

## II-086 – APLICAÇÃO DO PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP) UTILIZANDO ELETRODO DE FERRO FUNDIDO

**Luana Damke**<sup>(1)</sup>

Engenheira Ambiental e Sanitarista. Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul campus Cerro Largo/RS.

**Mariana Jung**<sup>(2)</sup>

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS).

**Francine Bueno**<sup>(3)</sup>

Engenheira Ambiental e Sanitarista. Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul campus Cerro Largo/RS.

**Júnior Staudt**<sup>(4)</sup>

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS). Mestrando em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE).

**Fernando Henrique Borba**<sup>(5)</sup>

Doutor em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul campus Cerro Largo/RS.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Augusto Kliemann, 963 – Centro - Cerro Largo - RS - CEP: 97900-000 - Brasil - Tel: (55) 981502671 - e-mail: lu\_damke@hotmail.com

### RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a aplicação do processo eletro-Fenton (EF) na remoção de Ciprofloxacina em solução aquosa. Foi confeccionado um reator de escala laboratorial em sistema batelada, constituído a partir de um béquer de borossilicato composto por 4 placas de ferro fundido, com área efetiva entre placas de 152,22 cm<sup>2</sup>. Os experimentos foram conduzidos em pH inicial da solução de 5,6 e as variáveis investigadas foram: intensidade de corrente (I) (A), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (mg L<sup>-1</sup>) e taxa de O<sub>2</sub> dissolvido (L min<sup>-1</sup>). Em tempos de eletrólise de 0 a 90 minutos, foram retirados alíquotas da amostra para análise imediata de concentração de CIP, residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH da solução e ferro total dissolvido (FTD). Aplicando a metodologia de superfície de resposta (MSR) foi possível avaliar as melhores condições experimentais do processo: I (0,4 – 0,8 A), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (> 400 mg L<sup>-1</sup>) e tempo de eletrólise de 3 minutos, obtendo uma remoção da CIP superior a 83%. Sugere-se que reações paralelas e/ou simultâneas de eletrocoagulação e eletro-oxidação podem estar ocorrendo no reator EF. Este fato pode estar associado com a presença de íons de Ferro dissolvido na solução em condições de pH ≈ 7 e com o consumo imediato da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, favorecendo reações via eletrocoagulação. No entanto, os princípios do processo EF perfazem que na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, íons de ferro e injeção de O<sub>2</sub> dissolvido no meio reacional, ocorre à geração de radical hidroxila (•OH), favorecendo reações de oxidação (degradação e/ou mineralização) da CIP. O processo EF foi eficiente na remoção da CIP, possibilitando a minimização dos impactos no meio ambiente e prevenção às alterações e/ou mutações na flora e fauna aquática, assim como na saúde humana.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluente Emergentes, Ciprofloxacina, Oxidação Avançada.

### INTRODUÇÃO

Problemas ambientais vêm sendo cada vez mais relatados em países desenvolvidos ou em desenvolvimento, devido ao uso inadequado dos recursos naturais, à ineficiência da legislação, à falta de conscientização ambiental, dentre outros. Atualmente, um grupo de contaminantes vem sendo identificado em mananciais superficiais, subterrâneos e águas destinadas ao abastecimento público, sendo conhecido e caracterizado como poluentes emergentes. Dentre estes, podemos destacar os compostos farmacêuticos, cosméticos, pesticidas, entre outros que são dispostos no meio ambiente de forma inadequada (MACHADO et al., 2016).

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) convencionais têm baixa eficiência na remoção destes compostos, acarretando na contaminação dos mananciais, alterando significativamente a qualidade da biota e oferecendo risco a saúde da população (NAIDU et al., 2016). Sendo que atualmente as leis de âmbito nacional não

estabelecem padrões que regulamentam a quantidade máxima permitida desses contaminantes no meio ambiente, encontrados em águas residuárias, oriundas de estações de tratamento de esgoto, efluentes industriais, efluentes domésticos entre outros.

