



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

GABRIEL PAIVA OUREM

**TÍTULO: DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE METFORMINA
ATRAVÉS DO USO COMBINADO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
ELETROQUÍMICOS E CLÁSSICOS**

RECIFE

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL PAIVA OUREM

**TÍTULO: DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE METFORMINA
ATRAVÉS DO USO COMBINADO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
ELETROQUÍMICOS E CLÁSSICOS**

TCC apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de tecnologia e geociência, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Daniella Carla Napoleão
Coorientador(a): Ingrid Larissa da Silva Santana

RECIFE

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Ourem, Gabriel Paiva.

Degradação do fármaco cloridrato de metformina através do uso combinado de processos oxidativos avançados eletroquímicos e clássicos / Gabriel Paiva Ourem. - Recife, 2025.

47

Orientador(a): Daniella Carla Napoleão

Coorientador(a): Ingrid Larissa da Silva Santana

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2025.

Inclui referências, apêndices.

1. POA. 2. foto-Fenton. 3. eletro-Fenton. I. Napoleão, Daniella Carla . (Orientação). II. Santana, Ingrid Larissa da Silva . (Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)

GABRIEL PAIVA OUREM

TÍTULO DO TRABALHO: DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE METFORMINA ATRAVÉS DO USO COMBINADO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS E CLÁSSICOS

TCC apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de tecnologia e geociência, como requisito para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 04/04/2025.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br DANIELLA CARLA NAPOLEAO
Data: 11/04/2025 13:40:20-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr^a. Daniella Carla Napoleão (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br LUCIANO COSTA ALMEIDA
Data: 14/04/2025 11:18:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
gov.br ALEX LEANDRO ANDRADE DE LUCENA
Data: 11/04/2025 14:51:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Alex Leandro Andrade de Lucena (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Gostaria de mencionar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que colaboraram para que minha experiência deste trabalho de conclusão de curso se tornasse a melhor possível. Primeiramente a Deus e aos meus pais, Valeria e Pedro, por todo o carinho, amor, engajamento e apoio incondicional ao longo de toda a trajetória. Agradeço também à minha namorada, Maria Allycia, pela sua ajuda em momentos difíceis, estressantes, por me manter sempre de cabeça erguida. Aos meus amigos de graduação Aline, Gabriel, Graziella e Thiago, sem vocês nada dessa trajetória seria do mesmo jeito, vocês são os maiores pilares que tenho para conseguir trilhar minha caminhada até o momento, meus sinceros agradecimentos

Por fim, agradeço a todos os amigos da pós-graduação que me auxiliaram nesse momento. Meu agradecimento especial à professora Daniella, minha orientadora acadêmica e à aluna da pós-graduação Ingrid, minha coorientadora, onde seus conhecimentos e experiências foram fundamentais para minha formação acadêmica e profissional.

“Se eu cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro de gigantes”

-Isaac Newton

RESUMO

O aumento do consumo de medicamentos, intensificado pela pandemia de COVID-19, impulsionou a automedicação e a maior geração de efluentes farmacêuticos. Os poluentes orgânicos persistentes (POP), como o fármaco cloridrato de metformina, afetam o meio ambiente e a saúde. Desse modo, processos oxidativos avançados clássicos (POA) e eletroquímicos (POAE) são aplicados como tratamentos alternativos para degradação destes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver eletrodo de grafite impregnado com magnetita para ser empregado como ânodo e assim realizar o estudo combinado de POA empregando o processo eletro-Fenton (EF) prosseguido pelo foto-Fenton (FF) para degradar o fármaco cloridrato de metformina. Diante disso, o maior percentual de degradação (95,22 %) foi alcançado após 45 min de EF seguido de mais 30 min de FF. Tal resultado foi obtido ao utilizar o ânodo desenvolvido e grafite puro como cátodo, cloreto de sódio como eletrólito ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $30 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 3 cm de distância entre os eletrodos. A partir da caracterização do catalisador na superfície do eletrodo, pode-se verificar a estabilidade térmica do eletrodo de grafite, da magnetita e do eletrodo impregnado. Além disso, a técnica FT-IR permitiu identificar bandas próximas a 3600 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} que caracterizam a presença de água e 558 cm^{-1} que está associada as ligações Fe-O. Nas micrografias de MEV foi verificado que a superfície do eletrodo de grafite apresenta porosidade de forma irregular. De forma complementar, as análises feitas por MEV/EDS permitiram verificar a presença de ferro (Fe) (42,7%) e oxigênio (O) (31,5%) na superfície do eletrodo, indicando a presença do catalisador. A determinação de teor de Fe resultou em $60,18 \pm 0,47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o eletrodo, $0,08 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a solução inicial e $0,24 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a solução final. Além disso, os dados do acompanhamento cinético apresentaram ajuste satisfatório a modelos de pseudo-primeira ordem. Ainda no estudo cinético foi quantificada $2,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e $25,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloro livre no sistema. Os ensaios de toxicidade permitiram inferir que ao longo do tratamento o perfil de toxicidade resultou como não tóxico para a cebola amarela e tóxico para a de couve-brócolis.

Palavras-chave: POA; foto-Fenton; eletro-Fenton;

ABSTRACT

The increased consumption of pharmaceuticals, intensified by the COVID-19 pandemic, has led to a rise in self-medication and a greater generation of pharmaceutical effluents. Persistent organic pollutants (POPs), such as the drug metformin hydrochloride, pose environmental and health risks. In this context, classical advanced oxidation processes (AOPs) and electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) have been applied as alternative treatments for the degradation of these contaminants. Therefore, the aim of this study was to develop a graphite electrode impregnated with magnetite to be used as an anode and to investigate the combined application of AOPs, employing the electro-Fenton (EF) process followed by photo-Fenton (PF) for the degradation of metformin hydrochloride. The highest degradation rate (95.22%) was achieved after 45 minutes of EF followed by an additional 30 minutes of PF. This result was obtained using the developed anode, pure graphite as the cathode, sodium chloride as the supporting electrolyte ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), a current density of $30 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, and an electrode gap of 3 cm. Characterization of the catalyst on the electrode surface indicated thermal stability of the graphite, magnetite, and the impregnated electrode. FT-IR analysis revealed characteristic bands near 3600 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} , associated with water, and a band at 558 cm^{-1} corresponding to Fe-O bonds. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed that the graphite electrode surface exhibited irregular porosity. Additionally, SEM/EDS analyses confirmed the presence of iron (Fe) (42.7%) and oxygen (O) (31.5%) on the electrode surface, indicating the presence of the catalyst. The quantification of iron content resulted in $60.18 \pm 0.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the electrode, $0.08 \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the initial solution, and $0.24 \pm 0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the final solution. Furthermore, the kinetic monitoring data showed good agreement with pseudo-first-order models. Within the kinetic study, $2.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 and $25.40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of free chlorine were quantified in the system. Toxicity assays indicated that, over the course of treatment, the toxicity profile was non-toxic for yellow onion and toxic for broccoli sprouts.

Keywords: AOP; photo-Fenton; electro-Fenton.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	FÁRMACOS.....	15
2.1.1	METFORMINA	15
2.2	DETECÇÃO DE FÁRMACOS.....	16
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	17
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS.....	18
2.4.1	Eletro-Fenton	18
2.4.2	Desenvolvimento do eletrodo	19
2.5.	CINÉTICA.....	20
2.6	TOXICIDADE.....	21
3.	METODOLOGIA	23
3.1	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO FÁRMACO	23
3.2	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS	24
3.2.1	Eletro-Fenton	24
3.2.1.1	Impregnação da superfície do eletrodo de grafite com magnetita	25
3.2.3	Caracterização do eletrodo	25
3.2.4	Foto-Fenton	26
3.3	ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO	28
3.3.1	Avaliação de geração e consumo de peróxido de hidrogênio	28
3.2.2	Avaliação de geração e consumo de cloro livre	29
3.4	TOXICIDADE.....	29
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO FÁRMACO.....	30
4.2	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS	31
4.2.1	Eletro-Fenton	32

4.2.2	Caracterização do eletrodo	33
4.3	ESTUDO CINÉTICO PARA O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO	36
4.3.1	Avaliação de geração e consumo de peróxido de hidrogênio	38
4.3.2	Avaliação de geração de cloro livre	40
4.4	TOXICIDADE.....	41
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
5.1	CONCLUSÃO.....	43
5.2	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	43
	REFERÊNCIAS	44
	APÊNDICE A	50
	APÊNDICE B	50
	APÊNDICE C	50
	APÊNDICE D	51

1. INTRODUÇÃO

O elevado consumo de medicamentos vem aumentando nos últimos anos, sobretudo após a pandemia do COVID-19 e como consequência a automedicação se tornou uma prática mais comum, por mais que não seja recomendada. Esses hábitos não saudáveis têm contribuído para que cada vez mais doenças crônicas e degenerativas (Melo *et al.*, 2021). O uso indiscriminado de medicações tem contribuído com o aumento da produção de medicamentos, resultando em uma maior geração de efluentes provenientes da indústria farmacêutica (Toneta *et al.*, 2020).

Esse tipo de água residuária quando descartada de forma indevida no meio ambiente pode gerar diversos problemas ambientais e para saúde pública, devido ao grau de toxicidade que a maioria dos fármacos apresenta quando estão em vias aquosas. Isso ocorre pois eles são considerados desreguladores endócrinos além de apresentar potencial de bioacumulação, dificultando o funcionamento natural dos ecossistemas (Silva *et al.*, 2023).

Os compostos farmacêuticos têm características como persistência no ambiente, atividade biológica, toxicidade e bioacumulação, que causam impactos negativos para o meio ambiente, fazendo parte de um grupo conhecido como poluentes orgânicos persistentes (POP) (Ribas; Silva, 2022). Para os POP é necessário o uso de tratamentos alternativos mais eficientes, pois os métodos convencionais (físicos, químicos e biológicos) comumente aplicados em estações de tratamento de efluentes (ETE) apresentam eficiência limitada para tratar esse tipo de contaminante (Caminada *et al.*, 2023).

Para tratar efluentes que contém POPs em sua composição são usados tratamentos alternativos como, adsorção e os processos oxidativos avançados (POA). Os POA promovem a geração de radicais oxidantes não seletivos, por exemplo o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (Wang; Wang, 2020). Além disso, os POA podem ser classificados com suas variantes, como químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos (Bisognin *et al.*, 2023).

Ao avaliar todos os tipos de POA, os processos oxidativos avançados eletroquímico (POAE), destacam-se devido a eletrogeração de espécies oxidativas, como por exemplo o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), sem necessidade de adição de produtos químicos no meio reacional (Wang; Wang, 2020). Dentre os vários POAE, o processo eletro-Fenton combina a utilização de uma fonte de ferro, que pode ser na

forma de eletrodo ou de eletrólito, com a geração contínua do H_2O_2 . Além disso, o EF pode ser combinado com o POA clássico foto-Fenton para alcançar uma degradação mais eficaz (Bisognin *et al.*, 2023).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo utilizar os processos oxidativos avançados eletroquímicos e clássicos, de forma combinada, como tratamento alternativo para tratar o fármaco cloridrato de metformina. Para atingir os objetivos foram delineados os seguintes específicos:

- Desenvolver um eletrodo de grafite impregnado com magnetita para aplicação nos processos oxidativos avançados;
- Verificar a eficiência do sistema combinado POAE e POA;
- Acompanhar a geração de H_2O_2 e cloro livre no sistema;
- Estudar a cinética de degradação do fármaco;
- Avaliar a toxicidade da amostra antes e após submissão ao tratamento frente a sementes.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FÁRMACOS

Os fármacos são substâncias sintéticas estáveis, produzidos para serem resistentes, o que lhes confere uma característica recalcitrante quando presentes no meio ambiente (Liu *et al.*, 2022). Como são descartados, em sua maioria, de forma incorreta ou indireta pela sociedade, acabam sendo despejados em matrizes aquáticas como rios e oceanos, causando riscos à vida marinha e comprometendo fauna e flora. Além de causar o surgimento e proliferação de bactérias resistentes (Teixeira *et al.*, 2021).

