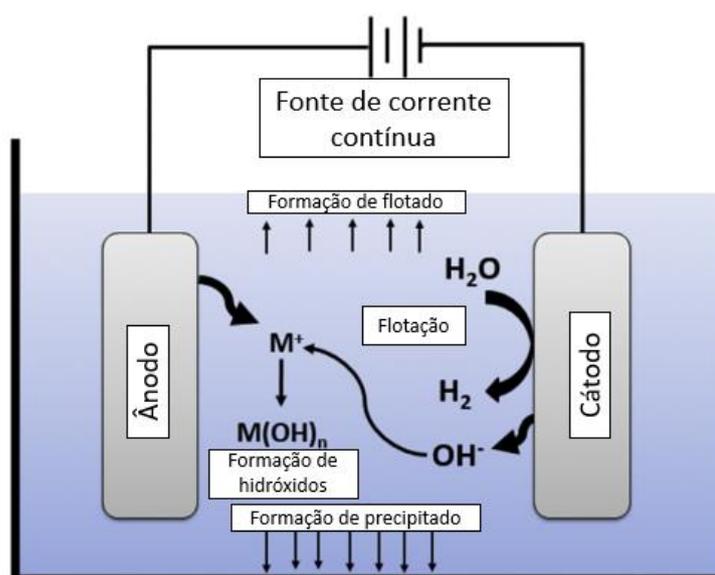
### **3.3 Tratamento de efluentes por eletrocoagulação**

#### **3.3.1 Princípios da eletrocoagulação**

Eletrocoagulação é uma tecnologia de tratamento de água de abastecimento e de água residuária que combina eletroquímica com os processos físico-químicos de coagulação e de floculação, comuns em ETAs. De acordo com Libânio (2010), coagulação consiste na desestabilização química de partículas coloidais em suspensão, observadas tanto em água de abastecimento como em água residuária, sendo usualmente responsáveis por interferir na cor e na turbidez da fase líquida. Essas partículas são geralmente carregadas negativamente e permanecem em suspensão como resultado de forças de van der Waals repulsivas que, por consequência, impedem sua aglutinação e sua sedimentação (MOUSSA et al., 2017).

Em ETAs e ETEs tradicionais, a superfície das partículas carregadas negativamente pode ser neutralizada adicionando coagulantes químicos ao líquido. Essas partículas são então agregadas na fase de floculação para remoção posterior (LIBÂNIO, 2010). Em uma célula de eletrocoagulação, nenhum coagulante químico é adicionado; em vez disso, a corrente elétrica aplicada leva à formação, entre outros produtos, de compostos coagulantes durante a operação (KRAFT, 2008). Essa célula consiste usualmente em um reator onde uma fonte de corrente contínua é conectada a eletrodos metálicos imersos no meio líquido a ser tratado. Um exemplo de arranjo experimental da célula de eletrocoagulação é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Representação de uma célula de eletrocoagulação.



Fonte: adaptado de Moussa et al. (2017).

Quando a corrente é aplicada, o elemento metálico do ânodo – por exemplo, alumínio ou ferro – é oxidado e o cátion metálico correspondente é produzido. No cátodo, a água passa pelo processo de hidrólise e são produzidos gás hidrogênio ( $H_2$ ) e íons hidroxila ( $OH^-$ ). Estes íons reagem com os cátions metálicos para produzir hidróxidos metálicos, que agem como compostos coagulantes durante o processo de tratamento (MOUEDHEN et al., 2008). Em certos casos, quando o potencial anódico é suficientemente grande, a molécula de água pode ser oxidada, levando à formação de gás oxigênio ( $O_2$ ) e de cátion hidrônio ( $H_3O^+$ ) (HAKIZIMANA et al., 2017).

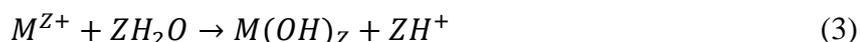
As formas simplificadas das reações anódicas e catódicas são descritas nas Equações 1 e 2, respectivamente. A taxa de consumo do ânodo é explicada pela Lei de Faraday, que determina que a aplicação de maior corrente elétrica ao sistema leva ao consumo mais rápido do ânodo. Entretanto, é importante destacar que resultados experimentais têm mostrado que a

perda de massa do ânodo é maior do que a esperada pela Lei de Faraday quando a oxidação química e a oxidação eletroquímica do ânodo ocorrem simultaneamente (GATSIOS; HAHLADAKIS; GIDARAKOS, 2015; KOBYA; CAN; BAYRAMOGLU, 2003).



Em que M é o elemento metálico que compõe o ânodo; Z é o número de elétrons envolvidos na reação.

Os íons  $M^{Z+}$  formados na Equação 1 passam por reações de hidrólise, que podem ser representadas genericamente como na Equação 3. O hidróxido metálico resultante é responsável por reagir com os poluentes presentes no líquido através da complexação de compostos orgânicos e da desestabilização dos coloides. Assim como em processos de coagulação-floculação convencionais, partículas desestabilizadas formam flocos – que podem flotar ou sedimentar – ou são adsorvidas pelas espécies de hidróxidos metálicos durante a fase de floculação. Em reatores de eletrocoagulação, a fase de floculação acontece no mesmo reator da coagulação (COOK et al., 2016; SOUNNI et al., 2018).



Simultaneamente à formação dos flocos, a produção de gás hidrogênio na região catódica (Equação 2) e a possível produção de gás oxigênio levam à formação de microbolhas no líquido. Essas microbolhas contribuem com o processo de tratamento arrastando os flocos de impurezas em suspensão, constituindo a etapa de eletroflotação e resultando na clarificação do líquido (HAKIZIMANA et al., 2017; LIU et al., 2020; SUN; LIU; HU, 2017).

Embora o mecanismo da eletrocoagulação esteja ligado a processos eletroquímicos comuns, as interações complexas entre as espécies químicas demandam maior conhecimento dessas relações. Muitos caminhos podem ocorrer simultaneamente no reator de eletrocoagulação, e modelar a maneira com que estas reações químicas acontecem no tratamento de águas residuárias é um desafio significativo na área (GRAÇA; RIBEIRO; RODRIGUES, 2019; HAKIZIMANA et al., 2017; MOUSSA et al., 2017).

### 3.3.2 Fatores que influenciam na eficiência da eletrocoagulação

Tendo em vista a complexidade das interações que ocorrem no interior do reator de eletrocoagulação, diversos autores têm investigado a influência dos parâmetros operacionais

sobre a eficiência do tratamento de efluentes por eletrocoagulação. Investigar e identificar o impacto desses fatores é fundamental para a operação ideal do sistema de eletrocoagulação.

Por se tratar de um processo eletroquímico, o pH inicial do líquido afluente é determinante para reações que acontecem no processo de eletrocoagulação. Visto que este tratamento lida com reações redox em ambos os eletrodos, como observado nas Equações 1 e 2, o pH se relaciona às taxas de oxidação e ao equilíbrio químico entre as espécies de hidróxidos metálicos formadas.

Esse efeito sobre a eficiência do tratamento torna-se diferente de acordo com o material dos eletrodos utilizados. Por exemplo, Liu et al. (2020), Zhao, Zhang, Liu (2010) e Zhuo et al. (2007) investigaram como o pH inicial afeta eletrodos de Fe em tratamentos por eletrocoagulação. Todos os três estudos concordam que um pH inicial ligeiramente alcalino – em torno de 8,0 – é o valor ótimo para remover poluentes. De acordo com Zhao, Zhang e Liu (2010), esse efeito é justificado pelo aumento da formação de espécies de Fe(III) a partir da oxidação do Fe(II), que favorece o mecanismo de absorção de contaminantes.

Embora o mecanismo seja diferente, a eficiência do tratamento em reatores com eletrodos de alumínio também é afetada pelo pH. Parsa e Vahidian (2011) concluíram que o  $\text{Al(OH)}_3$  amorfo é a espécie ideal de hidróxido de alumínio para a adsorção de poluentes, considerando sua insolubilidade em água. Para maximizar sua formação, o pH inicial deve ser controlado para permanecer neutro. Resultados similares foram observados por Camcioglu et al. (2014) quando otimizando sistemas experimentais para remoção de turbidez: o pH ótimo encontrado foi de 7,2. A geração de espécies desejáveis não é o único motivo pelo qual valores altamente alcalinos de pH devem ser evitados: Merzouk, Madani e Sekki (2010) observaram que valores elevados de pH aumentam a formação de íons hidroxila, intensificando a corrosão do cátodo.

Segundo Mateen et al. (2020), a corrente elétrica aplicada é o fator mais determinante na formação de flocos e de microbolhas, aumentando a concentração dos cátions metálicos no líquido conforme a corrente aplicada é elevada. Contudo, embora seja benéfico ao tratamento aumentar a formação de compostos coagulantes, a corrente aplicada ao sistema deve ser controlada devido aos custos operacionais, relacionados principalmente à demanda por energia elétrica e ao consumo do eletrodo de sacrifício (PARSA; CHIANEH, 2012).

No reator de eletrocoagulação, a corrente aplicada se relaciona à densidade de corrente de acordo com a Equação 4 (PARSA; CHIANEH, 2012).