Neste contexto, se faz necessário a aplicação de tecnologias alternativas na busca de remoção e/ou degradação destes compostos, devido à persistência destes no meio ambiente em virtude de sua baixa biodegradabilidade. A comunidade científica tem avaliado um grupo de processos capazes de mineralizar, degradar e/ou remover estes compostos, sendo conhecidos como processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação do processo eletro-oxidativo avançado, denominado eletro-Fenton (EF) na remoção e/ou degradação de Ciprofloxacina. O processo eletro-Fenton foi baseado na combinação de cátodo e ânodo de ferro fundido. Foram testadas concentrações do reagente Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )), assim como, condições de taxa de  $\text{O}_2$  dissolvido ( $\text{L min}^{-1}$ ), pH inicial da solução, intensidade de corrente (A) e tempo de eletrólise (min). Para determinar as condições ótimas do processo EF foi aplicado uma metodologia de superfície de resposta (MSR).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para as determinações dos parâmetros pH, ferro total dissolvido (FTD), foi utilizada a metodologia descrita em Standard Methods (2005). Já para determinar a concentração residual de peróxido de hidrogênio foi realizada a partir do método do metavanadato de amônia, descrito por Nogueira et al. (2005).

## CIPROFLOXACINA

Foi preparada uma solução de CIP com concentração de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH inicial da solução de 5,6. Após o preparo da solução de CIP, foi ajustada a condutividade inicial da solução para  $1389,4 \mu\text{s cm}^{-1}$ . A partir da concentração inicial de CIP, foram preparadas diluições em concentrações de 0,1 a  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Baseado nas diluições foi construída uma reta de calibração, obtendo um  $R^2$  no valor de 0,997. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV/Vis em comprimentos de onda de 200 a 400 nm.

## PERFORMANCE ELETRO-FENTON (EF)

Um reator de escala laboratorial em sistema batelada foi utilizado para a remoção da CIP pelo processo de EF. O reator foi constituído a partir de um béquer de borossilicato com volume de 1000 mL. Foi inserido no béquer um eletrodo de ferro fundido, composto por 4 placas, instaladas em paralelo, com área efetiva entre placas de  $152,22 \text{ cm}^2$ . Os eletrodos foram arrançados de maneira bipolar em terminais positivos e negativos. Os mesmos foram conectados em uma fonte de corrente contínua.

Inicialmente um volume de 700 mL da solução de CIP foi adicionada no reator EF. Subsequente, foi acionada a injeção de  $\text{O}_2$  dissolvido ( $1,6 \text{ L min}^{-1}$ ), a fonte de corrente contínua na intensidade de corrente prevista (0,1 – 2,5 A), e adicionada uma concentração inicial desejada  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $146,4 - 853,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). Para todos os experimentos, a condição do pH inicial da solução foi de 5,6. Em tempos de eletrólise de 0, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 90 min., foi retirada uma alíquota submetendo-se a centrifugação (3000 rpm/120 s), e imediatamente determinadas as análises de concentração de CIP, residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e FTD. Todas as determinações analíticas foram realizadas em duplicatas. Nestes intervalos de tempo de eletrólise pré-determinados também foram monitorados o pH e a temperatura da solução. A cada 15 minutos de eletrólise foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos, minimizando com isso a passivação das placas, reduzindo a eficiência do processo.

## METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

Para determinar as melhores condições do processo EF na remoção da CIP dentro das faixas e/ou valores avaliados foi aplicado uma MSR. Inicialmente foi proposto um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) para avaliar a influência das variáveis independentes intensidade de corrente (A) e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$   $\text{mg L}^{-1}$  do reator EF, sobre a dependente (% de remoção da CIP em 3 minutos). Para verificar a significância dos coeficientes ( $q_1$  e  $q_2$ ) e suas interações, foi proposto um modelo polinomial de 2ª ordem. O DCCR foi desenvolvido a partir de três repetições nas condições centrais e quatro pontos axiais ( $\pm 1,41$ ), totalizando onze ensaios.

**Tabela 1 - Níveis das VIR do processo eletro-Fenton no DCCR.**

Variáveis Independentes do Reator (VIR)	Coeficientes	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	+1,41
Intensidade de Corrente	$q_1$	0,22	0,3	0,5	0,7	0,78
$[H_2O_2]$ mg L <sup>-1</sup>	$q_2$	75,7	200	500	800	924,3

Foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), dentro do intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05), para verificar a validação do modelo proposto, subsequente para avaliar a influência dos coeficientes lineares ( $q_1$  e  $q_2$ ), quadráticos ( $(q_1)^2$  e  $(q_2)^2$ ) e suas interações, fez-se a Estimativa de efeitos.