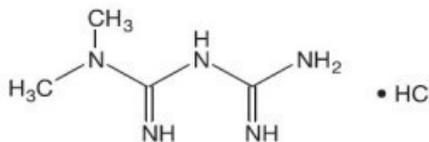
Dados do Ministério da Saúde indicam que o Brasil apresenta alta prevalência de doenças crônicas como hipertensão arterial, que afeta mais de 30 milhões de pessoas, e diabetes, que acomete 15,7 milhões de brasileiros (Brasil, 2022). Conseqüentemente, ocorre o aumento de consumo de medicamentos utilizados para tratamento e controle destas doenças (Milan *et al.*, 2024).

2.1.1 Metformina

Diferentes tipos de fármacos também têm sido identificados no meio ambiente, como por exemplo a metformina que é utilizada no medicamento para tratamento de diabetes tipo II. A maioria dos remédios indicados para tratamento dessa doença são hipoglicemiantes orais, injetáveis, inaláveis e as diferentes preparações de insulina (Oliveira *et al.*, 2019). Além do uso para diabetes, a metformina também pode ser utilizada para tratar a síndrome do ovário policístico (SOP) que causa a redução da fertilização e a resistência à insulina no corpo (Feitosa *et al.*, 2024).

A metformina é vendida comercialmente como cloridrato de metformina, sendo obtida através da reação de dimetilamina, ácido clorídrico e dicianodiamida (Balakrishnan *et al.*, 2022). Sua estrutura química é demonstrada na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química do cloridrato de metformina



Fonte: Farias *et al.*, (2023).

Para estudar compostos farmacêuticos são utilizadas algumas técnicas analíticas para identificação e quantificação, como por exemplo a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta visível (UV-Vis).

2.2 DETECÇÃO DE FÁRMACOS

A identificação e quantificação de fármacos é comumente realizada a partir da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou pela espectrofotometria de ultravioleta visível (UV-Vis). Para análises mais precisas, a cromatografia é fundamental para esses tipos de amostras que estão em fases aquosas e garantir qual analito está sendo detectado no sistema (Abed *et al.*, 2020).

Sha'at *et al.* (2022), avaliaram a detecção do fármaco metformina utilizando a CLAE com diferentes tipos de proporções de fase móvel, foi utilizado metanol, acetonitrila, água acidificada com soluções tampões, a solução de fase móvel mais satisfatória para o estudo foi acetonitrila com tampão de pH 3/ metanol 70/30 (V/V)

com uma vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, fase estacionária utilizada foi uma coluna C18 com 35°C e detector ultravioleta. O fármaco foi detectado no comprimento de onda de 235 nm.

Wu *et al.* (2024), analisaram a detecção da metformina utilizando a técnica de absorção molecular ultravioleta-visível, em que foi construída uma curva analítica de 2,5 até $12,5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em um comprimento de onda de 290 nm com o resultado do coeficiente de correlação igual a 0,997. Os autores concluíram que o método é prático e rápido quando comparado com outras técnicas analíticas como a cromatografia.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Como já mencionado, as estações de tratamento de efluentes (ETE), em sua maioria, não possuem tecnologias eficientes para remover esse contaminantes recalcitrantes como os fármacos. Isto acontece, pois tratamentos como coagulação, floculação e decantação não são capazes de removê-los ou degradá-los completamente, fazendo com que esse tipo de poluente ainda se mantenha no efluente. Assim, é necessário utilizar de processos mais específicos para tratar de maneira mais eficaz essa problemática (Saravanan *et al.*, 2022).

Com essa dificuldade, os tratamentos alternativos são a chave para tratar esses contaminantes, como por exemplo os processos oxidativos avançados (POA). Nos tratamentos via POA, ocorre a quebra da molécula do poluente de diferentes formas, a citar a ação de um oxidante, como por exemplo o peróxido de hidrogênio que atua na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (Saravanan *et al.*, 2022).

Durante o processo oxidativo avançado, tem-se a etapa da fotólise do peróxido de hidrogênio. Nela, há formação do radical hidroxila conforme demonstrado nas Equações de 1 a 4 (Wang; Wang, 2021).



Roy; Moholkar (2024), avaliaram o tratamento via processo oxidativo avançado foto-Fenton para degradação do fármaco carbamazepina, em que foi empregado

ZnO/ZnFe₂O₄ (500 mg·L⁻¹) como catalisador, radiação UV-C e tempo de tratamento de 60 min. Os autores atingiram 98% de degradação do fármaco ao final do processo.

Serna *et al.* (2024), analisaram a degradação do fármaco sulfametoxazol (0,03 mmol·L⁻¹) via fotoperoxidação, em que foram utilizadas lâmpadas UV-C de 15 W cada, pH igual a 8 e concentração de peróxido de hidrogênio (3750 μmol·L⁻¹) em 90 min de tratamento. Os autores obtiveram uma degradação de 98% do contaminante ao finalizar o tratamento.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS

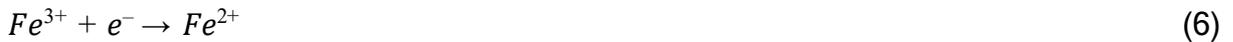
Entre os tipos de POA, merecem destaque os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE), pois não possuem a necessidade de adição de compostos oxidantes, visto que ao longo do processo ocorre a eletrogeração do radical que tem capacidade de degradação dos contaminantes (Tonholo *et al.*, 2019). Dentro dos POAE existe o sistema eletro-Fenton, em que se utiliza um catalisador a base de ferro para ocorrer a geração do radical oxidante e tornando assim o processo mais eficaz (Forti *et al.*, 2021).

2.4.1 Eletro-Fenton

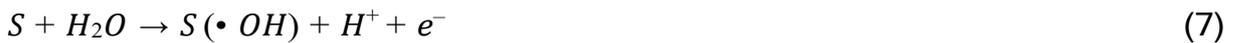
O processo eletro-Fenton (EF) é baseado na geração contínua de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em presença de ferro. O H₂O₂ é produzido na região catódica do sistema, como descrito na Equação 5. Já os íons ferrosos (Fe²⁺) que atuam como catalisador podem ser formados a partir de um ânodo de sacrifício (Equação 8). Isso favorece a formação do radical hidroxila (•OH) responsável pela degradação do contaminante. Além disso, os íons férricos (Fe³⁺) são eletro regenerados, conforme apresentado na Equação 6. Diante do exposto, fica evidenciado que é possível a não adição externa do peróxido de hidrogênio e a diminuição da concentração de ferro, demonstrando as vantagens do processo.

Deharia; Rajoria; Sagal (2024), degradaram o fármaco doxíciclina empregando o processo EF. Os autores utilizaram eletrodos de titânio como cátodo e óxidos metálicos de titânio, rutênio e irídio como ânodo, foi empregada uma densidade de corrente de 11,63 mA·cm⁻² e um tempo de tratamento de 73 min, atingindo-se uma degradação de 91% do fármaco, ao fazer uso de sal a base de ferro como eletrólito.

Cátodo:



Ânodo:



Em que, S significa a superfície do eletrodo anódico.

2.4.2 Desenvolvimento do eletrodo

Em um sistema eletroquímico os eletrodos são componentes essenciais para otimização da eficiência do processo. Com essa finalidade, são utilizados diferentes materiais para avaliar as transferências dos elétrons, variando de materiais como eletrodos de ferro, alumínio ou de grafite (Grecco *et al.*, 2022).

Para desenvolvimento de novos eletrodos, barras de grafite podem ser empregadas como uma opção viável economicamente para servir como suporte para impregnação de ferro, aumentando a eficiência do tratamento. Além disso, é ambientalmente favorável, uma vez que é constituído por átomos de carbono (Grecco *et al.*, 2022). A modificação no material pode acontecer ao depositar íons metálicos na superfície do eletrodo de carbono fazendo com que a reação necessária para geração de radical hidroxila se dê de forma ainda mais rápida (Roslan *et al.*, 2024).

Em estudo realizado por Rahini *et al.* (2024), foi estudada a degradação do diclofenaco utilizando o processo EF, em que foi empregado Ti/RuO₂-TiO₂ como ânodo e grafite como cátodo, os sais utilizados foram o sulfato de sódio (0,5 mol·L⁻¹), densidade de corrente de 20 mA·cm⁻² em que a maior degradação atingida foi em 270 min de tratamento com degradação de 98% do fármaco.

No trabalho feito por Gonçalves; Silva; Pereira (2023), foi avaliada a degradação do fármaco sulfanilamida via EF, em que foi empregado um cátodo de carbono modificado com politetrafluoretileno (PTFE) e um eletrodo de platina como ânodo. A densidade de corrente utilizada foi de 60 mA·cm⁻², como eletrólito foi empregado o sulfato de sódio (0,05 mol·L⁻¹). Os autores atingiram uma degradação de 53% do poluente em estudo.

2.4 CINÉTICA

Quando os poluentes são degradados por POA, ocorrem diversas reações paralelas. Com intuito de entender o mecanismo de degradação da molécula, existem alguns modelos estudados que conseguem descrever este tipo de tratamento (Duan *et al.*, 2021). De acordo com a literatura, o processo oxidativo avançado segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (PPO) para degradação de contaminantes farmacêuticos, avaliando sistema linear para adequar a cinética de degradação via POA (Ganiyu *et al.*, 2021). Esse tipo de modelo de pode ser descrito matematicamente pela Equação 9 (Zhou *et al.*, 2019).

$$\frac{C_t}{C_0} = - kt \quad (9)$$

Em que, C_t e C_0 são as concentrações do contaminante ao logo do tempo t e zero (mg. L^{-1}) respectivamente. Existem também, k que é a constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

De acordo com o modelo proposto por Chan; Chu (2003), o comportamento cinético de PPO pode ser demonstrado pela Equação 10.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (10)$$

Em que, ρ (min) e σ (adimensional) são constantes referentes a cinética da reação e sua capacidade de oxidação respectivamente.

Com isso ao linearizar a Equação 10 é possível determinar os valores para ρ e σ , de acordo com a Equação 11.

$$\frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} = \rho + \sigma t \quad (11)$$

Outro modelo que pode ser utilizado para descrever a cinética da reação seria o proposto por He *et al.*, (2016), demonstrado na Equação 12.

$$-\frac{dC}{dt} = krKc = Kc \quad (12)$$

Sendo, C a concentração do contaminante ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e k a taxa de reação pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Ganiyu *et al.* (2022), avaliaram o comportamento cinético do tratamento de contaminantes como hidrocarbonetos em linhas de produções aquosas de óleos

industriais. Os autores aplicaram a o peróxido de hidrogênio como componente oxidante juntamente com radiação ultravioleta. Eles identificaram que os processos utilizados seguem a cinética de pseudo-primeira ordem como descrito por Chan; Chu (2003) e He *et al.*, (2016).