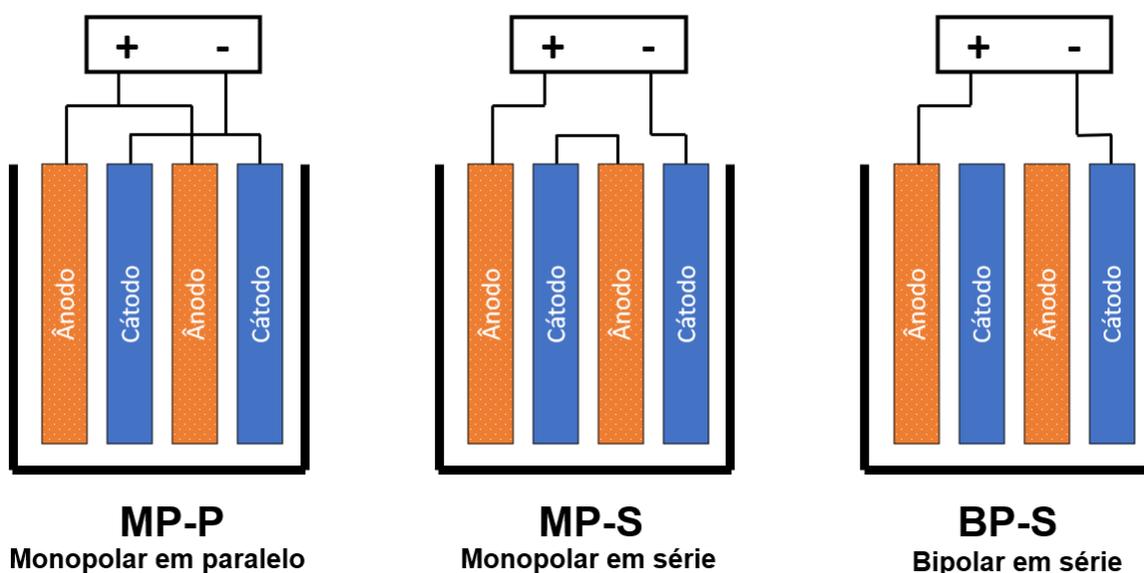
$$J = \frac{I}{A} \quad (4)$$

Em que  $J$  é a densidade de corrente ( $A.m^{-2}$ ),  $I$  é a corrente elétrica aplicada (A) e  $A$  é a área superficial do ânodo ( $m^2$ ).

Além da corrente elétrica aplicada, autores destacam a importância do arranjo dos eletrodos dentro do reator de eletrocoagulação. Na Figura 1 é ilustrado o arranjo monopolar com um único par de eletrodos verticais; porém, há três opções de arranjo disponíveis quando múltiplos pares são usados simultaneamente.

A primeira delas é a configuração monopolar em paralelo (MP-P), na qual os pares ânodo-cátodo são ligados diretamente à fonte de corrente contínua. Nesse arranjo, a diferença de potencial final é a mesma para todos os pares, enquanto a corrente elétrica aplicada é somada. Na segunda configuração, monopolar em série (MP-S), somente o par de eletrodos externos é ligado à fonte, enquanto os pares internos – chamados de eletrodos de sacrifício – são ligados entre si. Desta maneira, a diferença de potencial aumenta a cada par interno, enquanto a corrente permanece constante. Por fim, a terceira opção é o arranjo bipolar em série (BP-S), quando o par externo de eletrodos é ligado ao reator, mas os pares internos não são ligados entre si. Como resultado, cada eletrodo interno atua como ânodo e cátodo simultaneamente, com faces possuindo cargas elétricas inversas (HAKIZIMANA et al., 2017; MOUSSA et al., 2017.; KOBAYA; DERMIBAS, 2015). Os diferentes arranjos citados estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 – Diferentes arranjos de eletrodos.



Fonte: adaptado de Moussa et al. (2017).

De maneira geral, o arranjo MP-P tem mostrado maiores eficiências de remoção de cor, turbidez e DQO de águas residuárias, em relação ao custo operacional (KOBAYA; DERMIBAS, 2015). Entretanto, o uso dos arranjos em série (MP-S e BP-S) é indicado como alternativa para preservar os eletrodos externos, reduzindo a degradação do ânodo e a passivação do cátodo. A

passivação é um fator relevante nos processos eletroquímicos visto que consiste na formação de uma película de óxido metálico que pode proteger o cátodo de degradação, mas que pode prejudicar a transferência de elétrons para o meio, prejudicando a eficiência do tratamento (HAKIZIMANA et al., 2017; MOUSSA et al., 2017.).

Além dos parâmetros citados, outros parâmetros de destaque incluem a condutividade, a temperatura e o tempo de tratamento (CAMCIOGLU et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2017; ZAIED et al., 2020). A condutividade do efluente tratado é fator preponderante no desempenho do processo de tratamento por eletrocoagulação, visto que quanto maior a condutividade, menor é a resistividade da solução, permitindo que seja aplicada menor tensão aos eletrodos para transmitir a mesma corrente elétrica, reduzindo o consumo de energia elétrica (HAKIZIMANA et al., 2017). Em determinados casos, pode ser vantajoso economicamente adicionar eletrólitos à solução para elevar a condutividade do meio (GRAÇA; RIBEIRO; RODRIGUES, 2019).

De maneira associada à condutividade, é possível destacar ainda o papel da queda ôhmica no desempenho dos sistemas de eletrocoagulação. No processo de eletrocoagulação, a queda ôhmica consiste em uma redução na diferença de potencial efetiva entre os eletrodos, que é diretamente proporcional à corrente aplicada e à resistividade da solução. Desse modo, a queda ôhmica pode ser responsável por limitar a eficiência do tratamento ao dificultar a ocorrência das reações eletroquímicas necessárias ao processo, mesmo que a corrente seja aumentada. Para mitigar esse fenômeno, é recomendável aumentar a condutividade do meio, reduzir a distância entre cátodo e ânodo, ou até utilizar diferentes arranjos para os eletrodos (BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S., 2022).

### 3.3.3 Aplicações da eletrocoagulação no tratamento de efluentes

O principal motivo para utilizar unidades de tratamento por eletrocoagulação está na alta eficiência de remoção para diversos contaminantes, sendo, portanto, apropriado para o tratamento de águas residuárias de diversas fontes. Estas fontes incluem água residuária têxtil, industrial, farmacêutica/hospitalar e efluentes domésticos. Nesta seção, assim, serão apresentados alguns casos da utilização do tratamento por eletrocoagulação.

Kobyta, Can e Bayramoglu (2003) verificaram a aplicabilidade do tratamento de água residuária da indústria têxtil utilizando a tecnologia de eletrocoagulação. Nesse estudo, a redução da DQO foi medida para dois tipos de eletrodos – ferro e alumínio – enquanto outros fatores que poderiam afetar a eficiência do tratamento foram controlados. Estes parâmetros incluíram pH, densidade de corrente e tempo de operação, enquanto foram medidos o consumo de energia elétrica e o consumo dos eletrodos. Nesse caso, os autores observaram que cada

material apresentou diferentes valores ótimos para os parâmetros experimentais, concluindo que os eletrodos de alumínio apresentaram menor consumo do eletrodo, enquanto os eletrodos de ferro possuíam menor demanda de energia elétrica.

Merzouk, Madani e Sekki (2010) também aplicou o processo de eletrocoagulação no tratamento de efluente têxtil. Este estudo foi conduzido com água residuária têxtil coletada de uma indústria localizada na Argélia para analisar como o tratamento por eletrocoagulação influencia as características do efluente tratado. Embora este experimento tenha acrescentado uma etapa de eletroflotação ao reator de eletrocoagulação para aumentar a eficiência do tratamento, seus resultados mostraram que os reatores são capazes de tratar satisfatoriamente esse tipo de água residuária, reduzindo cor, turbidez e matéria orgânica, ao menos em escala laboratorial.

Outra aplicação do tratamento por eletrocoagulação que tem se tornado mais comum na literatura científica é a remoção de compostos farmacológicos das águas residuárias. Embora de difícil remoção por outros processos, tecnologias eletroquímicas, entre elas a eletrocoagulação, têm sido destacadas como capazes de remover compostos farmacológicos eficientemente (YANG et al., 2017).

Por exemplo, Ensano et al. (2019) utilizaram um sistema de eletrocoagulação em escala laboratorial para avaliar e otimizar a remoção de diclofenaco, carbamazepina e amoxicilina, selecionados como representantes de compostos farmacológicos comuns em efluentes sanitários. Observou-se que cada composto tem diferentes mecanismos de reação durante o tratamento; entretanto, a remoção desses compostos observada durante o processo de eletrocoagulação foi significativamente maior que aquela observada em processos convencionais de tratamento de águas residuárias.

Tratando-se da doxiciclina, o tratamento eletroquímico tem sido apontado como solução eficiente para a remoção do fármaco. Quando aplicado ao tratamento de águas residuárias brutas fortificadas com a doxiciclina, o tratamento por eletrocoagulação apresentou eficiências superiores a 90% em pH próximo a neutralidade, aplicando-se o tratamento por até 60 min. Contudo, os autores destacam que ainda é necessário realizar o tratamento do material flotado/sedimentado e oferecer a destinação adequada (BARAN et al., 2018; ZAIDI et al., 2019).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

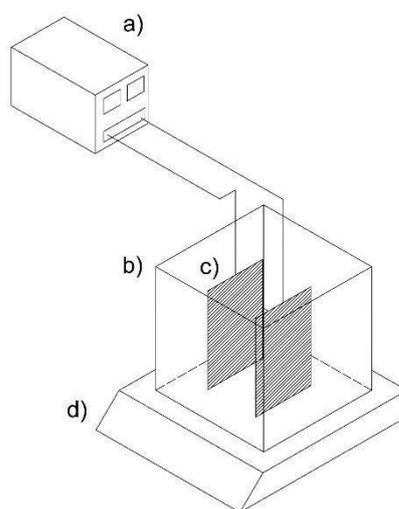
O sistema de tratamento deste estudo foi instalado na Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP), no Laboratório de Processos Biológicos (LPB).

