

Ibuprofen degradation by electrolysis under electric plasma high voltage and low current, with multielectrode system

Degradação de ibuprofeno por eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente, com sistema multieletrodos

Article Info:

Article history: Received 2022-04-20 / Accepted 2022-06-07 / Available online 2022-10-11

doi: 10.18540/jcecvl8iss7pp14768-01e

Rodrigo Marlière de Freitas

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3332-1831>

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: rodrigomarlieref@gmail.com

Efraim Lázaro Reis

ORCID: <http://orci.org/0000-0003-4285-8892>

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: efraimreis@gmail.com

César Reis

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4783-9634>

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: cesareis2011@gmail.com

José Flávio Moreira

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2501-4161>

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Zootecnia, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: joseflavio@hotmail.com

Alexsandro Antônio Matias

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1078-1846>

Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Veterinária, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: alexsandroufv@gmail.com

Odilaine Inácio de Carvalho Damasceno

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3758-230X>

Universidade Federal de Viçosa, Colégio de Aplicação, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

E-mail: odilainecd@yahoo.com.br

Resumo

Foi feita a degradação do fármaco Ibuprofeno, por meio de eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente. Este é um processo eletrolítico não faradáico, onde o plasma é sustentado por descargas entre o ânodo e o eletrólito líquido no seu entorno, causando efeitos físicos e químicos variados, produzindo espécies químicas radicalares e moleculares, todos de alta reatividade. Na célula eletroquímica utilizada os ânodos de fios de platina ficam expostos cerca de 1,5 mm na solução enquanto o cátodo de grafite espectroscópico fica envolto por um tubo de plástico com furos laterais. A diferença de potencial foi mantida em 625 volts nos experimentos de medidas temporais de produção de H₂O₂, observando-se um aumento exponencial na concentração em função do tempo de aplicação do plasma, tendendo à estabilidade após 40 minutos. A geração de H₂O₂ de acordo com o número de ânodos adicionados não é linear, aparentemente devido a pequenas diferenças dos ânodos de platina. Para o estudo da degradação do Ibuprofeno foi feito um planejamento fatorial com as variáveis eletrólito, número de ânodos e diferença de potencial. O acompanhamento da degradação foi realizado por varreduras espectrais no ultravioleta, nos tempos de 0, 30 e 60 minutos

após a ignição do plasma. Ocorreu uma redução substancial da banda de absorção do ibuprofeno em 222 nm. Para as soluções em que se trabalhou com dois eletrodos, apareceu uma banda de absorção em 210 nm. Esta banda desapareceu após 60 minutos de aplicação do plasma, aparentemente devido a existência de uma espécie intermediária facilmente degradável, uma vez que a banda não aparece quando se utiliza mais eletrodos. Pelas medições de Carbono Orgânico Total obteve-se degradações acima de 90% após 60 minutos de aplicação do plasma, para algumas soluções, provavelmente devido a um efeito sinérgico, pela combinação de variáveis destas soluções no planejamento.

Palavras-chave: Eletrólise sob plasma. Degradação. Ibuprofeno.

Abstract

The drug Ibuprofen was degraded by electrolysis under high voltage and low current electric plasma. This electrolytic process is non-faradaic, where the plasma is sustained by discharges between the anode and the liquid electrolyte in its surroundings, causing varied physical and chemical effects, producing radical and molecular chemical species, all of which are highly reactive. In the electrochemical cell used, the platinum wire anodes are exposed about 1.5 mm in the solution while the spectroscopic graphite cathode is surrounded by a plastic tube with holes on the sides. The potential difference was maintained at 625 volts in the experiments of temporal measurements of H₂O₂ production, observing an exponential increase in the concentration as a function of the plasma application time, tending to stability after 40 minutes. The generation of H₂O₂ according to the number of anodes added is not linear, apparently due to small differences in the platinum anodes. To study the degradation of Ibuprofen a factorial design was carried out with the variables electrolyte, number of anodes and difference in potential. The degradation monitoring was performed by ultraviolet spectral scans, at 0, 30 and 60 minutes after plasma ignition. There was a substantial reduction in the ibuprofen absorption band at 222 nm. For solutions in which two electrodes were worked, an absorption band appeared at 210 nm. This band disappeared after 60 minutes of plasma application, apparently due to the existence of an easily degradable intermediate species, since the band does not appear when more electrodes are used. By the measurements of Total Organic Carbon, degradations above 90% were obtained after 60 minutes of plasma application, for some solutions, probably due to a synergistic effect, by the combination of variables of these solutions in the planning.