A partir da análise do diagrama de Pareto, é possível visualizar os efeitos das variáveis do processo. Para a variável dependente, foi apresentada uma superfície de resposta (3-D), delineando a influência da intensidade de corrente em função da  $[H_2O_2]$ . O ajuste dos valores observados (*experimental*) da remoção de CIP em função dos valores preditos (*modelo polinomial*) também foi avaliado.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi realizada a caracterização físico-química e espectrométrica da solução de Ciprofloxacina em concentração de 25 mg L<sup>-1</sup>, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 1 – Caracterização da solução de Ciprofloxacina (25 mg L<sup>-1</sup>)**

Análise	Parâmetro	Valor
Físico-Química	pH	5,6 ± 0,2
	Oxigênio Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	2,9 ± 0,2
	Condutividade elétrica (μs cm <sup>-1</sup> )	28,7 ± 0,9
Espectrométrica (EAM UV-vis)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	275,0
	Abs (u.a.)	2,6

A condutividade elétrica obtida inicialmente na solução de CIP foi de 28,7 μs cm<sup>-1</sup>, sendo insuficiente para a passagem de intensidade de corrente durante o processo EF. Com isso, se fez necessária a adição de NaCl para aumentar a condutividade, atingindo 1389,4 μs cm<sup>-1</sup>.

Para verificar a influência dos parâmetros operacionais do processo EF na remoção de CIP, foram realizados testes experimentais, investigando as melhores condições do processo para a aplicação da MSR. Inicialmente, os testes experimentais foram realizados em pH inicial da solução de 5,6 e na ausência da adição de concentração inicial de Fe<sup>2+</sup>. Todavia, foi possível identificar que em 5 minutos ocorreu uma redução da concentração da CIP para 0,9 mg L<sup>-1</sup> (ver Tabela 3, Exp. 3). Durante os experimentos é possível de observar que ocorre uma variação entre os valores obtidos, isso devido aos erros analíticos.

É possível identificar a necessidade de injeção da taxa de O<sub>2</sub> dissolvido (1,6 L min<sup>-1</sup>) na reação EF. Quando comparados os Exp. 3 e 4, foi possível observar uma maior eficiência de redução da CIP em condições submetidas à injeção de O<sub>2</sub> dissolvido (Exp. 3), alcançando uma concentração de 0,9 mg L<sup>-1</sup> em 5 minutos.

**Tabela 2 – Testes experimentais do processo EF na remoção da CIP**

Condições Operacionais do processo EF				*Concentração de CIP (mg L <sup>-1</sup> )						
Exp	I (A)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup>	O <sub>2</sub> L min <sup>-1</sup>	Tempo de eletrólise (min)						
				0	5	15	30	45	60	90
1	0,5	-	-	25,0	20,9	19,8	18,7	16,1	14,3	10,0
2	2,5	-	-	25,0	21,2	18,2	14,2	13,7	14,2	15,9
<b>3</b>	<b>0,5</b>	<b>500</b>	<b>1,6</b>	<b>25,0</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>0,8</b>
4	0,5	500	-	25,0	22,1	18,8	13,7	11,1	10,4	7,6
5	0,5	-	1,6	25,0	19,3	11,8	11,4	8,6	5,9	2,1
6	-	500	1,6	25,0	23,7	24,1	23,7	23,1	22,2	22,7
7	0,3	500	1,6	25,0	2,8	2,1	2,0	1,9	2,0	2,1
8	0,1	500	1,6	25,0	3,5	2,8	2,8	2,08	2,08	2,08

Da mesma forma, é possível observar a necessidade da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e da aplicação de uma intensidade de corrente (A). Observa-se que na ausência de uma destas variáveis, a eficiência de redução da CIP é inferior (ver Tabela 2, Exp. 5 e 6) quando comparado ao Exp. 3.

Dentro desta pesquisa, foi possível identificar que as variáveis intensidade de corrente (A), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e taxa de O<sub>2</sub> dissolvido (L min<sup>-1</sup>) influenciam diretamente na eficiência do processo EF na remoção e/ou degradação de CIP. Para tanto, foram consideradas nos ensaios experimentais do DCCR na MSR.

### **METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)**

Nas corridas experimentais do DCCR foram considerados constantes a condição inicial da taxa de O<sub>2</sub> dissolvido (1,6 L min<sup>-1</sup>) e o pH inicial da solução (5,6). Foi investigadas a influência dos parâmetros intensidade de corrente (A) e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (mg L<sup>-1</sup>) na eficiência do processo EF na remoção da CIP.