### 4.1 Reator de eletrocoagulação

Para o desenvolvimento dos ensaios foi utilizado um reator de eletrocoagulação em escala laboratorial, confeccionado em acrílico transparente e com capacidade de 2,0 L, que foi preenchido com 1,0 L de efluente. O recipiente utilizado foi constituído por placas de acrílico, formando um paralelepípedo retangular. Em seu interior foi posicionado o par de eletrodos – placas de alumínio – que atuaram como cátodo e ânodo durante a operação do reator. As placas foram conectadas de forma monopolar em paralelo aos terminais de uma fonte regulável de corrente contínua com tensão máxima de 30 V e corrente máxima de 5 A.

O conjunto de placas foi sustentado com espaçamento de 2 cm entre as placas. Esse equipamento foi então posicionado sobre um agitador magnético durante a operação do reator. O sistema de eletrocoagulação tal como proposto é representado na Figura 3.

Figura 3 – Representação do sistema de eletrocoagulação proposto: a) fonte de corrente contínua; b) reator em acrílico c) eletrodos em alumínio; d) agitador magnético.

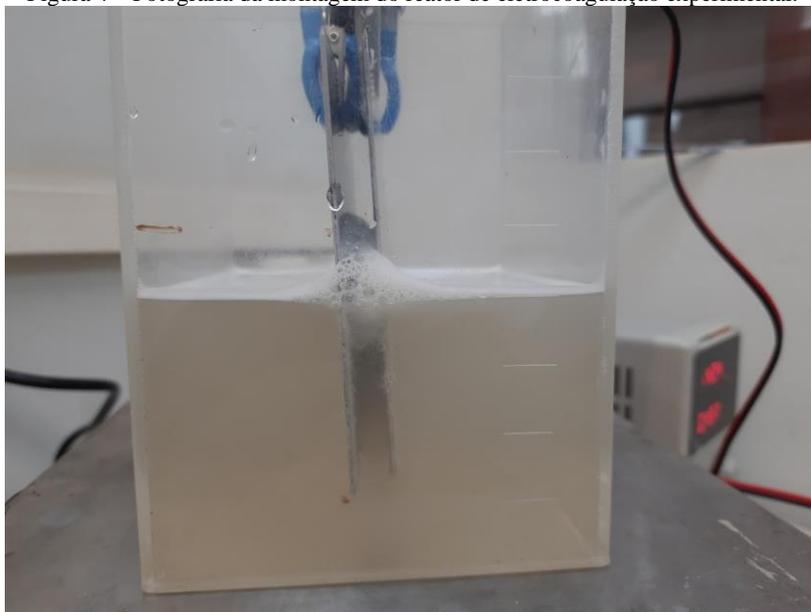


Fonte: Autor (2023).

Os eletrodos de alumínio utilizados tinham como dimensões 12 cm de altura, 10 cm de largura e 0,1 cm de espessura, sendo que a altura submersa dos eletrodos no efluente foi de 8 cm. No total, a área de reação dos eletrodos foi de 80 cm<sup>2</sup>.

O reator utilizado tinha dimensões 12 cm de largura, 12 cm de comprimento e 15 cm de altura, preenchido até o volume de 1,0 L. A Figura 4 ilustra o reator experimental montado para uso neste trabalho.

Figura 4 – Fotografia da montagem do reator de eletrocoagulação experimental.



Fonte: Autor (2023).

A operação do reator se deu por batelada, introduzindo-se o volume definido da água residuária sintética ao sistema diretamente, sem utilização de bombas. A coleta das alíquotas para caracterização das amostras foi feita a 5 cm de altura do fundo do reator, para minimizar a coleta do material sedimentado.

#### **4.2 Água residuária sintética**

A água residuária sintética simulando efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) foi produzida com base na composição proposta por Freire e Pires e Freire (2008) para efluentes sintéticos. Contudo, a composição utilizada pelos autores é baseada em efluente de DQO igual a 1000 mg/L, de modo que se torna necessário ajustar a proporção dos compostos para aproximar-se da DQO desejada. Para isso, adotou-se DQO igual a 200 mg/L, baseando-se em Von Sperling e Chernicharo (2006) para estimar o valor de DQO após o tratamento em um reator UASB. Assim, a composição proposta é apresentada na Tabela 1. Esse efluente foi fortificado com o fármaco e armazenado sob refrigeração a 4 °C antes da utilização nos ensaios.

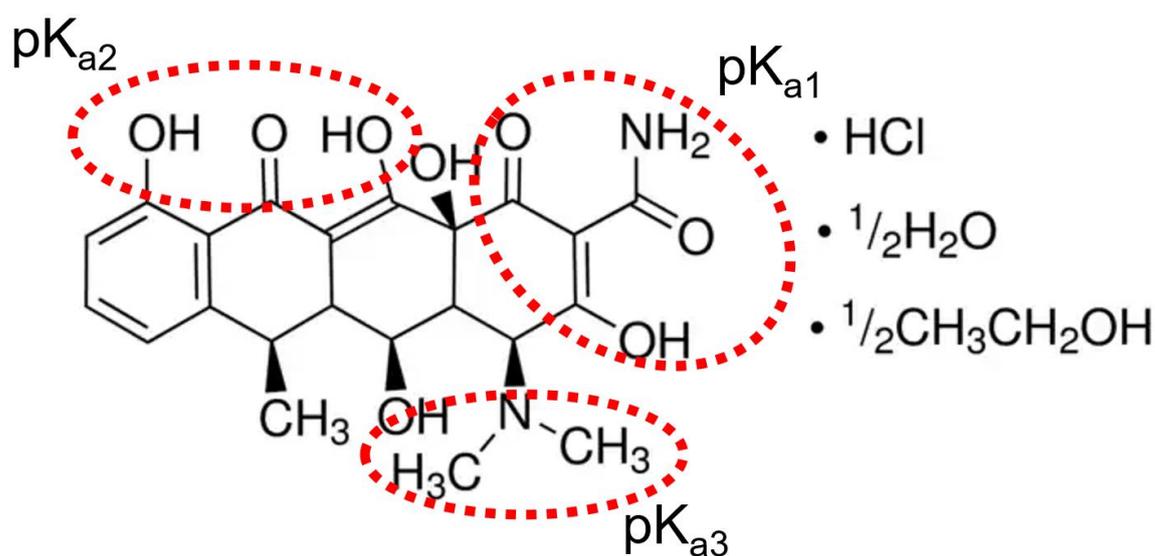
Tabela 1 – Composição do efluente sintético.

Composto	Concentração (mg/L)
Glicose	200
Ureia	12,5
Fosfato de potássio monobásico	8,5
Fosfato de potássio dibásico	2,17
Fosfato de sódio dibásico	3,34
Bicarbonato de sódio	200
Cloreto de sódio	75

Fonte: Adaptado de Freire, Pires e Freire (2008) e de Von Sperling e Chernicharo (2006).

Para fortificação do efluente, foi utilizado o fármaco doxiciclina na forma de Hiclato de Doxiciclina, fórmula  $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl \cdot 0.5H_2O \cdot 0.5C_2H_6O$ , peso molecular  $512,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (SIGMA-ALDRICH, 2022), adquirido da empresa Merck. A estrutura molecular é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura molecular do hiclato de doxiciclina.



Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich (2022).

### 4.3 Planejamento experimental

Com o objetivo de observar a influência de cada parâmetro operacional sobre as variáveis de resposta do experimento e otimizar o processo de eletrocoagulação da maneira mais eficiente, optou-se pela realização do planejamento fatorial completo  $2^2$  em triplicata com três repetições do ponto central, totalizando 15 experimentos e 5 condições. De acordo com Montgomery (2017), delineamentos experimentais do tipo  $2^k$  são largamente utilizados no estudo de processos experimentais por permitirem a modelagem do efeito de múltiplos fatores simultaneamente sobre uma variável de resposta minimizando o número de experimentos necessários. Nessa metodologia, o efeito médio de cada fator é interpretado como sendo a mudança provocada na variável de resposta por determinado fator.

No caso do estudo proposto, os parâmetros operacionais a serem estudados são a corrente elétrica aplicada e a duração da aplicação, enquanto a variável de resposta é a remoção de doxiciclina do efluente sintético. Os parâmetros (ou fatores) e seus níveis codificados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros operacionais estudados e seus níveis.

Parâmetro operacional	Níveis		
	-1	0	+1
Corrente aplicada (A)	0,5	0,8	1,0
Tempo de aplicação (min)	20	40	60

Fonte: Autor (2023).

As combinações de níveis dos parâmetros operacionais em cada um dos 15 ensaios propostos por este trabalho são dispostas na Tabela 3. Esses ensaios foram realizados em ordem aleatória, a fim de reduzir a influência de fatores externos sobre a variável de resposta.

Tabela 3 – Condições do planejamento fatorial.

<b>Condições</b>	<b>Ensaio</b>	<b>Corrente elétrica</b>	<b>Tempo</b>
1	1	+1	-1
2	2	+1	+1
3	3	-1	-1
4	4	-1	+1
1	5	+1	-1
2	6	+1	+1
3	7	-1	-1
4	8	-1	+1
1	9	+1	-1
2	10	+1	+1
3	11	-1	-1
4	12	-1	+1
5	13	0	0
5	14	0	0
5	15	0	0

Fonte: Autor (2023).

#### **4.4 Procedimento experimental**

Os ensaios determinados foram realizados em ordem aleatória. Na execução desses ensaios, o volume de água residuária sintética a ser analisada foi introduzido ao reator, agitando-o para a homogeneização. Os eletrodos, então, foram submergidos parcialmente no líquido, observando-se o espaçamento de 2 cm entre as placas. Em seguida, a conexão entre os eletrodos e a fonte de corrente contínua foi feita, observando-se a corrente aplicada no seletor da fonte e medindo-se o tempo de ensaio com um cronômetro digital. O sistema permaneceu em agitação durante todo o ensaio por meio do agitador magnético, cuja agitação foi mantida a 100 rpm.