Zhou *et al.* (2020), analisaram a degradação cinética de 20 contaminantes farmacêuticos, como o sulfametoxazol, sulfametazina, salbutamol, propranolol e naproxeno. Foram utilizados o sistema de fotoperoxidação e radiação ultravioleta, com um tempo de 30 min de processo e concentração de $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do oxidante. Os resultados obtidos seguem um perfil cinético de pseudo-primeira ordem.

Após avaliar o comportamento cinético, é necessário também avaliar a toxicidade dos contaminantes antes e após o processo de tratamento empregado. Esta etapa é fundamental para avaliar se ocorreu possível formação de produtos intermediários ao longo do processo e, se estes são ou não mais tóxicos que o contaminante original.

2.5 TOXICIDADE

Ao realizar tratamento via processos oxidativos avançados, o principal objetivo é degradar completamente o contaminante. Contudo, quando não acontece a mineralização completa podem ser gerados outros componentes indesejáveis para o processo. A geração desses produtos intermediários pode apresentar teor de toxicidade menor, igual ou superior ao do contaminante estudado (Wang; Wang, 2021).

Por este motivo, podem acontecer reações colaterais indesejáveis, que por sua vez, podem afetar o potencial de toxicidade do meio, alterando assim a composição do efluente tratado (Tufail *et al.*, 2021). Neste sentido, ensaios de toxicidade vêm sendo realizados para entender melhor quais os possíveis efeitos tóxicos causados pelos efluentes. Estes ensaios são realizados para análise de reprodução, crescimento, desenvolvimento e mortalidade do organismo selecionado, como por exemplo microrganismo e plantas.

Boontham; Phattarapattamawong (2025), avaliaram a toxicidade em efluentes contaminados com atrazina, empregando o processo de oxidação anódica. Para tal, foi utilizado titânio como cátodo e como ânodo diamante dopado com boro (DDB). O eletrólito usado no sistema consistiu em uma solução de cloreto de sódio ($0,0172 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), por um período de 120 min. Os autores atingiram uma degradação de 84%

do fármaco e foram utilizadas pelos autores sementes de espinafre d'água (*Ipomoea aquatica*) e arroz (*Oryza sativa*).

Silva *et al.* (2021), analisaram a toxicidade em efluentes farmacêuticos em que foi empregado o processo eletro-Fenton com diferentes tipos cátodo, como por exemplo de titânio e óxido de titânio enquanto o ânodo foi composto por óxidos metálicos de rutênio, irídio e titânio ($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$) e de diamante dopado com boro, foi utilizado como eletrólito o sulfato de sódio a uma concentração de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e um tempo de tratamento de 6 h. Os autores alcançaram a degradação de 96,3% do contaminante. Foram feitas avaliações em algas, sementes de espinafre e sementes de alfafa, resultando em efeitos de não toxicidade para o efluente final após o tratamento proposto.

Para avaliação da toxicidade, utilizando sementes, são calculados os índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) de acordo com as Equações 13 e 14.

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (13)$$

$$IG = ICR \left(\frac{SGA}{SGC} \right) 100 \quad (14)$$

Em que: CRA é o comprimento da raiz total da amostra, CRC é o comprimento da raiz total no controle, SGA é o número de sementes germinadas e SGC é o número de sementes germinadas no controle.

3 METODOLOGIA

Nessa seção estão descritos os materiais e métodos que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso. Além disso, estão descritas as metodologias para tratamento do fármaco a partir da combinação de processos oxidativos avançados (POA), sendo eles o sistema eletroquímico e o sistema clássico com reator de bancada utilizando processo foto-Fenton. Posteriormente, foi realizada a avaliação de geração de peróxido de hidrogênio e cloro no sistema, bem como o acompanhamento cinético e de toxicidade.

3.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO FÁRMACO

A metodologia de identificação empregada nesse trabalho se deu através da técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta/visível (UV/Vis), empregando um equipamento Metash (modelo UV-5100). Para preparação das soluções foi utilizado o princípio ativo do fármaco cloridato de metformina (Lote: 055806) da farmácia Fórmula de manipulação.

Primeiramente foi feita uma varredura espectral de 200 a 450 nm, com o objetivo de determinar o comprimento de onda (λ) característico do fármaco. No λ selecionado, foi construída uma curva analítica com faixa linear de 1 a 15 mg·L⁻¹ para realizar a quantificação do contaminante antes e depois de submetê-lo aos tratamentos propostos. Para assegurar a confiabilidade do método adotado, foram estabelecidos os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), bem como a linearidade (avaliada por meio do coeficiente de correlação e análise dos resíduos dos resultados), precisão (calculada com base no coeficiente de variação) e exatidão (método de adição de padrão, resultados com base no % de Recuperação), de acordo com a Resolução nº 166 de 2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017).

3.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS

Para ensaios de degradação empregando processos combinados foi preparada a solução de trabalho do cloridrato de metformina em água destilada com concentração de 10 mg·L⁻¹. Desse modo, a primeira etapa consistiu em avaliar o sistema eletro-Fenton seguido do foto-Fenton. Os experimentos foram realizados em bateladas, com pH natural em torno de 5, com tempos de tratamento diversos, conforme apresentado na Tabela 1. O volume de amostra tratada foi de 200 mL, sendo usado como reatores béqueres de 250 mL (altura = 5,5 cm; diâmetro = 7,7 cm).

Tabela 1- Descrição dos tempos de exposição a cada sistema de tratamento

Ensaio	Tempo de exposição ao sistema (min)		Tempo total de tratamento
	Eletro-Fenton	Foto-Fenton	(min)
1	30	30	60
2	30	45	75
3	30	60	90

4	45	30	75
5	45	45	90
6	45	60	105
7	60	30	90
8	60	45	105
9	60	60	120

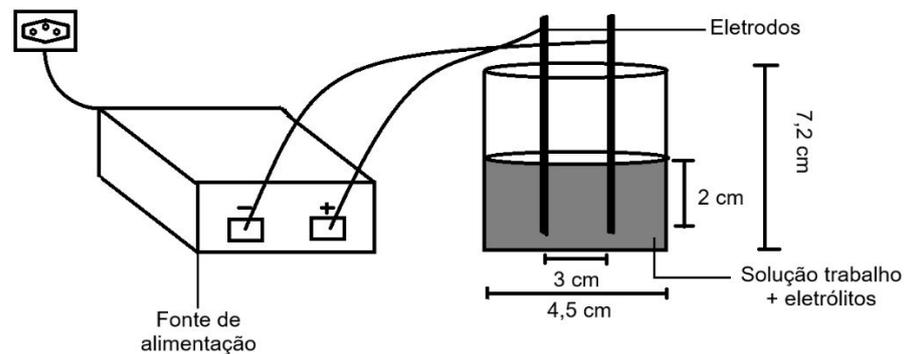
Fonte: o autor (2025).

As descrições das condições operacionais de cada um dos sistemas listados na Tabela 1 está apresentada a seguir.

3.2.1 Eletro-Fenton

Para o processo eletro-Fenton (EF) foram utilizadas condições experimentais pré-estabelecidas por estudos anteriores de pesquisa (Santana *et al.*, 2024) como: distância de 3 cm entre os eletrodos e densidade de corrente $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, o eletrólito empregado foi cloreto de sódio (NaCl) a uma concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, foi empregado como sistema de alimentação uma fonte ajustável (Minipa, Modelo OS-600), como cátodo eletrodo de grafite puro e como ânodo eletrodo de grafite impregnado, tendo 5 cm de altura e 5 mm de diâmetro. O sistema descrito está demonstrado na Figura 2, cujo procedimento está descrito no item 3.2.1.1.

Figura 2 - Aparato do sistema eletroquímico



Fonte: o autor (2025).

3.2.1.1 Impregnação da superfície do eletrodo de grafite com magnetita

A síntese da magnetita foi realizada proveniente de uma mistura de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, preparado em HCl ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), na proporção de 4:1 (V/V). Logo após, os eletrodos modificados foram adicionados na solução citada. Após 1 h, os eletrodos foram transferidos para a solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 30% sob agitação e uma temperatura de 60°C durante 10 min, ao longo da imersão foi formada a magnetita na superfície do eletrodo por coprecipitação.

3.2.2 Caracterização do eletrodo

A caracterização do catalisador na superfície do eletrodo foi realizada através das seguintes técnicas analíticas: termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com acessório de detecção de energia dispersiva (EDS) AZEtec (Fonte FEG de alto brilho; alto vácuo; SE), conforme Santana *et al.* (2025). Essas foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade do material, identificar os grupos funcionais e verificar a impregnação da magnetita na superfície do material, respectivamente.

A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança (Netzsch, STA 449 F3 Júpiter) em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), com uma taxa de aquecimento de $20^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em um intervalo de 25 a 800°C .

As análises de FT-IR foram conduzidas em equipamento Bruker Vertex 7.0, que opera no modo de reflectância total atenuada (ATR). Foram obtidos espectros de absorção das amostras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} em 64 varreduras.

As morfologias das superfícies das amostras foram estudadas empregando um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan (modelo MIRA 3), operando a 8 kV, em temperatura de $21 \pm 3^\circ \text{C}$.

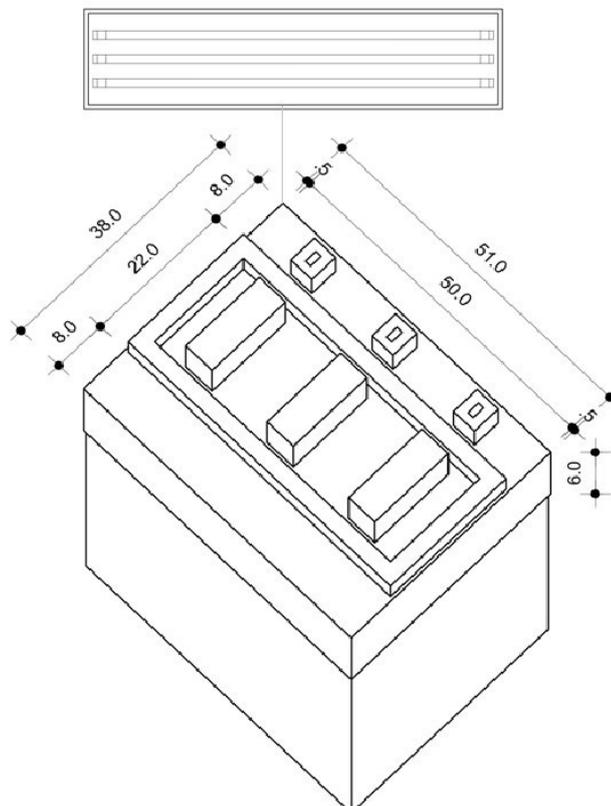
A concentração de ferro na superfície do eletrodo foi determinada por espectrometria de absorção atômica de chama, no comprimento de onda de 327 nm. Para medidas comparativas ao experimento eletroquímico, foram coletados 2 cm do

eletrodo de grafite/magnetita e digerido para as análises (estudo em triplicata). Assim, cada eletrodo foi disposto em um béquer sendo adicionado a este 250 mL de água ultrapura (MILLI-Q), 5 mL de ácido nítrico (65% P.A., Química Moderna) e 1 mL de ácido clorídrico (37% P.A., Química Moderna). Posteriormente, o béquer foi aquecido em chapa aquecedora a 320 °C para reduzir o volume da solução ácida até um volume final de 25 mL. Por fim, o volume final foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi aferido com água ultrapura. Também foi realizada a quantificação de ferro da solução trabalho antes e após o tratamento

3.2.4 Foto-Fenton

Após o processo EF, a solução de trabalho foi submetida ao sistema foto-Fenton. Para este estudo, foi utilizado um reator equipado com 3 lâmpadas UV-C, dispostas em paralelo (30 W, cada) revestido com folhas de alumínio, cuja câmara de irradiação encontra-se apresentada na Figura 3. Vale ressaltar que o reator foi mantido ao longo do tratamento.