A remoção da CIP foi verificada em tempos de eletrólise de 3 a 60 min. Na MSR foram consideradas as porcentagens de remoção em tempo de eletrólise de 3 minutos, devido ao fato de que em tempos de eletrólise superiores o comportamento da remoção da CIP foi semelhante, implicando, com isso, na falta de significância dos parâmetros intensidade de corrente (0,22 – 0,78 A) e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (75,7 – 924,3 mg L<sup>-1</sup>) investigados. É possível observar que a eficiência do processo EF variou de 0 a 83,9%. Em condições de intensidade de corrente (A) ≤ 0,3 foi observado que o processo EF não apresenta remoção da concentração inicial da CIP, independente da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200, 500 e 800 mg L<sup>-1</sup>), conforme apresentado na Tabela 4.

**Tabela 3 – Corridas experimentais do DCCR na remoção da CIP em função do tempo de eletrólise de 3 min**

E.	Variáveis Independentes		Variável Dependente
	Intensidade de Corrente (A) (q <sub>1</sub> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> ) (q <sub>2</sub> )	(% remoção de CIP) 3 min
1	0,3	200	0
2	0,7	200	50,1
3	0,3	800	0
4	0,7	800	83,2
5	0,22	500	0
6	0,78	500	83,9
7	0,5	75,7	40,2
8	0,5	924,3	78,1
9	0,5	500	79,0
10	0,5	500	77,7
11	0,5	500	80,3

Dentro destas condições, o modelo quadrático proposto foi validado para a interpretação dos efeitos significativos das variáveis intensidade de corrente (A) e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] mg L<sup>-1</sup> do processo EF. Para avaliar o nível de influência das variáveis q<sub>1</sub> e q<sub>2</sub> foi aplicado a estimativa de efeitos, conforme apresentado na Tabela 6.

**Tabela 4 – Estimativas de efeitos para o DCCR**

Parâmetros	Coef.	Erro Padrão Coef.	<i>p</i> -valor
Média/Interc.	79,1	6,53	< 0,01
(q <sub>1</sub> )	31,7	4,02	< 0,01
(q <sub>1</sub> <sup>2</sup> )	-23,3	4,83	< 0,01
(q <sub>2</sub> )	10,8	4,00	0,04
(q <sub>2</sub> <sup>2</sup> )	-14,1	4,75	0,03
q <sub>1</sub> .q <sub>2</sub>	8,3	5,66	0,20

Conforme apresentado na Tabela 6, foi possível verificar que os efeitos dos termos lineares e quadráticos da intensidade de corrente (q<sub>1</sub> e q<sub>1</sub><sup>2</sup>) apresentaram maior efeito (*p*-valor < 0,01) na remoção da CIP, seguido dos termos lineares e quadráticos da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (q<sub>2</sub> e q<sub>2</sub><sup>2</sup>). Já a interação entre os coeficientes (q<sub>1</sub>.q<sub>2</sub>), não foi consideradas significativas (*p*-valor > 0,5). Para contextualizar a significância (*p*-valor < 0,05) dos efeitos das

variáveis do processo EF, foi elaborado o diagrama de Pareto (ver Figura 1), perfazendo possível a confirmação positiva da influência das variáveis do processo EF na % remoção de CIP.

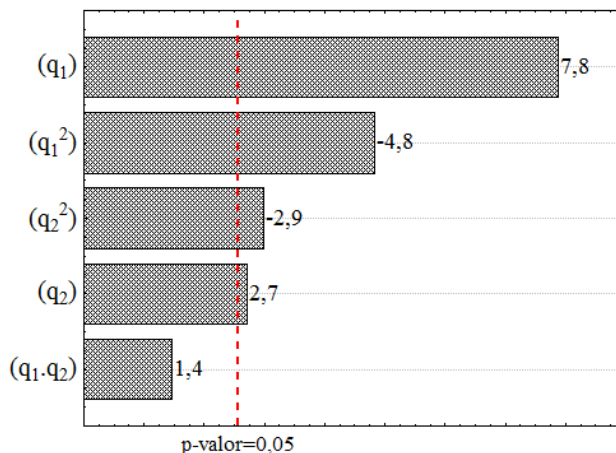


Figura 1 – Diagrama de Pareto dos coeficientes das variáveis do processo EF.