Concluindo-se o tempo de ensaio, a fonte de corrente contínua e o agitador magnético foi desligado, e os eletrodos foram retirados e limpos com lixa abrasiva e água corrente. O efluente tratado permaneceu em repouso por 5 min. Em seguida, a alíquota foi coletada em triplicata e centrifugada a 1000 RPM por 10 min. A amostra centrifugada, então, foi filtrada em papel filtro qualitativo 80 g/m<sup>2</sup> e separada para análise.

#### 4.5 Análise das amostras

Foram coletadas amostras da água residuária sintética bruta (antes do início dos ensaios) e amostras após cada ensaio, realizadas a 5 cm de altura do fundo do reator. Os parâmetros medidos, o método de análise e o código de referência do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2017) foram dispostos no Quadro 1. Todas as análises foram realizadas no LPB, com exceção da análise de concentração do fármaco, que foi realizada no Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Biológicas, Químicas e Agrícolas da Universidade de Campinas em Paulínia-SP (CPQBA-Unicamp), na divisão de Química Orgânica e Farmacêutica.

Quadro 1 – Parâmetros a serem analisados e métodos de análise.

Parâmetro	Método	Código de referência
pH	Eletrométrico	4500-H <sup>+</sup>
DQO	Colorimétrico	5220 D
Condutividade Elétrica	Potenciométrico	2510 B
Concentração de fármaco	Cromatografia líquida de alta eficiência	-

Fonte: Autor (2023).

Além disso, também foram medidas as temperaturas do efluente antes e depois de cada ensaio por meio de termômetro de imersão, a altura de 5 cm de fundo do reator.

Todas as análises foram realizadas imediatamente após o ensaio, exceto as análises de cromatografia líquida. Para essa análise, as alíquotas foram filtradas em filtros Millex de 0,45 µm mantidas congeladas em tubos de ensaio de vidro com tampa por 15 dias, até a realização das análises de determinação de concentração do fármaco doxíciclina.

A análise por cromatografia líquida de alta eficiência foi realizada em cromatógrafo líquido Waters, modelo 2695 com detector de arranjo de diodos Waters, modelo 2996, em coluna Nova Pak CN (150 x 3,9 mm, 4 µm), com fase móvel de H<sub>2</sub>O com 0,1% Ácido

Trifluoroacético (TFA) e Acetonitrila com 0,1% TFA em proporção 60:40. A vazão utilizada foi de 0,4 ml/min. O limite de detecção do método é de 1,0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

#### 4.6 Análise estatística dos resultados

Para análise estatística dos resultados obtidos, foram realizadas análises de variância (ANOVA) e testes de Tukey para comparar os resultados e identificar diferenças estatisticamente significantes, adotando-se nível de confiança de 95%.

Além disso, foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson e feita a análise de componentes principais (PCA) para melhor visualizar o efeito de cada uma das variáveis analisadas, após a padronização de seus valores, sobre cada condição analisada e analisar o agrupamento dos resultados.

A análise estatística foi realizada por meio do *software* RStudio © versão 2022.12.0 *Build* 353 (RSTUDIO, 2023) e o código desenvolvido para a PCA foi apresentado no Apêndice A.

#### 4.7 Equações de análise de custo operacional

A estimativa do custo operacional do sistema experimental se deu conforme equações propostas por Kobya e Demirbas (2015), considerando-o como função do consumo de energia elétrica e do consumo da massa de alumínio dos eletrodos (Eq. 5).

$$C_{operacional} = C_{energia} \times \alpha + C_{eletrodo} \times \beta \quad (5)$$

Em que  $C_{operacional}$  é o custo operacional do sistema experimental ( $\text{R}\$.m^{-3}$ ),  $C_{energia}$  é a energia elétrica consumida no tratamento ( $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $\alpha$  é o custo da energia em elétrica ( $\text{R}\$.kWh^{-1}$ ),  $C_{eletrodo}$  é a massa consumida de alumínio do eletrodo ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e  $\beta$  é o custo da chapa de alumínio ( $\text{R}\$.g^{-1}$ ).

Ainda de acordo com Kobya e Demirbas (2015), a energia elétrica consumida no tratamento e a massa de alumínio do eletrodo consumida foram calculados conforme as Eq. 6 e 7, respectivamente.

$$C_{energia} = \frac{U \times i \times t}{v} \times \frac{1}{1000} \quad (6)$$

$$C_{eletrodo} = \frac{i \times t \times M}{z \times F \times v} \times 3600 \quad (7)$$

Em que U é a tensão aplicada (V), i é a corrente elétrica aplicada (A), t é o tempo de tratamento (h), v é o volume de efluente em tratamento ( $\text{m}^3$ ), M é a massa molar do Alumínio (26,98 g/mol), z é o número de elétrons envolvidos nas reações de oxirredução do Alumínio (3 elétrons) e F é a constante de Faraday (96487 C/mol).

## 5 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho estão divididos em quatro seções, sendo elas o resultado das análises laboratoriais (seção 5.1), da análise de variância e dos testes de comparação múltipla (seção 5.2), da análise de componentes principais (seção 5.3) e da análise de custo (seção 5.4).

### 5.1 Análises laboratoriais

A Tabela 4 resume, para as condições analisadas, os resultados das análises das amostras coletadas para as variáveis corrente, tensão, tempo de tratamento, carga elétrica, pH e condutividade elétrica, enquanto a Tabela 5 ilustra os resultados para as variáveis de DQO e variação de temperatura, ambos em valores absolutos e em valores percentuais. Nas tabelas são considerados os valores médios de cada parâmetro na respectiva condição avaliada.

Tabela 4 – Corrente, tensão, tempo de tratamento, carga elétrica, pH médio e condutividade média agrupados por condição analisada.

Condição	Corrente (A)	Tensão (V)	Tempo de tratamento (min)	Carga Elétrica (C)	pH	Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
Bruta	-	-	-	-	8,17	895
1	1,0	24,00	20	1200	9,05	843
2	1,0	23,00	60	3600	9,38	820
3	0,5	16,00	20	600	9,01	814
4	0,5	18,33	60	1800	9,21	827
5	0,8	16,33	40	1920	9,20	849

Fonte: Autor (2023).

Tabela 5 – DQO e Variação de Temperatura, agrupados por condição analisada.

Condição	Densidade de corrente ( $\text{A/m}^2$ )	DQO			Variação de Temperatura	
		Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Remoção	Absoluta ( $^{\circ}\text{C}$ )	Relativa	
	-	268,0	-	-	-	
1	125	76,20	71,57%	7,20	29%	
2	125	76,24	71,55%	12,50	52%	
3	62,5	77,50	71,08%	2,67	11%	
4	62,5	78,49	70,71%	3,67	14%	
5	100	74,80	72,09%	6,00	21%	

Fonte: Autor (2023).

Ao observar os resultados dispostos nas tabelas anteriores, verifica-se que o pH aumentou em todas as condições analisadas, variando de 9,01 a 9,38. Em relação à condutividade e à

concentração de DQO, observou-se que houve redução em relação à condição inicial do efluente sintético, com valores mínimos de  $814 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $74,80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. Quanto à temperatura, aferiu-se variação positiva em todos os casos, com o maior aumento médio, de  $12,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , observado na condição 2.

Ainda sobre a Tabela 4, é possível perceber o efeito da queda ôhmica sobre os resultados, especialmente considerando as condições 3, 4 e 5. Nessas condições, foi perceptível que a tensão aplicada precisou ser incrementada conforme o tempo o de tratamento aumentava e a condutividade caía, indicando que foi necessário maior tensão para manter a corrente elétrica no meio, conforme indicado por Merma (2008) e Bard, Faulkner e White (2022).

De maneira análoga, a Tabela 6 apresenta a concentração média de doxiciclina verificada em cada condição, assim como o desvio padrão amostral.

Tabela 6 – Concentração de doxiciclina na amostra bruta e em cada ensaio realizado.

Condição	Concentração DOX ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )	
	Média	Desv. Padrão
Bruta	9,81	2,42
1	<1,0	0,03
2	<1,0	0,00
3	<1,0	0,11
4	<1,0	0,00
5	<1,0	0,00

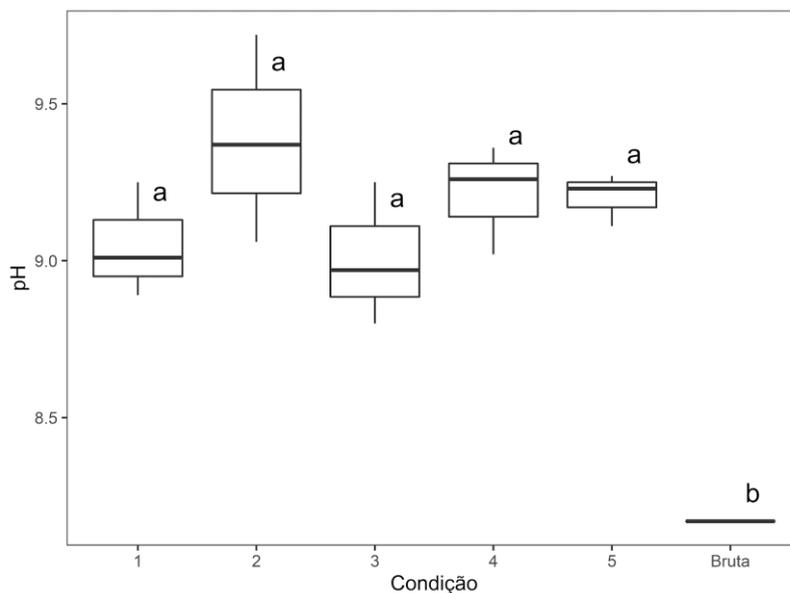
Fonte: Autor (2023).