Keywords: Plasma electrolysis. Degradation. Ibuprofen.

1. Introdução

Sob alta tensão e baixa corrente elétrica contínua aplicada em um sistema constituído de dois ou mais eletrodos imersos em uma solução aquosa é gerado o plasma. A superfície dos eletrodos é então coberta por um filme fino de vapor de água e assim a descarga gera um plasma quente sobre a extremidade do ânodo (AMANO; TEZUKA, 2006; LIU, 2009; RAMJAUN et al., 2011).

A eletrólise sob plasma trata-se de um processo eletrolítico não convencional onde um plasma luminoso é sustentado por descargas entre um eletrodo (ânodo) e o eletrólito líquido no seu entorno, em que a energia elétrica de entrada provoca reações químicas por processos adicionais à transferência de elétrons normais entre um íon e o eletrodo, levando a fortes efeitos químicos não-faradâicos (Rosnagel et al., 1990; Bruggeman et al., 2021; Aggelopoulos, 2022).

Na curva da Figura 1 estão identificados diferentes pontos que ocorrem ao longo do processo. De acordo com Alteri et al. (2020) através da análise destes pontos, pode-se entender como se dá a formação do plasma. A região anterior ao ponto A corresponde à região do equilíbrio termodinâmico e no caso de soluções aquosas o ponto A é conhecido como potencial de decomposição de água.

O início quase linear na região entre o ponto A e o ponto B corresponde à eletrólise convencional, como esperado para um regime faradâico. No caso da eletrólise da água, há formação de bolhas pela acumulação de hidrogênio (H₂) dissolvido na proximidade do cátodo, e pequenas bolhas de oxigênio (O₂) e ou outros gases dependendo do eletrólito utilizado, na superfície do ânodo.

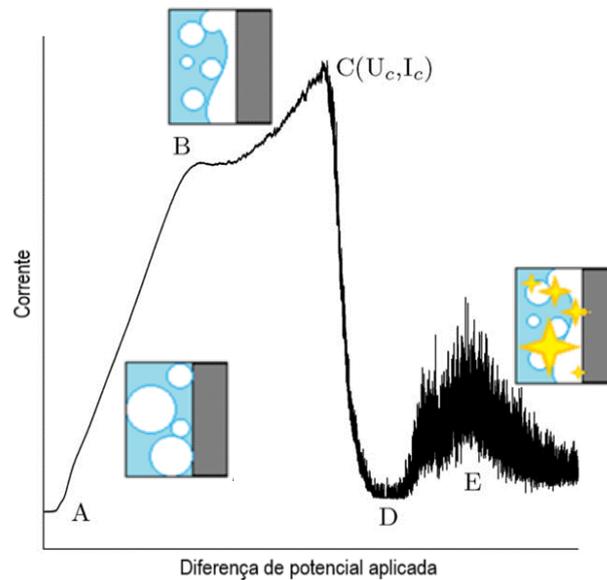


Figura 1 - Curva característica da diferença de potencial aplicada versus corrente em sistemas de eletrólise sob plasma. (Fonte: Modificado de Alteri et al., 2020)

Na proximidade do ponto B, há uma coalescência das bolhas no eletrodo de trabalho (ânodo) e um aumento da densidade de corrente. Neste ponto, a temperatura da solução na proximidade do ânodo chega próximo da ebulição do eletrólito. O desvio B-C, é atribuído à saturação de bolhas na superfície do eletrodo de trabalho.

No ponto C temos a região limitante de corrente, onde podem ser identificadas corrente e diferença de potencial críticas (I_C e U_C), em que um filme fino de vapor é formado isolando o eletrodo de trabalho da solução. A condutividade elétrica do filme de vapor é muito menor que a condutividade elétrica da solução eletrolítica, dessa forma, a resistência na interface gás-solução aumenta rapidamente conduzindo à diminuição brusca da corrente elétrica, que pode ser observado na região C-D, que é uma região instável.