De acordo com a Equação 17 foram considerados apenas os coeficientes  $q_1$ ,  $q_1^2$ ,  $q_2$  e  $q_2^2$ , que apresentaram intervalo de confiança superior a 95% ( $p$ -valor < 0,05). Para prescrever a resposta dependente (% remoção de CIP), deverão ser considerados os valores codificados, previstos na Tabela 1.

$$\% \text{ remoção de CIP} = 79,1 + 31,7q_1 - 23,3 q_1^2 + 10,8 q_2 - 14,1 q_2^2 \quad \text{equação (1)}$$

Os resultados obtidos com a análise de variância (ANOVA) ( $p$ -valor < 0,5%) apresentaram um  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{estatístico}}$ , levando em consideração os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise de Variância (ANOVA)

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F		p-valor
					Calc.	Estat.	
% remoção CIP	Regressão	12477,26	5	2495,45	19,49	5,05	<0,05
	Resíduos	640,21	5	128,04			
	Total	13117,47	10				

Os valores experimentais, assim como as tendências das melhores condições do processo EF podem ser melhores visualizados pelas representações gráficas 2-D e 3-D, sendo consideradas a intensidade de corrente (A) e  $[H_2O_2]$  ( $mg L^{-1}$ ) em função da % remoção de CIP, conforme apresentado na Figura 1. Na Figura 2, observa-se que as melhores condições do processo EF são encontradas em intensidades de corrente de 0,4 a 0,8A e em concentrações iniciais de  $H_2O_2$  superiores a  $400 mg L^{-1}$ , obtendo remoções de CIP superiores a 83%.

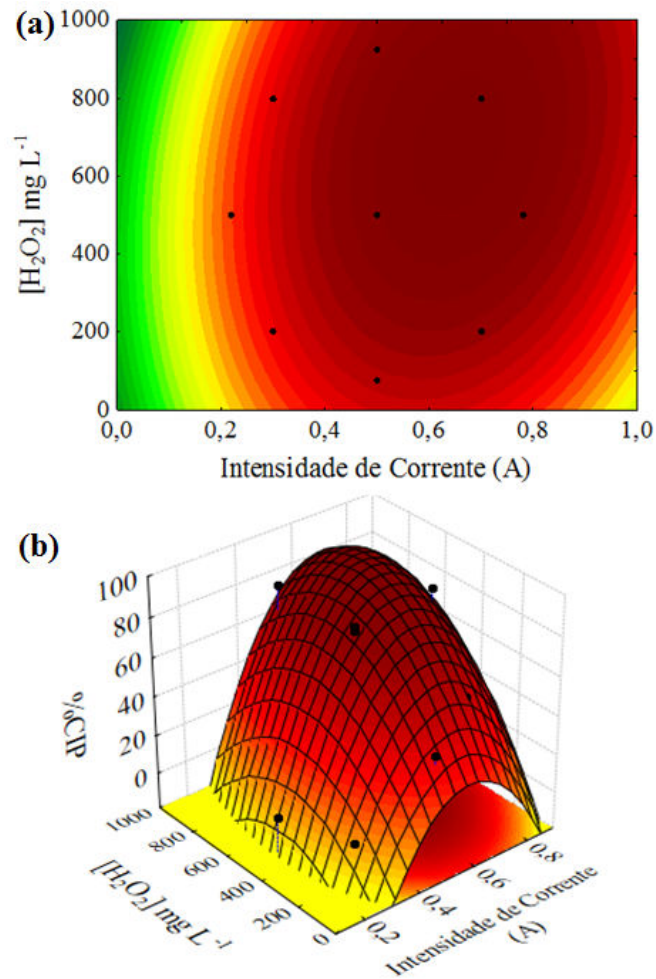


Figura 2 – Superfície de resposta da remoção de CIP, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D.

A reprodutibilidade dos resultados experimentais foi confirmada de acordo com o bom ajuste do modelo para a remoção de CIP, apresentado na Figura 3.