Conforme os resultados obtidos, percebeu-se redução na concentração de doxiciclina em todas condições, cuja concentração final encontrou-se abaixo do limite de detecção do método. Dessa maneira, a eficiência de remoção do fármaco foi superior a 90% em todas as condições avaliadas.

## 5.2 Análise de variância e teste de comparações múltiplas

A Figura 6 ilustra a distribuição dos valores de pH nas amostras de cada condição analisada no processo de eletrocoagulação.

Figura 6 – pH em cada condição analisada.



Fonte: Autor (2023).

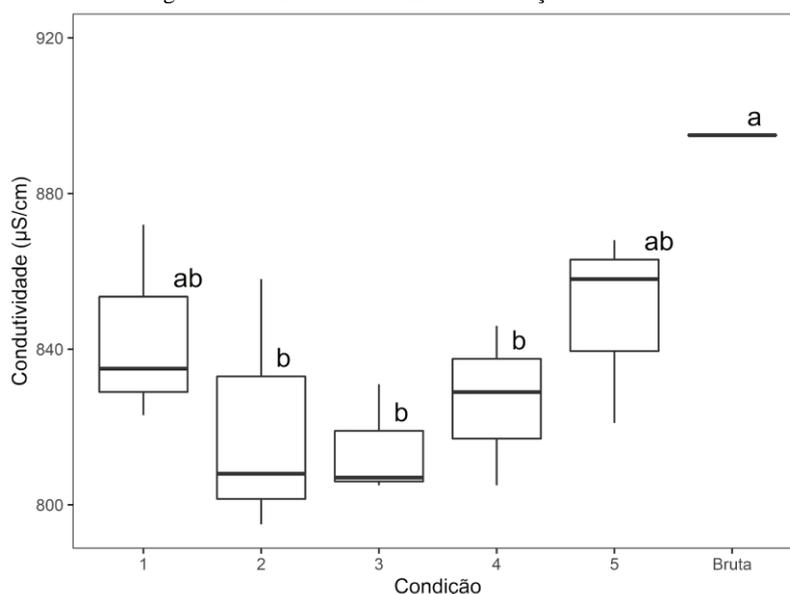
Nota: Diferentes letras indicam valores médios estatisticamente diferentes em um nível de confiança de 95%, de acordo com o teste de Tukey.

Nota-se, ao analisar a Figura 6, que o aumento de pH foi estatisticamente significativo nas condições, 1, 2, 3, 4 e 5, se comparado à condição do pH inicial do efluente. O aumento do pH é esperado após o processo de eletrocoagulação, sendo atribuído à formação de  $\text{OH}^-$  gerado na eletrólise da água e nas reações de troca parcial das espécies de hidróxido de alumínio com íons cloreto e fosfato presentes no efluente (BARAN et al., 2018; KRAFT, 2008; MOUEDHEN et al., 2008). Esse resultado concorda com as observações de Brächer (2018) e Goerck (2018), que também apontaram o aumento do pH nos processos de eletrocoagulação.

Porém, é necessário controlar os níveis de pH ao longo do tratamento. Níveis mais significativos de  $\text{OH}^-$  intensificam a degradação do cátodo do reator por oxidação (MERZOUK; MADANI; SEKKI, 2010), embora este efeito não tenha sido percebido com maior intensidade nos ensaios realizados ao longo deste trabalho possivelmente devido aos tempos de tratamento avaliados.

De maneira análoga, a Figura 7 apresenta os valores de condutividade elétrica para cada condição experimental e para o efluente sintético bruto.

Figura 7 – Condutividade em cada condição analisada.



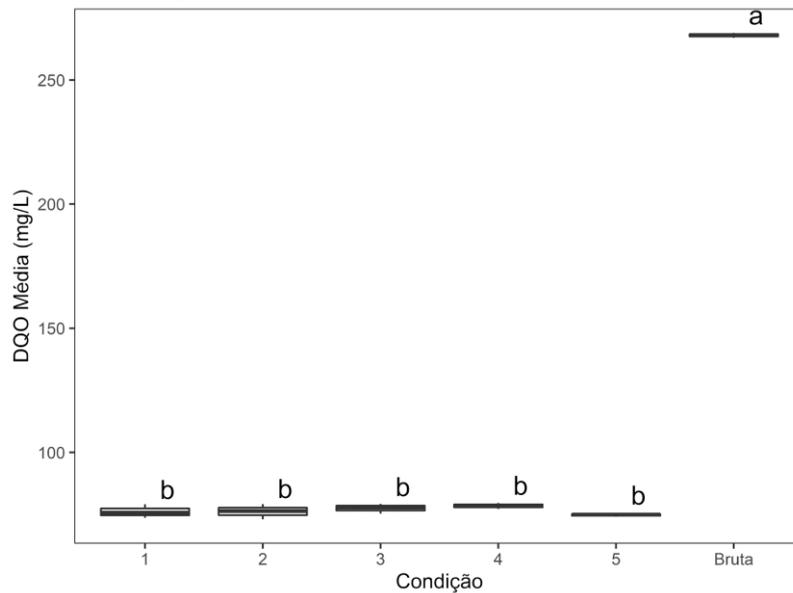
Fonte: Autor (2023).

Nota: Diferentes letras indicam valores médios estatisticamente diferentes em um nível de confiança de 95%, de acordo com o teste de Tukey.

Percebe-se, na Figura 7, que houve diferença significativa quando comparado à condutividade inicial com as condutividades das condições 2, 3 e 4. Contudo, a diferença não foi estatisticamente significativa ao realizar a mesma comparação entre a condição bruta e as condições 1 e 5. Em média, a redução da condutividade foi de 7,2%, que pode estar associada à formação dos hidróxidos de alumínio amorfos, que aumentam a resistividade do meio (HAKIZIMANA et al., 2017; MOUSSA et al., 2017).

Na Figura 8 observam-se os valores de DQO média para cada condição analisada e para o efluente sintético bruto.

Figura 8 – DQO Média em cada condição analisada.



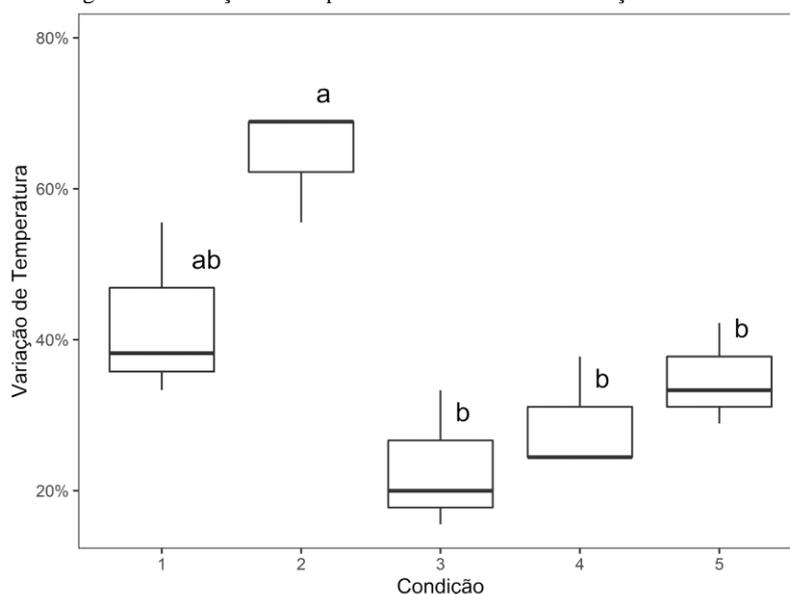
Fonte: Autor (2023).

Nota: Diferentes letras indicam valores médios estatisticamente diferentes em um nível de confiança de 95%, de acordo com o teste de Tukey.

No caso da variável DQO, na Figura 8, percebe-se a expressiva diferença na DQO da condição inicial em relação às condições 1-5 estudadas. Em média, a eficiência de remoção de DQO foi de 71,40% entre as condições experimentais, não sendo observada diferença significativa entre elas. Portanto, os resultados observados não indicam necessariamente que aumentar a corrente elétrica e o tempo de tratamento levam a maiores valores de eficiência de remoção de DQO, dentro do intervalo avaliado. Assim, considerando o aspecto econômico, torna-se mais vantajoso aplicar a condição 3 tendo em vista o menor consumo de energia elétrica.

Na Figura 9 observa-se a variação de temperatura do efluente para cada condição analisada.

Figura 9 – Variação de temperatura média em cada condição analisada.



Fonte: Autor (2023).

Nota: Diferentes letras indicam valores médios estatisticamente diferentes em um nível de confiança de 95%, de acordo com o teste de Tukey.

Conforme o teste de Tukey, na Figura 9, nota-se diferença significativa na variação de temperatura observada na condição 2 – com corrente elétrica de 1,0 A e tempo de tratamento de 60 min – e na variação de temperatura observada nas condições 3, 4 e 5 – que possuem menores níveis de corrente elétrica e/ou tempo de tratamento entre as condições. Em condições de tratamento em larga escala, a variação de temperatura do efluente tratado é um importante fator a se considerar devido à possibilidade de poluição térmica pelo lançamento de efluente de maior temperatura em corpos hídricos (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2006).