Figura 3 - Câmara de irradiação equipada com lâmpadas UV-C



Fonte: adaptado de Santana *et al.* (2024)

Tendo em vista a geração de H_2O_2 no meio através do sistema EF e o catalisador lixiviado (magnetita), não houve adição de reagentes ao processo foto-Fenton. Para determinar a quantidade de agente oxidante no meio foi utilizada metodologia de quantificação de H_2O_2 tendo como precursor o metavanadato de amônio (vede item 3.3.1), enquanto para determinar a quantidade de ferro lixiviado do eletrodo foi realizada a análise por espectrometria de absorção atômica de chama no comprimento de onda (λ) de 372 nm. Nesta análise foi utilizado acetileno como gás e uma curva analítica com faixa linear de 1 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Com esse sistema montado e definidas as condições operacionais, pôde-se realizar o estudo cinético e prever o comportamento de degradação do fármaco ao longo do tempo.

3.3 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO

A partir das condições experimentais definidas para cada sistema, foram realizados ensaios para acompanhar a cinética de degradação do fármaco, com retiradas de alíquotas de 2 mL ao longo do tratamento. Para tal, foram realizados 4 ensaios independentes com 200 mL da solução de trabalho, de modo a garantir que não houvesse comprometimento do volume a ser tratado. Os tempos de retiradas das alíquotas foram: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90 e 120 min. Os dados obtidos nesse experimento foram analisados com base nos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016), com o objetivo de compreender o perfil cinético da degradação do contaminante. A avaliação dos dados experimentais foi realizada considerando o coeficiente de regressão linear (R^2) e os desvios apresentados pelo modelo (gráfico de resíduos), utilizando o *software* Origin 8.0 como ferramenta de análise.

Ao avaliar o estudo cinético do tratamento, foi feito um acompanhamento da geração e consumo do agente oxidante no meio e suas concentrações, visto que o processo eletroquímico é capaz de gerar o H_2O_2 .

3.3.1 Avaliação de geração e consumo de peróxido de hidrogênio

Para quantificar o H_2O_2 foi construída uma curva analítica com uma faixa linear de 1 a 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para tal, foi empregada a metodologia descrita por Santana *et al.* (2021) que utiliza o íon metavanadato como precursor. Desse modo, para quantificar o H_2O_2 foi preparada uma solução, no balão de 10 mL, contendo 1,6 mL da solução

acidificada de metavanadato de amônio (Vetec, 99,0%) ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_4VO_3 e $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4), 4,0 mL das amostras coletadas durante a cinética e 4,4 mL de água destilada. As soluções preparadas foram quantificadas em espectrofotômetro de UV/Vis.

Visto isso, também foi feita a avaliação de geração de cloro livre ao longo do tratamento devido a formação proveniente do eletrólito utilizado no sistema eletroquímico.

3.3.2 Avaliação de geração e consumo de cloro livre

A quantificação do cloro livre gerado durante o tratamento foi realizada por meio da análise do composto Wuster, utilizando N, N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) como indicador. Para essa determinação, preparou-se uma solução contendo 5 mL das amostras coletadas ao longo dos tempos descritos no estudo cinético, juntamente com 0,1 g de iodeto de potássio (KI), 0,25 mL de solução tampão (100 mL) composta por 2,4 g de Na_2HPO_4 , 4,6 g de fosfato de potássio (KH_2PO_4) e 10 mL de solução de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) a 0,8%. Além disso, foram adicionados 0,25 mL da solução de DPD acidificada (100 mL), contendo 0,1 g de DPD, 2 mL de H_2SO_4 a 10% e 2,5 mL da solução de EDTA (0,8%). A solução preparada foi analisada em espectrofotômetro UV/Vis, com base em curvas analíticas desenvolvidas no comprimento de onda de 515 nm, abrangendo faixas lineares de $0,5$ a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de 10 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Após a avaliação da cinética de degradação e dos agentes oxidantes, a toxicidade das amostras foi verificada antes e depois do tratamento.

3.4 TOXICIDADE

A avaliação do potencial tóxico da matriz estudada foi realizada por meio de testes de toxicidade, utilizando sementes de cebola amarela (*Allium cepa*) e couve-brócolis (*Brassica orelacea var itálica*).

Nos testes com sementes, seguiu uma adaptação da metodologia descrita por Santos *et al.*, (2020). Nesse procedimento, 20 sementes foram dispostas em placas de Petri, com a adição de 4 mL da amostra (soluções nos tempos de: 0, 30, 60, 70, 90 e 120 min, além dos controles positivo e negativo) por um período de 10 dias e realizado ao longo do processo. A água destilada foi utilizada como controle negativo,

enquanto uma solução de ácido bórico a 3% serviu como controle positivo. A toxicidade foi avaliada por meio do cálculo dos índices de crescimento radicular (ICR) e germinação (IG), conforme proposto por Young *et al.*, (2012).

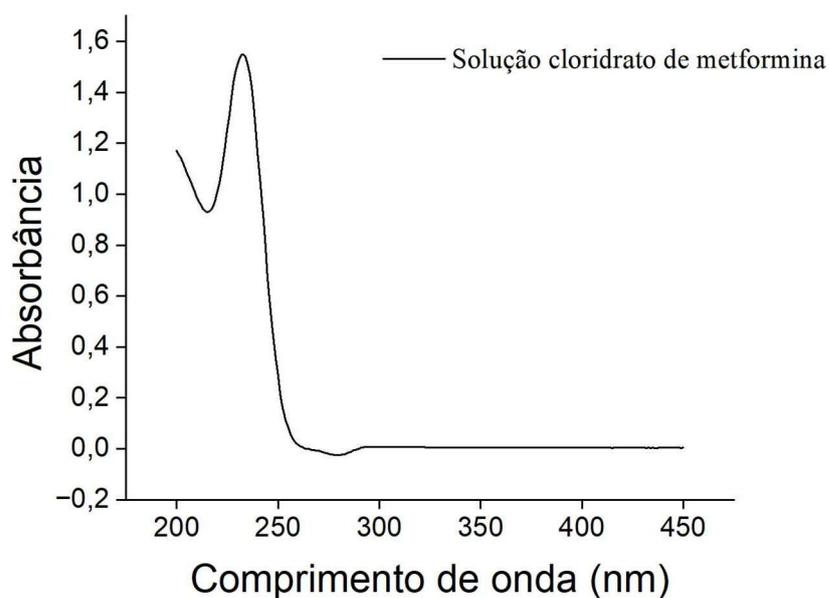
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico foram abordados os resultados obtidos para a degradação do fármaco cloridrato de metformina utilizando os sistemas eletro-Fenton e foto-Fenton. Onde se trata dos dados determinados na identificação e quantificação do fármaco, ao estudo combinado dos POA, a comparação de modelos cinéticos para a degradação do fármaco, acompanhamento cinético da geração do agente oxidante e de cloro livre no meio e a toxicidade do processo.

4.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO FÁRMACO

A partir da análise de varredura do fármaco cloridrato de metformina foi obtido o espectro que está apresentado na Figura 4. Este refere-se à solução do fármaco a uma concentração de 10 mg·L⁻¹.

Figura 4 – Espectro da solução do fármaco cloridrato de metformina



Fonte: o autor (2025)

A partir do espectro de absorção apresentado na Figura 4, percebe-se que o pico de máxima absorvância ocorre no comprimento de onda (λ) de 233 nm. Resultado semelhante foi encontrado por Attimard *et al.* (2021), que evidenciaram o cloridrato de metformina em 240 nm. Desse modo, para este λ foi possível construir uma curva analítica para a quantificação do fármaco, com faixa de concentração de 1 mg·L⁻¹ a 15 mg·L⁻¹. Com intuito de analisar a dispersão dos valores de concentrações obtidos (análise de oito replicatas) foi realizada uma análise estatística, empregando o teste de Grubbs para 95% de confiança (Grubbs, 1969). Os resultados obtidos estão apresentados no Apêndice A.

De acordo com os dados obtidos e apresentados no Apêndice A, nota-se que os valores das oito replicatas estão de acordo com o teste de Grubbs para um nível de 95% de confiança. Isto porque o valor tabelado para esta quantidade de amostras é de 2,023 e todos os valores obtidos para $G <$ e $G >$ estão abaixo desse valor. Em seguida, constatou-se a precisão do método, através do coeficiente de variação (CV), que apresentou valores inferiores a 5% das concentrações analisadas segundo a resolução da ANVISA (2017). Assim, prosseguiu-se com a construção da curva analítica, apresentada no Apêndice B.

No Apêndice B, é possível observar que o valor do coeficiente de correlação linear (r) é de 0,9998 estando dentro dos parâmetros exigidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) ($r \geq 0,99$). Após verificar a linearidade, foram determinados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), que apresentaram valores iguais a 0,212 mg·L⁻¹ e 0,07 mg·L⁻¹, respectivamente. Por fim, foi avaliada a exatidão da metodologia de validação e os resultados estão apresentados no Apêndice C.

Como visto no Apêndice C os experimentos realizados em triplicatas demonstram que os resultados para cada nível de concentração (4,0±1,0 mg·L⁻¹, 9,0±1,0 mg·L⁻¹ e 15,0±1,0 mg·L⁻¹) Diante disto, confirmar-se que os valores são exatos, pois estão dentro da faixa de 90% até 120% de recuperação, atendendo o critério estabelecido pela ANVISA (2017).

4.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS

Ao avaliar a degradação do estudo combinado de processos oxidativos avançados, optou-se por iniciar os estudos com o processo oxidativo avançado eletroquímico, devido a autogeração de peróxido de hidrogênio ao longo do sistema, sem precisar adicionar reagente externo.

4.2.1 Eletro-Fenton

A partir do estudo realizado dos POA combinados, os valores de degradação estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição dos tempos de exposição a cada sistema de tratamento

Ensaio	Eletro-Fenton		Foto-Fenton		Tempo total (min)	% de Degradação acumulado
	Tempo (min)	% de degradação	Tempo (min)	% de degradação		
1	30	66,42	30	11,21	60	77,63
2	30	65,19	45	22,11	75	87,30
3	30	64,66	60	26,04	90	90,70
4	45	77,13	30	18,09	75	95,22
5	45	75,83	45	17,17	90	93,00
6	45	76,71	60	17,40	105	94,11
7	60	86,72	30	8,31	90	95,03
8	60	84,38	45	8,77	105	93,15
9	60	85,26	60	10,78	120	96,34

Fonte: o autor (2025).