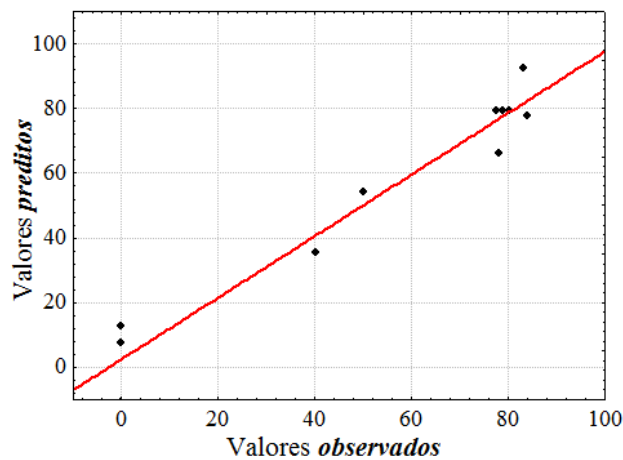


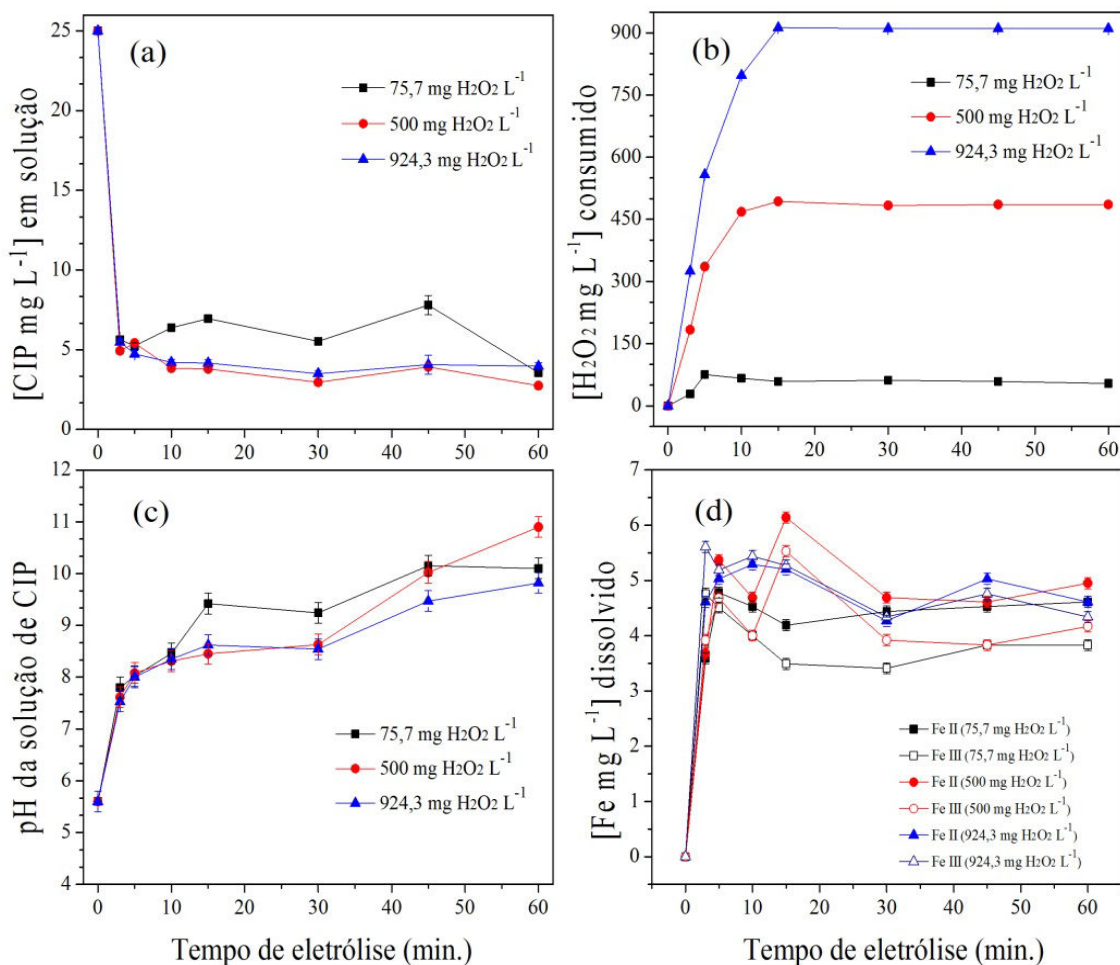
Figura 3 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos.

Com a aplicação da MSR foi possível verificar a influência e os efeitos de significância das variáveis do processo EF (intensidade de corrente ( $q_1$ ) e  $[H_2O_2]$  ( $q_2$ )) investigadas na % de remoção e/ou degradação de CIP. Para que se obtenha experimentalmente resultados satisfatórios deve-se considerar simultaneamente a

necessidade de aplicação de uma corrente contínua no processo superior a 0,4 A, assim como, a adição externa de uma concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  superior a  $400 \text{ mg L}^{-1}$ .

### CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS DO DCCR

A partir dos experimentos realizados na MSR, através do DCCR, foi possível analisar a influência do tempo de eletrólise de 3 a 60 min. Nos ensaios experimentais foram avaliados o comportamento da remoção da concentração inicial da CIP ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) consumido, pH da solução e  $[\text{Fe}]$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) dissolvido. Inicialmente, foram investigadas as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 75,7, 500 e  $924,3 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 4.