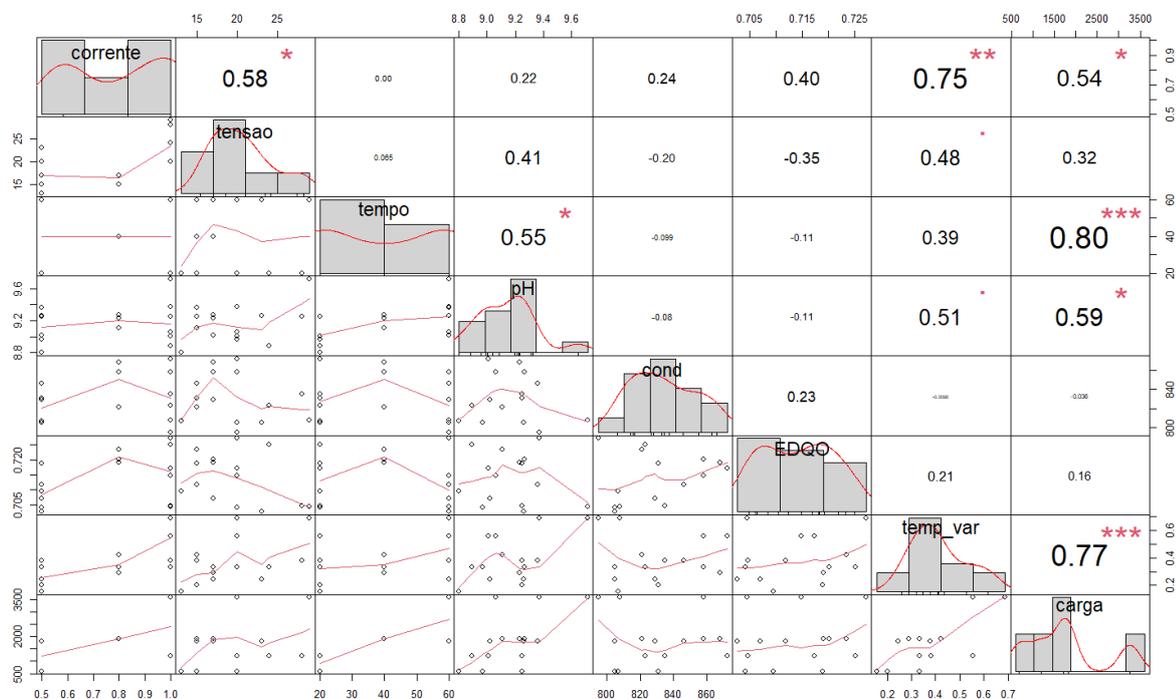
Observando os resultados obtidos, é possível considerar o aspecto econômico e optar pela condição 3, com corrente de 0,5 A e tempo de tratamento de 20 min, como condição mais adequada ao objetivo proposto. Os valores encontrados de eficiência de remoção de doxiciclina, acima de 90%, são similares aos valores observados por Ouaiassa et al. (2014) para remoção de tetraciclinas, atingindo cerca de 99% de remoção, e também por Yoshida *et al.* (2020), que obtiveram resultados acima de 80% na remoção de tetraciclinas por meio do processo de eletrocoagulação.

### 5.3 Análise de componentes principais

Na Figura 10 apresenta-se a matriz de correlação das variáveis corrente elétrica, tensão, tempo, pH, condutividade elétrica (cond), remoção de DQO (EDQO), variação de temperatura e carga elétrica, após a padronização dos valores. Na diagonal principal estão dispostos gráficos de barras com a distribuição de cada variável, com gráficos de dispersão abaixo da diagonal

principal. Acima da diagonal principal são apresentados os coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis, com asteriscos indicando o p-valor do coeficiente de correlação calculado.

Figura 10 – Matriz de correlação e gráficos de dispersão das variáveis estudadas.



Fonte: Autor (2023).

Nota: \*\*\* p-valor <0,001; \*\* p-valor <0,01; \* p-valor < 0,05; - p-valor < 0,1

Analisando-se os dados apresentados na Figura 10, nota-se significativa correlação positiva (0,75, p-valor menor que 0,001) entre a corrente elétrica aplicada no tratamento e a variação de temperatura observada, assim como entre a carga elétrica aplicada e a variação de temperatura (0,77). Assim como observado por Ferraz (2019) e Gluszczak (2018), o aumento da temperatura se dá pela transformação da energia elétrica excedente em calor. Considerando o objetivo principal de remoção da doxiciclina, a elevação de temperatura relacionada ao aumento da corrente elétrica aplicada pode não estar ligada à maiores eficiências de remoção do fármaco, assim como observado por Yoshida *et al.* (2020) na remoção de tetraciclinas por eletrocoagulação.

Também é possível destacar a correlação observada entre o tempo de tratamento e o pH medido (0,55), assim como entre a carga elétrica e o pH (0,59). Em geral, quanto maior o tempo de tratamento, maior será a formação de hidróxidos, até certo ponto. Porém, o aumento contínuo do pH pode acelerar a degradação dos eletrodos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Outro ponto de nota é o fato de não ter sido observada correlação entre a eficiência de remoção de DQO e as outras variáveis, o que não é corroborado por resultados observados na

revisão bibliográfica. Isso pode indicar que a amplitude dos níveis selecionados para cada variável não foi suficiente para observar variação significativa nos resultados.

A análise dos gráficos de dispersão permite ainda perceber o efeito da queda ôhmica sobre os resultados observados, destacada por Merma (2008). Ao analisar o gráfico de dispersão entre as variáveis tensão e condutividade, nota-se que baixos valores de condutividade estavam associados a maiores valores de tensão, indicado a redução na taxa de transferência dos elétrons.

Em relação à análise de componentes principais propriamente dita, a Tabela 7 mostra os oito componentes principais e seus parâmetros de autovalores, proporção da variância explicada, assim como a acumulada, conforme calculado pela PCA.

Tabela 7 – Autovalores, proporção da variância e proporção da variância acumulada para cada componente principal.

Parâmetro	Componentes Principais							
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8
Autovalores	3,409	1,709	1,303	0,821	0,458	0,222	0,062	0,015
Proporção da Variância	0,426	0,214	0,163	0,103	0,057	0,028	0,008	0,002
Prop. da Variância Acumulada	0,426	0,640	0,803	0,905	0,963	0,990	0,998	1,000

Fonte: Autor (2023).

Nota-se então, que o PC1 foi responsável por explicar 43% da variância nos resultados, enquanto o PC2 foi responsável por explicar 21% da variância. Desse modo, a análise com dois componentes principais (PC1 e PC2) explicou, ao total, 64% da variância observada. Os pesos fatoriais calculados para os componentes PC1 e PC2 estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Pesos fatoriais para cada componente principal.

Variável	PC1	PC2
Carga elétrica	<b>0,268</b>	-0,021
% Variação de Temperatura	<b>0,262</b>	0,117
pH	0,210	-0,197
Corrente elétrica	0,207	<b>0,340</b>
Tempo de aplicação	0,183	-0,243
Tensão elétrica	0,175	-0,115
% Remoção de DQO	0,031	<b>0,466</b>
Condutividade Elétrica	-0,010	<b>0,357</b>

Fonte: Autor (2023).

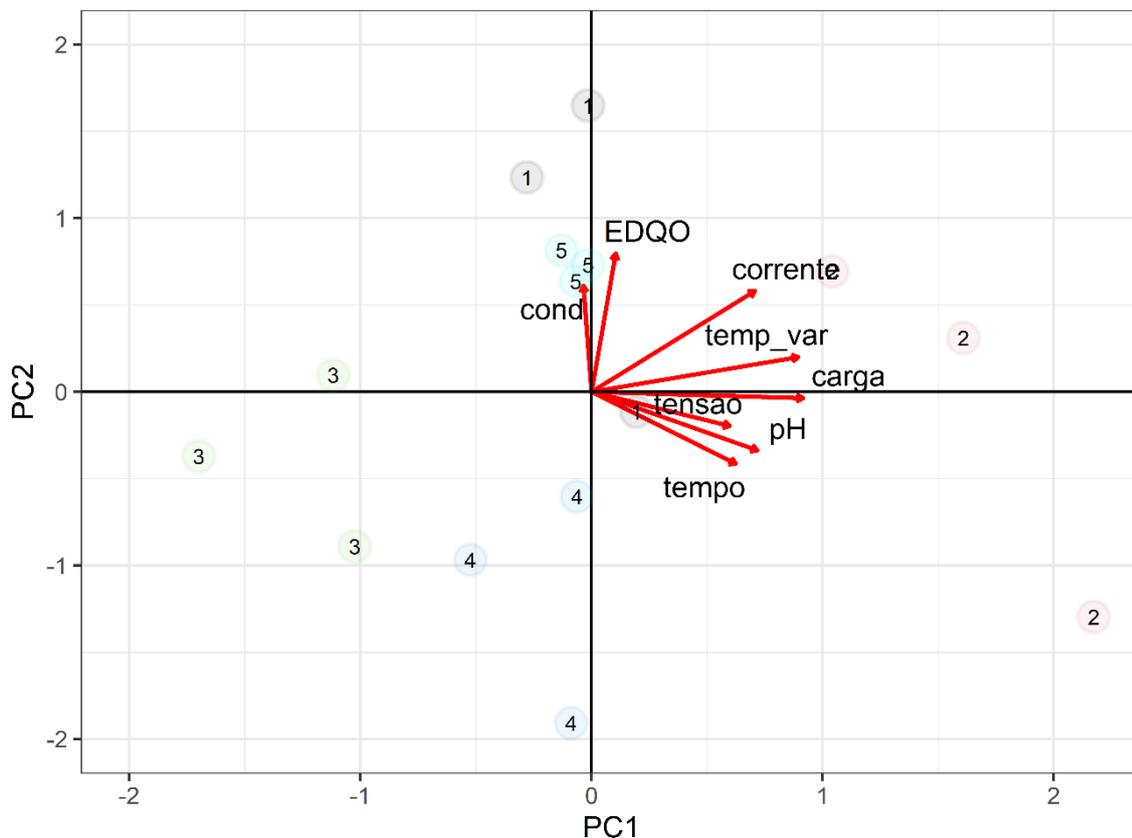
Estes pesos determinam os *scores* fatoriais de cada observação, conforme calculados pela Eq. 8.

$$S_{ij} = \sum PC_{ij} \times X_j \quad (8)$$

Em que  $S_i$  é o *score* fatorial do ensaio na componente “i” da variável “j”,  $PC_{ij}$  é o peso fatorial para a componente “i” da variável “j” e  $X_j$  é o valor da variável “j”. Dessa maneira, é possível calcular valor, isto é, o *score*, de cada variável para as componentes principais PC1 e PC2. Ao analisar os pesos fatoriais indicados na Tabela 8, nota-se que PC1 representa principalmente as variáveis carga elétrica e variação de temperatura, ao serem atribuídos maiores pesos para estas variáveis. Analogamente, PC2 representa principalmente as variáveis corrente elétrica, remoção de DQO e condutividade elétrica, que têm menores pesos em PC1.