De acordo com os dados da Tabela 2, pode-se verificar que quanto maior o tempo de degradação do EF, maior foi a degradação acumulada, uma vez que este processo exerceu um maior contributo para o valor total da eficiência do tratamento combinado proposto. Este fato pode estar associado a continuidade da geração do agente oxidante no cátodo, que é responsável pela degradação do fármaco. Para confirmar esta hipótese no item 4.3.1 será apresentado o acompanhamento da concentração de H₂O₂ no meio reacional.

Ainda analisando a Tabela 2, ao avaliar o processo combinado pode-se constatar que os ensaios 2 e 3 foram mais impactantes, uma vez que ao submeter ao processo FF houve um aumento de mais de 20% na continuidade da degradação do fármaco estudado. Isto pode estar associado ao fato de que a partir de 30 min a quantidade de H₂O₂ disponível começa a diminuir, ou seja, havendo um consumo de

agente oxidante no meio. Além disso, observa-se que entre 75 e 120 min de tempo total de tratamento não há diferença significativa na eficiência global do sistema, desde que o maior tempo de tratamento se dê para o processo EF, ratificando mais uma vez a suposição de se ter uma concentração de oxidante disponível no meio.

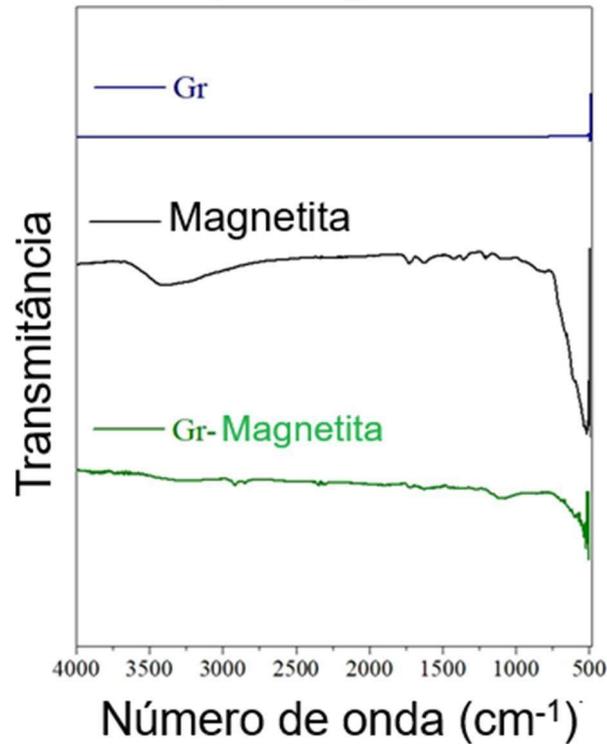
Em estudo feito por Brillas (2025), foi realizado o tratamento do fármaco diclofenaco empregando os processos EF e FF. O processo FF foi empregado inicialmente, com $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio, empregando lâmpadas UV-C de 25 W, com concentração de ferro de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durante 45 min. Posteriormente, o experimento continuou como o processo EF com (Ti/IrO₂/RuO₂) como ânodo e grafite como cátodo, o eletrólito utilizado foi sulfato de sódio ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 120 min, em que o autor obteve uma degradação de 92% do contaminante.

4.2.2 Caracterização do eletrodo

Os eletrodos modificados foram avaliados por técnica termogravimétrica com o objetivo de avaliar a estabilidade do material frente a temperaturas. Foram gerados gráficos de decomposição térmica, conforme demonstrado no Apêndice D. Pode-se visualizar que para o eletrodo de grafite, a magnetita e o eletrodo impregnado possuem estabilidade térmica devido à baixa variação do percentual de perda de massa visualizadas no Apêndice D.

Para análise de estrutura de grupos funcionais do eletrodo de grafite modificado (grafite/magnetita) e foi empregada a técnica de FT-IR, cujo espectro está apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Espectros FT-IR do grafite, magnetita e do eletrodo impregnado

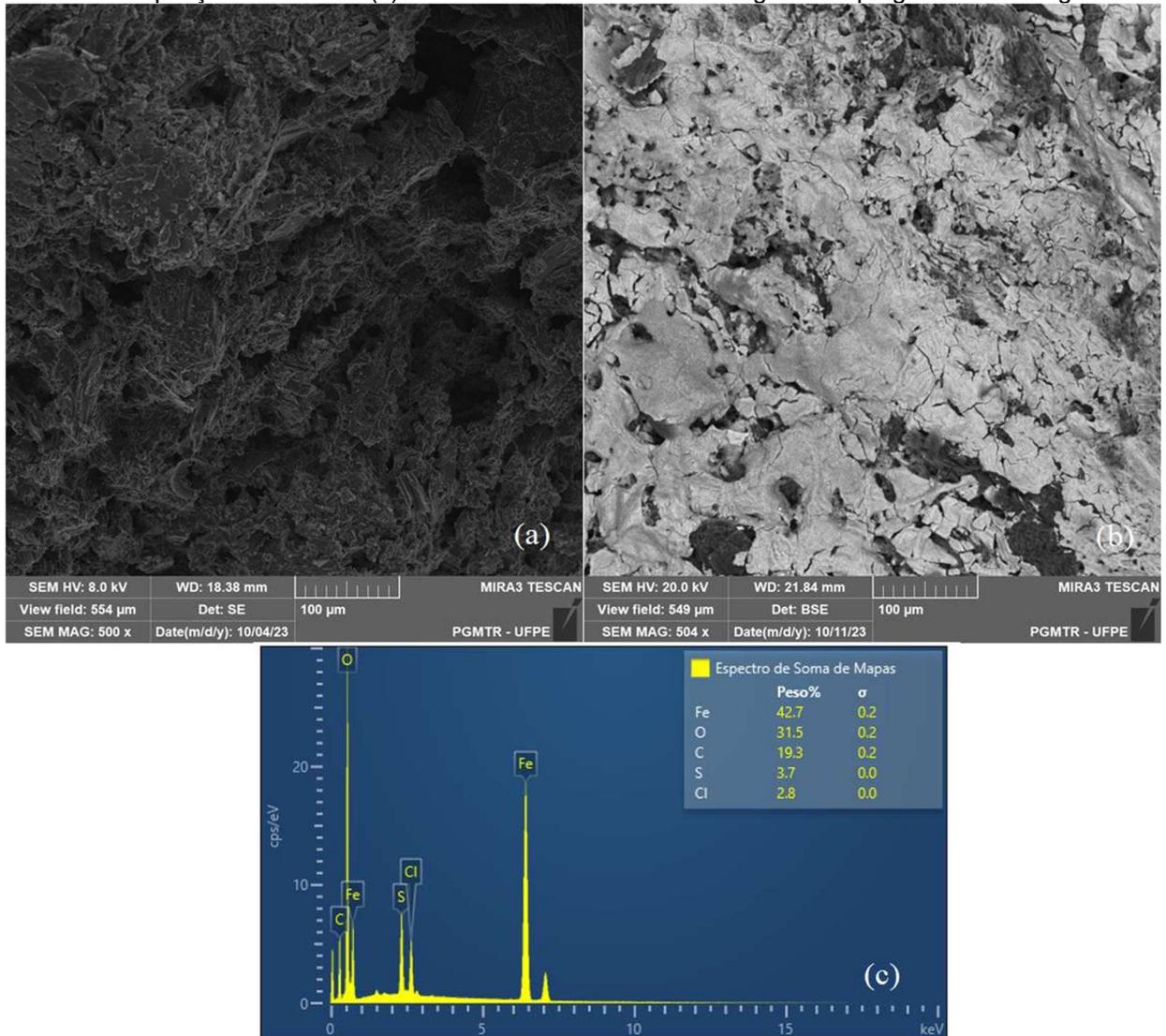


Fonte: adaptado de Santana *et al.* (2025)

Como visto na Figura 5, é possível verificar que o espectro FT-IR do eletrodo de grafite não modificado não apresenta bandas de nenhum grupo funcional, esse fato se dá devido ao material ser composto somente por anéis hexagonais de carbono (Karatas *et al.*, 2022). Ainda sobre a Figura 5, visualiza-se que o espectro de absorção para a magnetita apresenta bandas próximas a 3600 cm^{-1} e 1700 cm^{-1} , referentes ao grupo hidroxila (O-H), indicando a presença de água no material (Lee *et al.*, 2021). Além disso, existe uma banda próxima a 558 cm^{-1} que representam a ligação (Fe-O) da magnetita, relacionado a geometria molecular do composto (Charandabinezhad; Asgharzadeh; Arsalani, 2021). Com isto, confirma-se a presença do óxido de ferro. Por fim, no espectro de FT-IR do eletrodo modificado é possível visualizar os picos referentes aos óxidos de ferro, indicando a sua fixação à superfície do eletrodo.

As morfologias da superfície do grafite e do eletrodo modificado (grafite/magnetita) foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura. As imagens obtidas estão dispostos na Figura 6, assim como o resultado da análise de EDS.

Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura de: (a) Grafite, (b) Grafite impregnado com magnetita, todas as ampliações de 500x e (c) Gráfico de EDS do eletrodo de grafite impregnado com magnetita



Fonte: adaptado de Santana *et al.* (2025)

Ao analisar a Figura 6 (a), nota-se que a superfície do eletrodo apresenta uma porosidade de forma irregular, resultado semelhante foi encontrado por Andersen *et al.* (2021). Na Figura 6 (b), visualiza-se a presença do catalisador impregnado na superfície do eletrodo por conta da diferença na coloração, a qual, possivelmente, indica a formação do óxido de ferro. Para confirmar essa proposição, os materiais foram sujeitos a análise de EDS (Figura 6 (c)), em que é possível observar a presença de ferro (Fe) (42,7%) e oxigênio (O) (31,5 no catalisador).