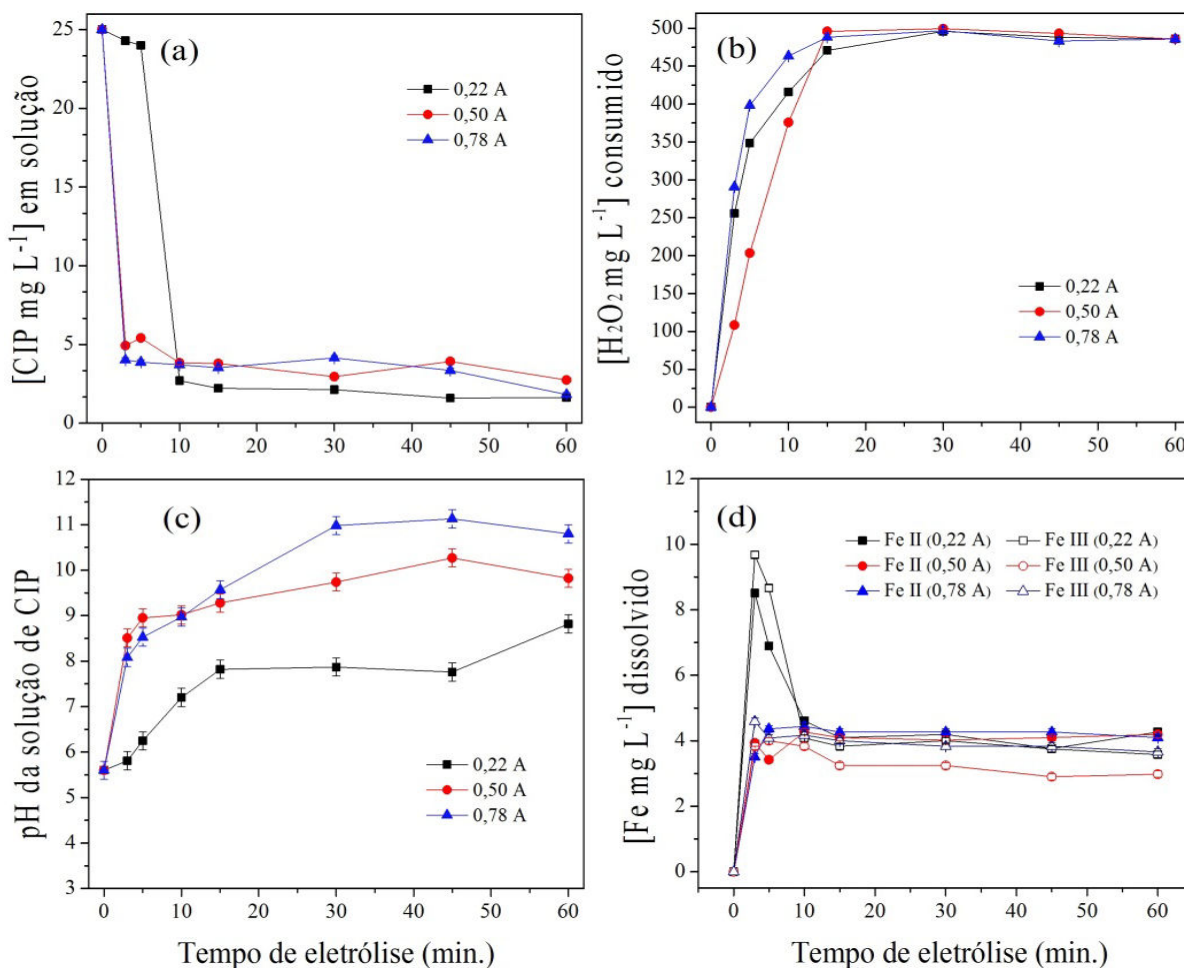
**Figura 4 – Avaliação da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do tempo de eletrólise. (a) concentração de CIP ( $\text{mg L}^{-1}$ ), (b)  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  consumido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), (c) pH da solução, (d)  $[\text{Fe}]$  dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ).**

Observa-se que a partir de 3 minutos a remoção da CIP permanece praticamente constante para todas as  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  avaliadas (ver Figura 4a). Na Figura 4b, é possível verificar que as  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  iniciais foram praticamente consumidas em 15 min. O comportamento do pH inicial da solução foi semelhante para todas as concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  investigadas, visto que em 3 minutos já foi possível observar uma evolução do pH da solução para aproximadamente 8 (ver Figura 4c). Consideravelmente, foi observada uma concentração entre 4 a 6  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe II e Fe III dissolvido na solução (ver Figura 4d).