Se a voltagem terminal é suficientemente elevada ($>$ ponto D), micro faíscas e descargas eletroquímicas podem ser observadas em volta do eletrodo de trabalho, devido a ionização e excitação de espécies presentes no filme de vapor e vizinhança do eletrodo que emitem luz ao retornarem ao estado fundamental, formando o plasma.

Do ponto E em diante pode ser observado um aumento da luminosidade, porém pode ocorrer a fusão do eletrodo devido à alta dissipação de energia elétrica.

Em solução aquosa, as descargas de alta voltagem geram o plasma e este inicia efeitos químicos e físicos variados, como campo elétrico elevado, radiação ultravioleta, ondas de choque e principalmente a formação das espécies químicas como os radicais ($\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$) e espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2), todos de alta reatividade e de baixa seletividade (AMANO; TEZUKA, 2006; GAO et al., 2008; SURESH et al., 2021). O potencial de redução do $\cdot\text{OH}$ ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) é superior ao de oxidantes convencionais, menor apenas que o do flúor ($E^0 = 3,03 \text{ V}$) que não pode ser usado em tratamento de água devido à sua elevada toxicidade (Tabela 1).

Estas espécies geradas caracterizam os denominados Processos Oxidativos Avançados (POA). O intuito destes processos é degradar a carga orgânica presente na solução em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (Garza-Campos *et al.*, 2014). Os Processos Oxidativos Avançados vêm sendo intensamente estudados e utilizados na degradação de diversos compostos, entre os quais os compostos recalcitrantes, que não podem ser tratados eficientemente por tecnologias biológicas (Ikehata *et al.*, 2006; Ciríaco *et al.*, 2009; Melo *et al.*, 2009; PRIYADARSHINI et al., 2022).

Tabela 1 - Potencial padrão de redução (E^0) de algumas espécies oxidantes.

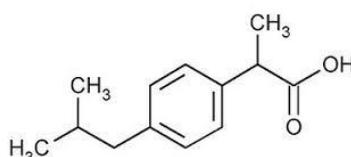
Espécie	E^0 (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: Adaptação de Pereira *et al.*, 2012

Vários trabalhos utilizando plasma elétrico gerado sob eletrólise de alta tensão e baixa corrente tem sido conduzidos para a decomposição de compostos orgânicos, como o ácido tricloroacético (Lei *et al.*, 2014), mineralização do pentaclorofenato (Yang e Tezuka, 2011), degradação de difenilamina (Gai, 2007), tratamento de efluente de indústria de papel (Matias *et al.*, 2018), dentre outros.

Os fármacos são substâncias importantes e que são imprescindíveis na vida moderna, seja na prevenção ou no tratamento de doenças. A produção destas substâncias aumentou consideravelmente, acompanhando o aumento da população, não sendo de uso exclusivo para seres humanos, sendo utilizados também em animais e plantas, em vários sentidos. E com isso tem-se uma maior preocupação com a necessidade de não descartar sem antes proceder a um tratamento destas substâncias, consideradas contaminantes emergentes, para que estes resíduos não prejudiquem o meio ambiente.

Neste trabalho, a proposta é degradar o composto Ibuprofeno (ácido 2-(4-isobutilfenil) propanóico), que é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios e também analgésico e antitérmico, tendo utilidade em vários sentidos e para diferentes sintomas. O Ibuprofeno possui um grupo carboxílico e um anel aromático, como mostra a Figura 2.

**Figura 2 - Fórmula molecular do ibuprofeno.**

Este fármaco não é de fácil degradação quando se utiliza apenas os tratamentos biológicos normalmente presente em estações de tratamento de água, portanto várias técnicas avançadas estão sendo estudadas com a intenção de diminuir a presença deste composto no meio ambiente, entre eles os processos eletroquímicos oxidativos avançados.

2. Material e Métodos

2.1. Montagem e funcionamento do sistema eletroquímico

Foi utilizada uma célula eletroquímica composta por um recipiente de vidro de parede dupla com um volume interno de 250 mL, uma tampa de acrílico com seis furos concêntricos e um furo central, onde foram adaptados os seis eletrodos de platina (ânodos) e um cátodo central de grafite. A tampa tem ainda dois furos menores por onde são passados tubos de polietileno que fazem a circulação da solução até o espectrofotômetro, com auxílio de uma bomba peristáltica. A

termostatização da solução foi feita pela circulação de água a 10 °C, no interior da parede dupla da cela.