Os resultados obtidos para [Fe] foram iguais a $60,18 \pm 0,47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o eletrodo, $0,08 \pm 0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a solução inicial (antes do processo eletro-Fenton) e $0,24 \pm 0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a solução pós-tratamento com o processo EF. Isto indica

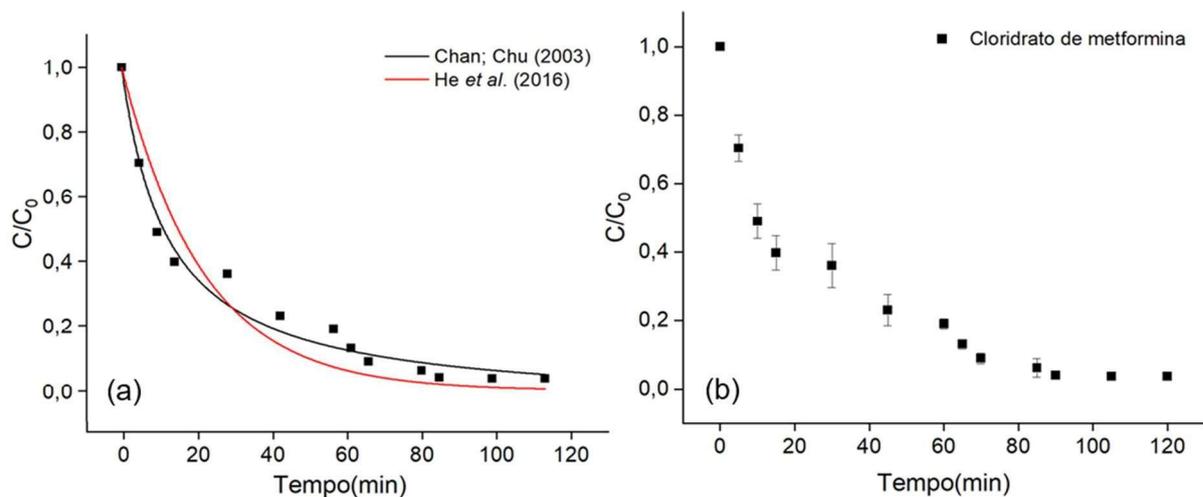
que houve lixiviação do metal durante o tratamento. Contudo, pode-se verificar que esta concentração está em concordância com a legislação ambiental proposta pela Resolução CONAMA 430/2011, na qual indica que o valor máximo de ferro para despejo em efluentes seria de no máximo $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Desse modo, pôde-se aproveitar a presença do metal em solução para dar seguimento com o tratamento empregando o processo FF, utilizando ferro endógeno oriundo da lixiviação do processo EF. Além disso, é importante ressaltar que a concentração de ferro observada na solução inicial é proveniente da água destilada utilizada para o preparo desta.

Song *et al.* (2024), degradaram diclofenaco via processo EF, em que foi empregado grafite como cátodo e ferro como ânodo, como eletrólito foi empregado sulfato de sódio $0,0122 \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})$, utilizando um sistema com densidade de corrente de $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, em um tempo de degradação de 30 min. Os autores degradaram 94% do fármaco e observaram um teor de ferro lixiviado na solução de $1,021 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.3 ESTUDO CINÉTICO PARA O PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Os dados obtidos do acompanhamento cinético foram ajustados aos modelos cinéticos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016) conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - (a) Ajuste cinético dos dados da cinética de degradação do fármaco e (b) Desvios dos dados cinéticos



Fonte: O autor (2025)

Como visto na Figura 5 (a), a degradação ocorre mais rapidamente nos primeiros 20 min de tratamento, seguido de uma etapa mais lenta e atingindo o

equilíbrio em 90 min, quando se atinge uma degradação máxima de 96,22%. Ao analisar esta figura, pode-se notar que os dados experimentais apresentam valores satisfatórios para os modelos cinéticos testados, que podem ser confirmados com os dados dos parâmetros do modelo apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos testados

Modelo	Parâmetro	
Chan; Chu (2003)	R ²	0,97
	Sr ²	2,01x10 ⁻³
	1/σ	1,053 ± 0,0292
	1/ρ (min ⁻¹)	0,080 ± 1,404
He <i>et al.</i> (2016)	R ²	0,91
	Sr ²	7,49x10 ⁻³
	k (min ⁻¹)	0,04 ± 0,005

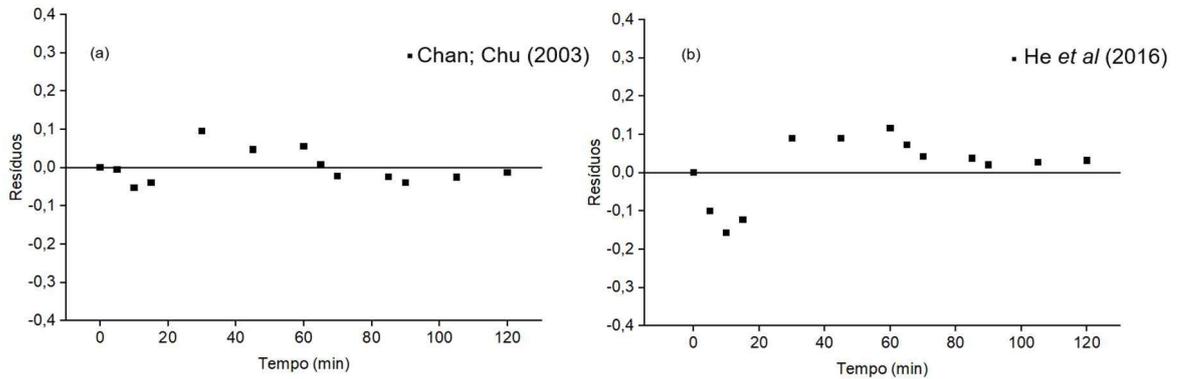
Fonte: o autor (2025)

De acordo com a Tabela 3, pode-se notar que os dados experimentais se ajustam bem aos modelos estudados, tendo apresentado valores de R² iguais a 0,97 para o modelo de Chan; Chu (2003) e 0,91 para o modelo de He *et al.* (2016). Caracterizando que se ajustam para um modelo pseudo-primeira ordem, no que diz respeito a análise dos valores de Sr² tem-se que o menor valor foi obtido para o modelo de Chan; Chu (2003).

Além disso, no modelo de Chan; Chu (2003) observa-se que a constante cinética de 0,080 min⁻¹ e a capacidade oxidativa de 1,053. Visto que para o início do processo nota-se que a degradação mais rápida nos primeiros 20 min de tratamento e a partir de 80 min, observa-se a estabilização da concentração do contaminante. Ao se avaliar a constante cinética do modelo de He *et al.* (2016), foi determinado uma constante cinética igual a 0,040 min⁻¹ e ao avaliar ambas as constantes foi visto uma velocidade de reação mais rápida aplicada ao modelo de Chan; Chu (2003) devido ao seu valor ser maior.

Em seguida, foram gerados os gráficos de resíduos como demonstrado na Figura 6.

Figura 6 – Resíduos deixados pelos modelos cinéticos via processo eletro-Fenton (a) Modelo Chan; Chu (2003), (b) Modelo He *et al.* (2016).



Fonte: o autor (2025).

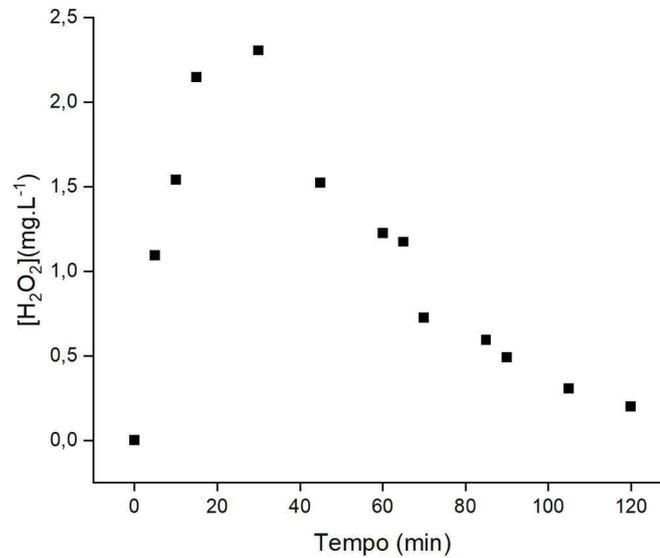
Como visto na Figura 6, a distribuição dos dados se deu de forma aleatória e com baixa flutuação em torno da linha média para ambos os modelos propostos. Li *et al.* (2024), realizaram o tratamento de fluoroquinona via processo foto-Fenton, empregando radiação UV-C com lâmpadas de 1,88 W, cada, por um período de 60 min, com concentração de ferro de 30 mg·L⁻¹. Os autores obtiveram uma degradação de 86% do contaminante em matrizes aquáticas, por uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Em estudo de Gonzaga; Almeida; Mascaro (2023), foi constatado que para o tratamento do fármaco levofloxacina os autores trataram o contaminante via fotoperoxidação com concentração de 0,5 mol·L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Foi utilizado um reator de bancada equipado com 3 lâmpadas de radiação UV-C de 65 W cada, por um período de 120 min e atingiu-se 96,40% de degradação do fármaco. Neste estudo, foram tratadas amostras coletadas de corpos hídricos como rios e riachos. O perfil cinético de degradação do poluente também seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem.

Após a avaliação da cinética de degradação, passou-se a etapa de acompanhamento de geração de peróxido de hidrogênio ao longo do tratamento.

4.3.1 Avaliação de geração e consumo de peróxido de hidrogênio

Ao longo do tratamento, foi observada tanto a geração quanto o consumo do peróxido de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 - Cinética de geração e consumo de H₂O₂

Fonte: o autor (2025)

Na Figura 7, pode-se observar que ocorre a geração no início do processo EF, até 30 min, quando se obteve uma concentração máxima de 2,3 mg·L⁻¹. Uma vez verificada a presença do H₂O₂ no meio, fica constata a geração de peróxido de hidrogênio na superfície do cátodo. Posteriormente, entre os tempos de 40 e 60 min ocorre o consumo do agente oxidante formado no meio, quer seja durante a continuidade do processo eletro-Fenton quer seja na continuidade com o foto-Fenton com radiação e UV-C.

No estudo de Cornejo *et al.* (2024), foi quantificado o peróxido de hidrogênio em POAE. Os autores utilizaram grafite como cátodo e diamante dopado com boro (DDB) como ânodo, bem como uma densidade de corrente de 30 mA·cm⁻² e tempo de tratamento de 120 min. Eles obtiveram uma concentração de 0,36 mg·L⁻¹ de H₂O₂ residual em matriz aquática pós-tratamento.

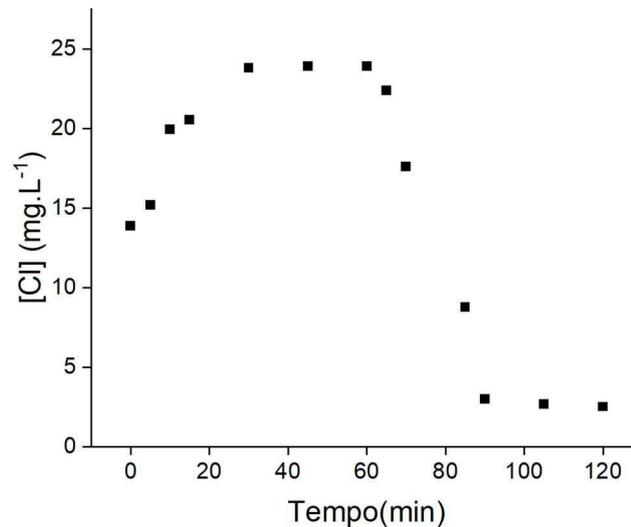
Hu *et al.* (2023), quantificaram o peróxido de hidrogênio em sistemas POAE, ao fazer uso de eletrodos de óxidos de bismuto e eletrólito de bicarbonato de sódio (1,0 mol·L⁻¹), com densidade de corrente de 1,0 mA·cm⁻² e tempo de experimento de 30 min. Os autores obtiverem uma concentração de H₂O₂ residual de 0,5 mg·L⁻¹ na amostra aquosa ao final do tratamento.

Em seguida, foi realizado o estudo da geração de cloro livre devido ao eletrólito selecionado para o sistema eletroquímico que foi o cloreto de sódio (NaCl).