Dentro destas condições, podemos verificar que o processo EF é eficiente em tempo de eletrólise de 3 min. O rápido aumento do pH inicial da solução e do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode desfavorecer as reações de EF e prevalecer reações de eletrocoagulação química, pois de acordo com Wang et al. (2001), em pHs > 5 o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem características de instabilidade, seletividade e rápida decomposição.



Na Figura 5, foram avaliadas as intensidades de corrente de 0,22, 0,5 e 0,78 A. Observa-se que em 3 minutos as melhores remoções da CIP foram para intensidades de corrente de 0,5 e 0,78 A, permanecendo praticamente constante até 60 minutos (ver Figura 5a).



**Figura 1 – Avaliação da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. (a) concentração de CIP (mg L<sup>-1</sup>), (b) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] consumido (mg L<sup>-1</sup>), (c) pH da solução, (d) [Fe] dissolvido (mg L<sup>-1</sup>).**

Foi observado, para estas condições de intensidade de corrente, um rápido consumo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ver Figura 5b). Observa-se que ocorre um maior aumento do pH inicial da solução em maior intensidade de corrente aplicada, o que pode estar associado com o consumo de H<sup>+</sup> para a solução. Na Figura 5d é possível observar um comportamento atípico para a intensidade de corrente de 0,22 A em tempo de eletrólise de 3 e 5 minutos.

Este fato pode estar relacionado com a baixa intensidade de corrente aplicada (0,22 A), não prevalecendo de imediato à ocorrência de reações de coagulação-floculação, visto que a concentração de CIP nestas condições não foi reduzida (ver Figura 5a), sugerindo, contudo, que em tempos de eletrólises superiores pode ter ocorrido complexação do Ferro dissolvido com a CIP (pH ~ 7), para posterior precipitação e remoção parcial da CIP em solução.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Baseado na aplicação do processo EF na remoção de CIP foi possível concluir que os poluentes emergentes estão continuamente presentes em águas superficiais, subterrâneas e potáveis, perfazendo a necessidade de se aplicar processos alternativos de elevada eficiência para descontaminação destas águas.

O processo EF apresentou elevada eficiência na remoção de CIP em solução aquosa, alcançando uma remoção da concentração inicial da CIP de 79 a 84 %, em 3 minutos de eletrólise. A MSR foi eficaz na determinação das melhores condições de intensidade de corrente (A) e concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, assim como avaliar os efeitos significativos (p-valor < 0,05) destas variáveis e de suas interações na influência da eficiência do processo EF.

Reações paralelas e/ou simultâneas de eletrocoagulação (remoção) e eletro-oxidação (degradação) podem estar ocorrendo no reator de EF. Este fato pode estar associado com a presença de íons de Ferro dissolvido na solução em condições de pH ~ 7 e consumo imediato da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, favorecendo contudo reações via eletrocoagulação. No entanto, os princípios do processo EF perfazem que na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, íons de ferro e injeção de O<sub>2</sub> dissolvido no meio reacional, ocorre a geração de radical hidroxila (•OH), perfazendo reações oxidação (degradação e/ou mineralização) da CIP.

Embora exista a presença de íons de ferro dissolvido na solução, estas concentrações não extrapolam os limites máximos estabelecidos pela CONAMA 357/05.

Para finalizar, pode-se destacar que o processo EF foi eficiente na remoção da CIP (remoção e/ou degradação), possibilitando, contudo, a investigação mais detalhada das variáveis do processo para posteriormente aplicação em escala real, como proposta de pós-tratamento (terciário) de águas de abastecimento, residuárias, dentre outras. Com isso, é possível minimizar os impactos no meio ambiente e prevenir alterações e/ou mutações na flora e fauna aquática, assim como na saúde humana.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
2. MACHADO, Kelly C. et al. *A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil*. *Science of The Total Environment*, v. 572, p. 138-146, 2016.
3. NAIDU, R., ESPANA, V. A. A., LIU, Y., JIT, J. *Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management*. *Chemosphere*, v. 154, p. 350-357, 2016.
4. NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PARTERLINI, W. C. *Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate*. *Talanta*, v. 66, p. 86-91. 2005.
5. WANG, Q., LEMLEY, A. T. *Kinetic model and optimization of 2, 4-D degradation by anodic Fenton treatment*. *Environmental science & technology*, v. 35, n. 22, p. 4509-4514, 2001.