O resultado gráfico da PCA é apresentado na Figura 11, ilustrando a relação entre os componentes principais, as variáveis e os *scores* de cada ensaio das condições estudadas.

Figura 11 – Gráfico de componentes principais e condições experimentais.



Fonte: Autor (2023).

Nota: os pontos numerados de 1 a 5 indicam os *scores* das amostras de cada condição analisada, respectivamente, enquanto as setas indicam as cargas fatoriais de cada variável para os componentes PC1 e PC2.

A análise da Figura 11 destaca também, a correlação entre as variáveis. Nota-se a correlação positiva entre a carga elétrica aplicada (reta com o rótulo “carga”) e a variação de

temperatura medida – visto que as suas retas seguem em direção e sentido similares. De maneira análoga, observa-se também a alta correlação positiva entre o tempo de tratamento e o pH medido, destacada como estatisticamente significante anteriormente.

É possível notar ainda o padrão de agrupamento das condições com características semelhantes. As amostras das condições 1 e 2, em que foi aplicada corrente elétrica de 1,0 A, se localizaram majoritariamente no primeiro quadrante e em menor quantidade no quarto quadrante. Por outro lado, as amostras das condições 3 e 4, em que a corrente elétrica aplicada foi de 0,5 A, concentram-se no terceiro quadrante do gráfico. Por fim, observa-se o agrupamento das amostras da condição 5, o ponto central, no segundo quadrante.

#### 5.4 Análise de custo operacional do sistema experimental

Considerando os resultados obtidos nas análises laboratoriais e a análise estatística, optou-se por avaliar o custo do processo de eletrocoagulação considerando a condição 3. Essa opção foi feita visto que não se verificou diferença estatisticamente significante nas concentrações finais de DQO e de doxiciclina entre as condições, optando-se pela condição com menor corrente elétrica aplicada e menor tempo de tratamento. Ademais, as amostras da condição 3 tiveram pH mais próximo do neutro e menores condutividade elétrica e variação de temperatura, mitigando o possível impacto do lançamento do efluente tratado sobre o meio.

Na condição 3, a corrente elétrica aplicada foi de 0,5 A com tempo de tratamento de 20 min e tensão média de 16 V.

De tal modo, o consumo de energia elétrica foi determinado com a Equação 6, obtendo-se o valor de  $2,67 \times 10^{-3} \text{ kWh.m}^{-3}$ .

$$C_{energia} = \frac{16 \times 0,5 \times 0,333}{0,001 \times 1000} = 2,67 \times 10^{-3} \text{ kWh.m}^{-3}$$

Já o consumo estimado da massa do eletrodo foi determinado conforme a Equação 7, obtendo-se o valor de  $55,92 \text{ g.m}^{-3}$ .

$$C_{eletrodo} = \frac{0,5 \times 1200 \times 26,98}{3 \times 96487 \times 0,001} = 55,92 \text{ g.m}^{-3}$$

Dessa maneira, o custo operacional do sistema experimental de eletrocoagulação foi dado pela Equação 5, considerando o preço da chapa de alumínio com espessura de 1 mm igual a R\$ 38  $\text{kg}^{-1}$  (CAIXA, 2022) e o preço da energia elétrica igual a R\$ 0,34607  $\text{kWh}^{-1}$  (CPFL, 2022), valor da tarifa de energia ponta vermelha para o estado de São Paulo em julho de 2022.

$$C_{operacional} = 2,67 \times 10^{-3} \times 0,34607 + 55,92 \times 0,038 = R\$ 2,13 m^{-3}$$

Sendo assim, o custo operacional estimado para o sistema experimental proposto foi de R\$ 2,13 m<sup>-3</sup>. Este valor é ligeiramente menor que o resultado de R\$ 3,10 m<sup>-3</sup> obtido por Souza (2016), ao otimizar as condições para remoção do fármaco ciproflaxacina. Por outro lado, os resultados obtidos por Brächer (2018), indicaram custo operacional médio de R\$ 16,22 m<sup>-3</sup>, associado principalmente ao desgaste medidos dos eletrodos e ao consumo de energia elétrica.

## 6 CONCLUSÃO

O processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio implementado no presente trabalho demonstrou-se como uma alternativa eficaz e ao mesmo tempo tecnologicamente simples para remover doxiciclina da água residuária sintética preparada para o estudo. Entre as condições experimentais analisadas, variando-se a corrente elétrica aplicada entre 0,5 A, 0,8 A e 1,0 A e o tempo de tratamento entre 20 min, 40 min e 60 min, perceberam-se resultados positivos.

Embora a ANOVA e o teste de Tukey tenham indicado pouca variação estatisticamente significativa nas análises dos parâmetros de pH, condutividade elétrica, DQO e concentração de doxiciclina, os resultados indicaram diferença significativa em relação à condição inicial do efluente, antes do tratamento. Por outro lado, percebeu-se diferença significativa na variação de temperatura medida em diferentes condições, na qual foi observada diferença média de 36% da condição de corrente elétrica de 1,0 A e tempo de aplicação 60 min em relação às condições restantes.

Sendo assim, considerando o viés econômico-financeiro e a similaridade entre os outros parâmetros mensurados, recomenda-se a condição 3, cuja corrente elétrica aplicada foi de 0,5 A e o tempo de tratamento foi de 20 min. Nessa condição, observou-se remoção de DQO de 71,08%, pH do efluente tratado de 9,01, condutividade de 814  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , aumento de temperatura de 11% em relação à condição inicial e remoção de doxiciclina acima de 90% - visto que a concentração final de doxiciclina foi abaixo do limite de detecção do método. Dessa maneira, o custo operacional calculado para o tratamento foi de R\$ 2,13  $\text{m}^{-3}$ , considerando o consumo de energia elétrica e o desgaste dos eletrodos de alumínio.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se expandir o escopo de condições avaliadas, incluindo também variáveis como temperatura e pH, a fim de realizar a otimização e analisar a superfície de resposta das variáveis. Além disso, outros estudos podem incluir ainda a análise do lodo flotado formado durante o processo de eletrocoagulação, visto que este é um subproduto ao qual deve ser dada a destinação adequada.

## REFERÊNCIAS

ANVISA. **ANTIMICROBIANOS - BASES TEÓRICAS E USO CLÍNICO: Tetraciclina**. Disponível em: <[https://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controlere/rede\\_rm/cursos/rm\\_controlere/opas\\_web/modulo1/tetraciclina.htm](https://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controlere/rede_rm/cursos/rm_controlere/opas_web/modulo1/tetraciclina.htm)>. Acesso em: 13 abr. 2021.

APHA; AWWA; WEF (EDS.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd edition ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

BARAN, W. et al. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 194, p. 381–389, mar. 2018.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2022.

BRÄCHER, G. H. **ANÁLISE DO DESEMPENHO DE UM SISTEMA DE ELETROCOAGULAÇÃO-FLOTAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO VISANDO REUSO**. Mestrado em Engenharia Ambiental—Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

CAIXA. **Referências de preços e custos - SINAPI - Caixa**. Disponível em: <<https://www.caixa.gov.br/poder-publico/modernizacao-gestao/sinapi/referencias-precos-insumos/Paginas/default.aspx>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

CAMCIOGLU, S. et al. Experimental design of wastewater treatment with electro-coagulation. **Management of Environmental Quality: An International Journal**, v. 25, n. 1, p. 86–95, 7 jan. 2014.

COOK, M. et al. Removal of Six Estrogenic Endocrine-Disrupting Compounds (EDCs) from Municipal Wastewater Using Aluminum Electrocoagulation. **Water**, v. 8, n. 4, p. 128, 1 abr. 2016.

CPFL. **Tarifas CPFL Paulista | CPFL**. Disponível em: <<https://www.cpfl.com.br/empresas/tarifas-cpfl-paulista>>. Acesso em: 29 jan. 2023.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. Suppl 6, p. 907–938, dez. 1999.

ELAZZOUI, M.; HABOUBI, KH.; ELYOUBI, M. S. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 614–626, jan. 2017.

EMS. **Bula - Cloridrato de doxiciclina**, 2021. Disponível em: <[https://www.ems.com.br/arquivos/produtos/bulas/bula\\_cloridrato\\_de\\_doxiciclina\\_10223\\_1179.pdf](https://www.ems.com.br/arquivos/produtos/bulas/bula_cloridrato_de_doxiciclina_10223_1179.pdf)>. Acesso em: 13 abr. 2021

ENSANO, B. M. B. et al. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, p. 367–373, jan. 2019.