4.3.1 Avaliação de geração de cloro livre

Assim como o acompanhamento realizado para a geração de peróxido de hidrogênio, também foi avaliada a geração de cloro no meio, devido a presença de eletrólito clorado. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Cinética do cloro gerado no eletro-Fenton



Fonte: o autor (2025)

Como pode ser observado na Figura 8, constatou-se a presença de cloro livre logo no início do experimento, fato este que se deve ao uso de cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito. Este é responsável pela transferência de elétrons, que irá auxiliar na continuação da geração de Cl até 60 min, resultado semelhante visto por Luo *et al.*, (2021). Entre 40 e 60 min de tratamento percebe-se uma estabilização de cloro livre no sistema, atingindo uma concentração de 25,40 mg·L⁻¹. Em seguida, há uma diminuição que indica o consumo de cloro, que terá sua geração interrompida uma vez que se dá início ao processo foto-Fenton.

Em estudo de Li *et al.* (2023), foi visto que para o tratamento via EF de norflaxina empregando uma densidade de corrente de 30 mA·cm⁻², cloreto de sódio (0,1 mol·L⁻¹) como eletrólito durante 30 min, obteve-se uma degradação de 76% do contaminante. Os autores puderam fazer a quantificação de cloro livre ao longo do processo e obtiveram uma concentração máxima de 30 mg·L⁻¹.

Ren *et al.* (2023), conseguiram determinar a concentração de cloro livre ao tratar oflaxino via EF. Para tal, foram utilizados eletrodos de titânio como cátodo e de

diamante dopado com boro (DDB) como ânodo, o eletrólito utilizado foi o cloreto de sódio ($1,45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a densidade de corrente utilizada foi de $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Em um tempo de 10 min de tratamento, os autores obtiveram uma degradação de 30,5% do fármaco, e constataram um valor máximo de cloro livre gerado igual a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.4 Toxicidade

O estudo de toxicidade foi feito em função do tempo reacional conforme descrito no item 4.4. Para tal, foram empregadas as mesmas condições experimentais do estudo cinético, estando os valores dos índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) dispostos na Tabela 8.

Tabela 8 – Teste de toxicidade para as sementes de Couve e Cebola

Amostras	Couve-brócolis		Cebola amarela	
	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle negativo	100,00	1,00	100,00	1,00
Solução inicial	79,86	0,79	48,97	0,55
30 min	56,90	0,56	28,86	0,51
60 min	63,92	0,61	53,36	0,70
70 min	48,07	0,52	63,31	0,78
90 min	31,49	0,29	76,84	0,82
120 min	57,06	0,55	93,76	0,88

Fonte: o autor (2025)

Como visto na Tabela 8, a solução inicial para as duas sementes utilizadas apresentou uma redução no IG em comparação com o controle negativo. Isto pode estar relacionado ao caráter tóxico do fármaco (Phadwal *et al.*, 2022). Observa-se ainda que a solução após o tratamento apresentou uma diminuição do ICR ao longo tempo para as sementes de couve-brócolis, podendo estar associado a formação de intermediários. Logo, para esta semente a solução tratada apresenta potencial tóxico, dado que o valor de $\text{ICR} < 0,8$ (Young *et al.*, 2012).

Ao se utilizar cloreto de sódio como eletrólito, o material tem capacidade de desidratar o meio, fazendo com que tenha menos volume de água e consequentemente dificultando o desenvolvimento das sementes, que pode variar o resultado dependendo como o organismo se comporta frente a essa característica do eletrólito (Seal *et al.*, 2021).

Em relação a cebola amarela, o ICR se inicia em 0,55 e aumenta ao longo do tratamento, atingindo valores de $ICR \geq 0,8$. Isto indica que ao final do tratamento os compostos presentes no meio não causam toxicidade para esta semente, conforme reportado por Young *et al.*, (2012).

Em estudo feito por Pizzichetti *et al.* (2023), utilizou-se sementes de rabanete (*Raphanus sativus*) e tomate (*Solanum Lycopersicum*) para o de tratamento de diclofenaco via fotoperoxidação, foram empregadas 3 lâmpadas UV-C de 30 W, cada, concentração de peróxido de hidrogênio de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e conduzindo a uma degradação de 40% do contaminante em 60 min. Os autores concluíram que o percentual de germinação do rabanete foi de 39% e de tomate 23% na solução inicial contendo apenas o fármaco. Ao final do processo houve o aumento para 57% e 36% para as sementes citadas, nesta ordem, indicando que ainda existe um caráter tóxico.

Cardoso *et al.* (2024), realizaram o tratamento de fenacetina via processo EF, empregando carbono modificado com politetrafluoretileno (PFTE) como cátodo e platina como ânodo, como eletrólito foi utilizado o sulfato de sódio ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e uma densidade de corrente $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os autores obtiveram uma degradação de 68% em 120 min de tratamento. Para os ensaios de toxicidade foi empregada semente de Alface (*Lactuca sativa*) e constatou-se após o término do tratamento um índice de germinação de 76,2%. Assim, os autores concluíram que a amostra tratada possui um baixo nível de toxicidade.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÃO

Com esse trabalho, pode-se concluir que o tratamento combinado traz uma melhoria significativa comparado com o tratamento separado do Eletro-Fenton, tendo um aumento de 85,72 % para 96,34%. Em que condiz que o estudo combinado do sistema Eletro-Fenton (EF) com o Foto-Fenton (FF) é mais eficaz no tratamento do fármaco cloridrato de metformina.

Estudos da variação do tempo foram excepcionais devido a geração de peróxido de hidrogênio ser maior quando se utiliza mais do processo EF, pois o sistema que gera o agente oxidante e pode-se concluir que quanto mais tempo do processo EF, maior a degradação do contaminante. Seguindo assim para o sistema FF para finalizar a degradação, alcançando uma degradação de 96,22%.

Acompanhando a cinética de degradação, permitiu-se verificar os ajustes aos modelos cinéticos de Chan; Chu (2003) e He *et al* (2016), seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. Ainda no tema da cinética, as avaliações de geração de peróxido de hidrogênio e cloro foram feitas e pode-se concluir que para o agente oxidante o tempo para o pico de geração foi em 30 min com uma concentração de 2,3 mg. L⁻¹ e para o cloro no tempo de 60 min com uma concentração de 25,40 mg. L⁻¹.

Relacionado a toxicidade, pode-se verificar que foi dado como tóxico para o couve-brócolis e não tóxico para a cebola amarela, indicando diferentes tipos de organismos podem apresentar resultados diferentes de toxicidade.

5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Para aprimoramento da pesquisa, tem-se as seguintes sugestões:

- Realizar ensaios de toxicidades incluindo o eletrólito, bem como com concentrações de catalisador iguais a observada na solução após o tratamento;
- Avaliar a eficiência do tratamento em amostras de rio, riachos e efluentes domésticos e/ou industriais;
- Fazer um *scale-up* do sistema, de modo a tratar maiores volumes de amostra.

REFERÊNCIAS

- ABED S. S. *et al.* Simultaneous estimation of clonazepam and metronidazole in pharmaceutical tablets by reversed-phase high-performance liquid chromatography mode with UV detection | Zenty. **Periódico Tchê Química | Zenty**, v. 17, 2020.
- ANDERSEN H. L. *et al.* Strategies for the analysis of graphite electrode function. **Advanced Energy Materials** v. 11, n. 48, p. 2102693, 2021.
- BALAKRISHNAN A. *et al.* Metformin as an emerging concern in wastewater: Occurrence, analysis and treatment methods. **Environmental Research**, v. 213, 113613, 2022.
- BISOGNIN R *et al.* Degradation of pharmaceuticals in sanitary effluent by the combination of oxidation and photo-oxidation processes. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 28, p. e20220025, 2023.
- BOONTHAM P. PHATTARAPATTAMAWONG, S. Influencing factors on performance of electro-oxidation and UV/electro-oxidation for removal of atrazine: Kinetics, long-term stability and toxicity. **Chemosphere**, v. 374, p. 144187, 2025.
- Brasil. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Relatório de sobre Hipertensão em adultos. Brasília, 2022.
- BRILLAS E. A review on the application of single and combined Fenton, photo-Fenton, and electrochemical advanced oxidation processes to remove diclofenac from aqueous media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 115443, 2025.
- BROSLER P. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes using diamond technology: A critical review. **Environments**, v. 10, n. 2, p. 15, 2023.
- CAMINADA S. *et al.* Avaliação da presença de fármacos em lodo de estação de tratamento de esgotos, antes e após processo de biorremediação por compostagem. **Saúde e Sociedade**, v. 32, n. 2, p. e220535pt, 2023.
- CARDOSO R. *et al.* Effective degradation of phenacetin in wastewater by (photo) electro-Fenton processes: Investigation of variables, acute toxicity, and intermediates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112704, 2024.
- CORNEJO O. M. *et al.* Recent advances in electrochemical flow reactors used in advanced oxidation processes: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, p. 153935, 2024.

CHARANDABINEZHAD S. R.; ASGHARZADEH, H.; ARSALAN N. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide/magnetite/polyaniline composites as electrode materials for supercapacitors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 2, p. 1864-1876, 2021.

CHOE Y. J. et al. An electro-Fenton system with magnetite coated stainless steel mesh as cathode. **Catalysis Today**, v. 359, p. 16-22, 2021.

DEHARIYA N. K.; RAJORIA, S.; SANGAL, V. K.. Electrochemical Treatment of Doxycycline-Containing Wastewater from Pharmaceutical Industry in Batch and Once-Through Continuous Mode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 171, n. 11, p. 113507, 2024.

DUAN X. *et al.* Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, p. 128207, 2021.

FEITOSA M. E. M. *et al.* Uso de metformina como tratamento para infertilidade em mulheres com síndrome do ovário policístico: uma revisão integrativa. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 7, n. 2, p. e68042-e68042, 2024.

FENG H. *et al.* Generation, toxicity, and reduction of chlorinated byproducts: Overcome bottlenecks of electrochemical advanced oxidation technology to treat high chloride wastewater. **Water Research**, v. 230, p. 119531, 2023.

FORTI J. C. *et al.* Tratamento de efluentes provenientes da fabricação de lentes solares. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 11, p. e108101119397-e108101119397, 2021.

GANIYU S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; OTURAN, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 27, p. 100678, 2021.

GANIYU S. O.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132492, 2022.

GONÇALVES A.; SILVA, M. F.; PEREIRA, J. R. Aplicação do óxido de grafeno reduzido/ferro como catalisador para remoção do antibiótico sulfanilamida através de processos eletro-Fenton heterogêneo. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 63., 2023, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABQ, 2023. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2023/trabalhos/5/25167-30269.html>.

GONZAGA I. M. D.; ALMEIDA C. V.S.; MASCARO, L. H. A critical review of photo-based advanced oxidation processes to pharmaceutical degradation. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 221, 2023.

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

GRUBBS F.E. Procedimentos para detectar observações atípicas em amostras. **Technometrics** 11, 1-21 (1969)

HU X. *et al.* Engineering nonprecious metal oxides electrocatalysts for two-electron water oxidation to H₂O₂. **Advanced Energy Materials**, v. 12, n. 32, p. 2201466, 2022.

KARATAS O. *et al.* High-performance carbon black electrode for oxygen reduction reaction and oxidation of atrazine by electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 287, p. 132370, 2022.

LI H *et al.* Current advances in UV-based advanced oxidation processes for the abatement of fluoroquinolone antibiotics in wastewater. **Chinese Chemical Letters**, p. 110138, 2024.