FERRAZ, A. DE O. **AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS ELETROLÍTICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO- ELETROFLOTAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO SEPARADAS E CONJUGADAS APLICADAS NO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS.** Doutorado (Engenharia Civil) — Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

FREIRE, F. B.; PIRES, E. C.; FREIRE, J. T. Influência da imobilização de biomassa e do tamanho da partícula na fluidodinâmica de um reator anaeróbio de leito fluidizado. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 30, n. 1, p. 73–81, 8 maio 2008.

GAO, P. et al. Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes. **Chemosphere**, v. 88, n. 1, p. 17–24, 1 jun. 2012.

GATSIOS, E.; HAHLADAKIS, J. N.; GIDARAKOS, E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 117–127, 1 maio 2015.

GLUSCZAK, A. G. **Água de abastecimento com elevada turbidez: eletrocoagulação/flotação como pré-tratamento em estações de tratamento de água.** Mestrado em Engenharia Civil—Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

GOERCK, J. **Eletrocoagulação como pós-tratamento do efluente de um tanque séptico e de um wetland construído de fluxo vertical.** Mestrado em Engenharia Civil—Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

GRAÇA, N. S.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E. Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water. **Chemical Engineering Science**, v. 197, p. 379–385, abr. 2019.

GRANDVIEW RESEARCH. **Pharmaceutical Manufacturing Market Size Report, 2020-2027.** Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/pharmaceutical-manufacturing-market>>. Acesso em: 13 abr. 2021.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, fev. 2017.

HERNANDO, M. D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, 1st Swift-WFD workshop on validation of Robustness of sensors and bioassays for Screening Pollutants. v. 69, n. 2, p. 334–342, 15 abr. 2006.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 163–178, jun. 2003.

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

KRAFT, A. Electrochemical Water Disinfection: A Short Review. **Platinum Metals Review**, v. 52, n. 3, p. 177–185, 31 jul. 2008.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354–2366, 1 jun. 2009.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

LIU, Y.-J. et al. Comparing the Effects of Types of Electrode on the Removal of Multiple Pharmaceuticals from Water by Electrochemical Methods. **Water**, v. 12, n. 9, p. 2332, 19 ago. 2020.

MATEEN, Q. S. et al. Copper (II) removal in a column reactor using electrocoagulation: Parametric optimization by response surface methodology using central composite design. **Water Environment Research**, p. 1332, 19 abr. 2020.

MERMA, A. G. **ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA A MEIOS AQUOSOS CONTENDO ÓLEO**. Mestrado em ciência dos materiais e Metalurgia—Rio de Janeiro: Pontífice Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 573–577, 15 jan. 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2017.

MOUEDHEN, G. et al. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 124–135, jan. 2008.

MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 24–41, jan. 2017.

OUAISSA, Y. A. et al. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 177–184, mar. 2014.

PARSA, J. B.; CHIANEH, F. N. Evaluation of electro-coagulation method for decolorization and degradation of organic dyes in aqueous solutions. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 29, n. 11, p. 6, 2012.

PARSA, J. B.; VAHIDIAN, H. R. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 295–302, 1 set. 2011.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, out. 2013.

RSTUDIO. **RStudio | Open source & professional software for data science teams**. Disponível em: <<https://rstudio.com/>>. Acesso em: 28 de jan. 2023.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de informação de segurança de produto químico**, 17 out. 2022. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/sigma/d9891>>. Acesso em: 10 abr. 2023

SOUNNI, F. et al. Electrocoagulation of olive mill wastewaters to enhance biogas production. **Biotechnology Letters**, v. 40, n. 2, p. 297–301, fev. 2018.

SOUZA, A. R. C. DE. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação**. Mestrado em Engenharia Química—Toledo: Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.

SUN, Z.; LIU, Z.; HU, X. Mechanism of Electro-Coagulation with Al/Fe Periodically Reversing Treating Berberine Pharmaceutical Wastewater. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 63, p. 012026, maio 2017.

SYMONDS, E. M. et al. Reduction of nutrients, microbes and personal care products in domestic wastewater by a benchtop electrocoagulation unit. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 9380, ago. 2015.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Occurrence of contaminants of emerging concern in wastewater from nine publicly owned treatment works**, 2009. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/occurrence-cec-wastewater-9-treatment-work.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2021

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Treating contaminants of emerging concern: a literature review database**, 2010. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P1008IK3.PDF?Dockey=P1008IK3.PDF>>. Acesso em: 13 abr. 2021

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. DE L. **Biological Wastewater Treatment in Warm Climate Regions**. 2. ed. Reino Unido: IWA, 2006. v. 1

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of The Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, out. 2017.

YOSHIDA, G. et al. Removal of Tetracycline Antibiotics from Dairy Farm Wastewater by Electrocoagulation Using Iron Electrodes. **Journal of Water and Environment Technology**, v. 18, n. 3, p. 157–165, 2020.

ZAGKLIS, D. P.; BAMPOS, G. Tertiary Wastewater Treatment Technologies: A Review of Technical, Economic, and Life Cycle Aspects. **Processes**, v. 10, n. 11, p. 2304, 5 nov. 2022.

ZAIDI, S. et al. Electro-coagulation coupled electro-flotation process: Feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2798–2809, dez. 2019.

ZAIED, B. K. et al. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. **Science of The Total Environment**, v. 726, p. 138095, jul. 2020.

ZHAO, X.; ZHANG, B.; LIU, H. Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 472–476, 15 dez. 2010.

ZHUO, Q. et al. Catalytic decolorization of azo-stuff with electro-coagulation method assisted by cobalt phosphomolybdate modified kaolin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 81–87, 2 abr. 2007.

## APÊNDICE A – ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

```

## ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)
## Autor: Alexander de Souza Aragão (2023)

## 1. Preparação dos Dados -----
# Carregando pacotes

library(tidyverse)
library(ggrepel)
library(PerformanceAnalytics)
library(psych)
library(Hmisc)
library(readxl)

# Carregando dados
dados <- read_excel("eletro_dados.xlsx")

# Estatísticas descritivas
resDados <- dados %>% ## selecionando somente os resultados dos ensaios
  filter(amostra!="Bruta") %>%
  dplyr::select(amostra, condicao, corrente, tensao, tempo, pH, cond, EDQO
, temp_var)

# Calculando a carga elétrica
resDados <- resDados %>%
  mutate(carga = corrente*tempo*60)

## 2. Análise de Correlação -----
# Correlação de Pearson
pearson <- rcorr(as.matrix(resDados[,3:10]), type="pearson")

corr_coef <- pearson$r # Matriz de correlações
write_csv2(as.data.frame(corr_coef), "corr_coef_pca2.txt", col_names = TRUE
)
corr_sig <- round(pearson$p, 5) # Matriz com p-valor dos coeficientes

# Visualização do gráfico da Matriz de Correlações
chart.Correlation(resDados[,3:10], histogram = TRUE, pch = "+")

## 3. Análise por Componentes Principais ## -----
## Análise fatorial com todos os componentes
fatorial <- principal(resDados[,3:10],
  nfactors = length(resDados[,3:10]),
  rotate = "none",
  scores = TRUE)

# Definindo os autovalores
autovalores <- round(fatorial$values, 5)

# Identificação da variância compartilhada em cada fator
variância_compartilhada <- as.data.frame(fatorial$Vaccounted) %>%

```

```

slice(1:3)

rownames(variancia_compartilhada) <- c("Autovalores",
                                       "Prop. da Variância",
                                       "Prop. da Variância Acumulada")

write_csv2(
  data.frame(
    parametro = row.names(variancia_compartilhada),
    variancia_compartilhada),
  "autovalores_pca2.txt")

# Cálculo dos pesos fatoriais (weights)
weights <- as.data.frame(fatorial$weights)
write_csv2(data.frame(variavel = row.names(weights), weights), "weights_pca2.txt")

# Cálculo dos fatores (scores)
scores <- as.data.frame(fatorial$scores)
write_csv2(data.frame(ensaio = row.names(scores), scores), "scores_pca2.txt")

# Cálculo das cargas fatoriais (loadings)
loadings <- as.data.frame(unclass(fatorial$loadings))
write_csv2(data.frame(variavel = row.names(loadings), loadings), "loadings_pca2.txt")

## Análise fatorial com 2 componentes principais
# Modelo de análise
fatorial2 <- principal(resDados[,3:10],
                      nfactors = 2,
                      rotate = "none",
                      scores = TRUE)

# Loading plot com as cargas dos 2 primeiros fatores

loadings <- loadings[, 1:2] %>%
  data.frame() %>%
  rownames_to_column("variáveis")

scores <- scores[, 1:2] %>%
  data.frame() %>%
  rownames_to_column("variáveis")

plot <- loadings %>%
  ggplot(aes(x = PC1, y = PC2, label = variáveis)) +
  geom_segment(xend = 0, yend = 0, color = "red", linewidth = .8, arrow = a
rrow(ends = "first", length = unit(0.1, "cm"))) +
  geom_vline(aes(xintercept = 0), color = "black") +
  geom_hline(aes(yintercept = 0), color = "black") +
  expand_limits(x= c(-2, 2), y=c(-2, 2)) +
  theme_bw() +
  geom_point(data = scores, size = 2.5, shape = resDados$condicao) +
  geom_point(data = scores, size = 5, alpha = 0.08, stroke = 1, color = re

```

```
sDados$condicao) +  
  geom_text_repel()  
plot  
  
ggsave('loadings.png',  
        width = 6,  
        height = 4.5,  
        dpi = 1000)  
  
# Adicionando os fatores extraídos no banco de dados original  
resDados <- bind_cols(resDados,  
                      "fator 1" = scores$PC1,  
                      "fator 2" = scores$PC2)
```



***EESC • USP***