LI X *et al.* Degradation of norfloxacin in a heterogeneous electro-Fenton like system coupled with sodium chloride as the electrolyte. **Chemical Engineering Journal**, v. 473, p. 145202, 2023.

LIU H. *et al.* Evaluation of degradation performance toward antiviral drug ribavirin using advanced oxidation process and its relations to ecotoxicity evolution. *Science of the Total Environment*, v. 850, p. 157851, 2022.

LUO H. *et al.* Progress and perspectives in photo-and electrochemical-oxidation of biomass for sustainable chemicals and hydrogen production. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 43, p. 2101180, 2021.

MELO J. R. R. *et al.* Automedicação e uso indiscriminado de medicamentos durante a pandemia da COVID-19. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, p. e00053221, 2021.

MILAN G. V. *et al.* Análise do consumo dos medicamentos losartana e metformina pelo programa farmácia popular de uma farmácia do noroeste paulista. **Revista Tópicos**, v. 2, n. 15, p. 1-13, 2024.

PIZZICHETTI R. *et al.* Removal of diclofenac by UV-B and UV-C light-emitting diodes (LEDs) driven advanced oxidation processes (AOPs): Wavelength dependence, kinetic modelling and energy consumption. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, p. 144520, 2023.

- PHADWAL K. *et al.* Metformin protects against vascular calcification through the selective degradation of Runx2 by the p62 autophagy receptor. **Journal of Cellular Physiology**, v. 237, n. 11, p. 4303-4316, 2022.
- RAHIMI F. *et al.* Advances in three-dimensional electrochemical degradation: A comprehensive review on pharmaceutical pollutants removal from aqueous solution. **Chemosphere**, p. 142620, 2024.
- REN H. *et al.* Removal of ofloxacin from wastewater by chloride electrolyte electro-oxidation: Analysis of the role of active chlorine and operating costs. **Science of The Total Environment**, v. 850, p. 157963, 2022.
- RIBAS F. B. T.; SILVA, W. L. B. uma revisão sobre métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, p. e13212, 2023.
- ROCHA A. C.; VIEIRA P. A.; CARDOSO, V. L. Tratamento híbrido de soro de queijo bruto pela combinação dos processos de biocoagulação, oxidação avançada e reator anaeróbio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 28, p. e20220148, 2023.
- ROSLAN N. *et al.* Recent advances in advanced oxidation processes for degrading pharmaceuticals in wastewater—A review. **Catalysts**, v. 14, n. 3, 189, 2024.
- ROY K.; MOHOLKAR, V. S. Carbamazepine degradation using ternary hybrid advanced oxidation process of hydrodynamic cavitation+ photocatalysis (UV/ZnO/ZnFe₂O₄)+ persulfate: kinetic investigations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 58, p. 104874, 2024.
- RUEDA *et al.* Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (Photo-Fenton, UVC/H₂O₂, Electro-Fenton and Galvanic Fenton): A review. **Catalysts**, v. 10, n. 6, p. 612, 2020.
- SANTANA I.L.S. *et al.* Development Of Magnetite Modified Graphite Electrode: Application In Electro-Fenton Process For Degradation Of Antidiabetic Drug Metformin Hycloridate. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, p. 110243, 2025.
- SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, p. 136524, 2022.
- SHA'AT M. *et al.* Implementation of QbD approach to the analytical method development and validation for the estimation of metformin hydrochloride in tablet dosage forms by HPLC. **Pharmaceutics**, v. 14, n. 6, p. 1187, 2022.
- SEAL, C. E. *et al.* Is chloride toxic to seed germination in mixed-salt environments? A case study with the coastal halophyte Suaeda maritima in the presence of seawater. **Plant Stress**, v. 2, p. 100030, 2021.

SILVA S. W. *et al.* Advanced electrochemical oxidation processes in the treatment of pharmaceutical containing water and wastewater: A review. **Current Pollution Reports**, v. 7, p. 146-159, 2021.

SILVA T. O. *et al.* Degradation of diethyl phthalate by photolysis of hydrogen peroxide electrogenerated using a Printex L6 carbon modified with Benzophenone cathode in an improved tangential flow cell. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 188, p. 86-95, 2024.

SILVA V. W. P. da *et al.* Descarte de medicamentos e os impactos ambientais: uma revisão integrativa da literatura. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 28, p. 1113-1123, 2023.

SINGH A. *et al.* Oxidative treatment of micropollutants present in wastewater: A special emphasis on transformation products, their toxicity, detection, and field-scale investigations. **Journal of Environmental Management**, v. 354, p. 120339, 2024

SONG J. *et al.* Understanding the multiple functions of the electrolyte tetrapolyphosphate in Electro-Fenton system for effective removal of diclofenac. **Separation and Purification Technology**, v. 330, p. 125327, 2024.

TANG S. *et al.* Degradation of anticancer drug capecitabine in aquatic media by three advanced oxidation processes: Mechanisms, toxicity changes and energy cost evaluation. *Chemical Engineering Journal*, v. 413, p. 127489, 2021.

TEIXEIRA R. A. *et al.* Avaliação do risco ambiental relacionado à ocorrência de fármacos em águas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (31: 2020: Curitiba). **Anais eletrônicos**. Rio de Janeiro: Abes, 2021.

TONETA G. *et al.* Medicamentos vencidos ou em desuso e riscos ambientais no município de Terenos, Mato Grosso do Sul. *Expired or disused drugs and environmental risks in the municipality of Terenos, Mato Grosso do Sul*, 2021.

TONHOLO J. *Processos oxidativos avançados no tratamento de efluente contendo verde malaquita: estudo prospectivo*, 2019.

TUFAIL A. *et al.* A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101778, 2021.

WANG J.; WANG, S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.

WANG J.; WANG S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. **Journal of Cleaner Production**, v. 315, p. 128202, 2021.

- WU L. *et al.* Advances in the detection of emerging contaminant metformin: A critical review. **Microchemical Journal**, p. 110422, 2024.
- YOUNG B. J. *et al.* Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182-186, 2012.
- ZHOU Y. *et al.* Kinetics and pathways of the degradation of PPCPs by carbonate radicals in advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 185, p. 116231, 2020.
- ZHOU Z *et al.* Advanced persulfate-based oxidation processes (AOPs) for remediation of organic contaminated soils: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 836-851, 2019.

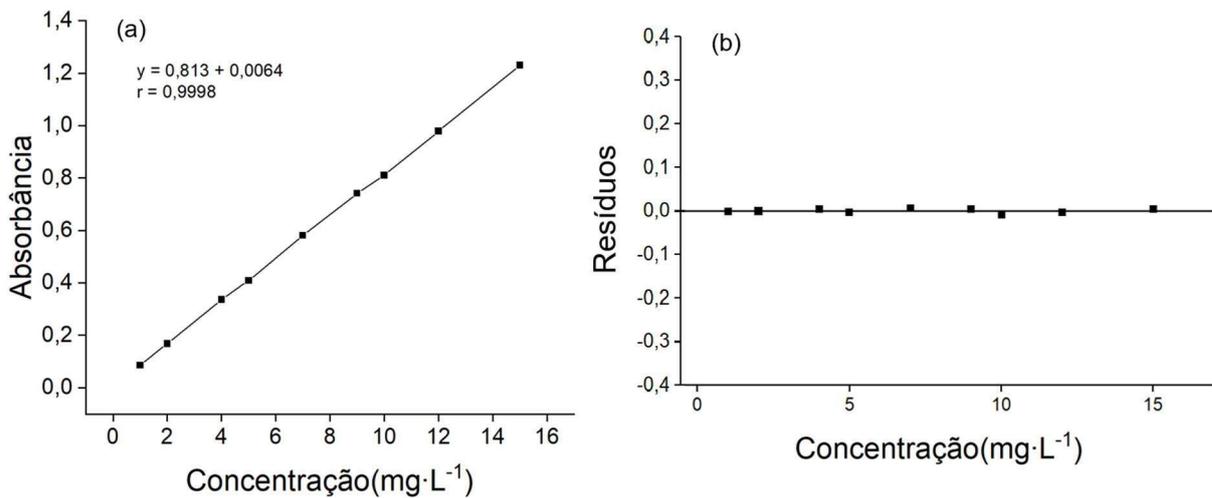
APÊNDICES

APÊNDICE A - Avaliação estatística a partir do teste de Grubbs

Concentração (mg·L ⁻¹)	Média da absorbância (A)	G<	G>	Coefficiente de variação (%)
1	0,086	1,736	1,400	2,599
2	0,169	1,536	1,741	2,172
4	0,337	1,296	1,768	1,261
5	0,410	0,828	1,263	2,803
7	0,582	1,039	1,761	1,904
9	0,742	1,031	1,540	2,515
10	0,811	0,957	1,711	2,127
12	0,979	0,126	1,219	0,608
15	1,230	0,835	1,902	1,009

Fonte: o autor (2025)

APÊNDICE B – (a) Curva analítica para quantificação do fármaco cloridrato de metformina via espectrofotometria de UV/Vis em 233 nm e (b) Resíduos deixados pelo modelo



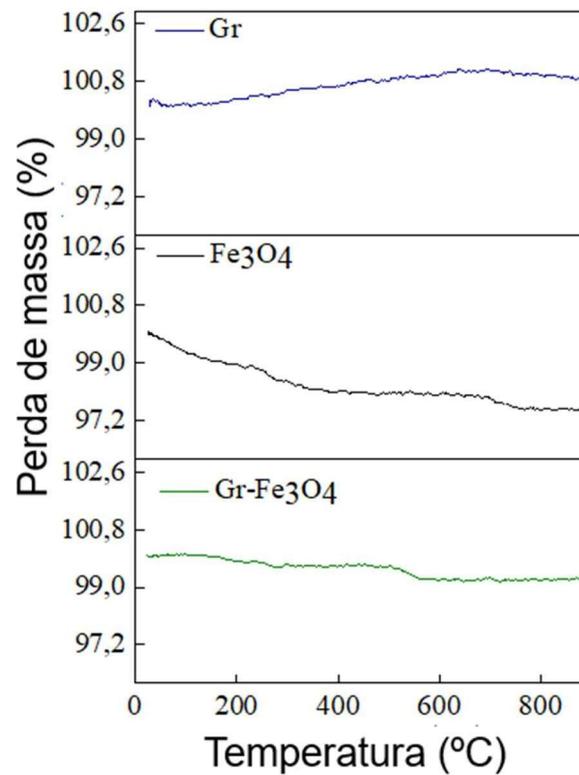
Fonte: o autor (2025)

APÊNDICE C – Ensaio de exatidão para três níveis de concentração

C₀ (mg·L⁻¹)	C₁ (mg·L⁻¹)	C₂ (mg·L⁻¹)	C₃ (mg·L⁻¹)	C_{média} (mg·L⁻¹)	Recuperação (%)
4,0+1,0	2,95	2,69	2,50	2,71	108,70
9,0+1,0	5,37	5,34	4,77	5,16	103,30
15,0+1,0	9,20	8,12	7,96	8,43	105,41

Fonte: o autor (2025)

APÊNDICE D - Curvas termogravimétricas do grafite, magnetita e do eletrodo de grafite impregnado com magnetita



Fonte: o autor (2025)