Os ânodos foram construídos com fios de platina de 0,5 mm de diâmetro soldados a fios condutores de cobre com solda de prata, os fios de platina foram colocados sob pressão em tubos de cerâmica, de forma a impedir o contato entre a solução e a parte superior dos ânodos. O fio de platina ficou cerca de 1,5 mm exposto na solução. O cátodo utilizado foi feito de grafite espectroscópico com aproximadamente 6 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento, envolto por um tubo de plástico com diâmetro interno de 2,0 cm e furos laterais, que ficam acima do nível da solução para escape de hidrogênio produzido na eletrólise sob plasma.

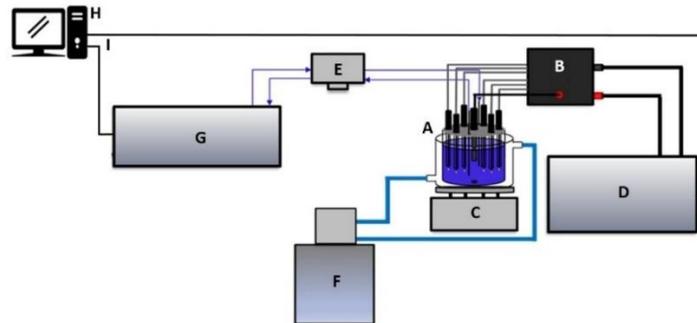


Figura 3 - Esquema de montagem do sistema eletroquímico: (A) célula eletroquímica; (B) caixa distribuidora; (C) agitador magnético; (D) fonte de corrente contínua; (E) bomba peristáltica; (F) banho termostatizado; (G) espectrofotômetro; (H) microcomputador; (I) Cabos de comunicação serial RS232C. (Fonte: os autores, 2022).

Os eletrodos foram ligados a uma fonte FCCT Supplier, de corrente contínua que fornece uma diferença de potencial de até 1.000 volts e corrente máxima de 2,0 ampères. Os seis ânodos foram ligados de forma paralela ao polo positivo da fonte de corrente e o cátodo de grafite ao polo negativo. Um agitador magnético Biotech foi empregado para homogeneização da solução sob degradação. O controle de temperatura da solução foi feito pelo banho termostatizado composto por um refrigerador Frigomix B e um controlador de temperatura e circulador de solução Thermomix BM. O transporte contínuo da solução para as análises espectroscópicas, foi feito em tubos de polietileno através de uma bomba peristáltica Ismatec, modelo IPC. Um esquema do sistema eletroquímico pode ser visto na Figura 3. Todas as medidas de voltagem e corrente foram feitas digitalmente através do software próprio de gerenciamento da fonte Supplier.



Figura 4 - Sistema eletroquímico empregado na degradação do ibuprofeno. (A) célula eletroquímica; (B) caixa distribuidora; (C) agitador magnético; (D) fonte de corrente contínua; (E) bomba peristáltica; (F) banho termostatizado; (G) espectrofotômetro. (Fonte: os autores, 2022)

2.2. Determinações analíticas de peróxido de hidrogênio e de carbono orgânico total

Para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio procedeu-se conforme Eisenberg (1943) digerindo-se 1,000 g de óxido de titânio (TiO₂) em 100 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado na temperatura de 150 °C, por um período de 16 horas, obtendo-se sulfato de titânio (IV).

A curva analítica foi feita com soluções de peróxido de hidrogênio obtidas a partir de solução estoque padronizada por titulação com solução padronizada de permanganato de potássio.

Procedeu-se a reação dessas soluções com sulfato de titânio (IV), gerando o ácido pertitânico, conforme equação:



Posteriormente foram feitas as leituras espectrofotométricas, em 390 nm.

As medidas de produção de peróxido de hidrogênio foram feitas nos tempos 0 (zero) antes da ignição do plasma e em 10, 20, 30, 40 e 60 minutos após a ignição do plasma.

A medição de Carbono Orgânico Total nas amostras aquosas coletadas nos tempos 0 (zero) e em 30 e 60 minutos, envolveu a medição do CO₂ inicial (carbono inorgânico), e em seguida oxidar completamente todos os compostos orgânicos para a forma de CO₂ e, então, medir a concentração total de CO₂ após a oxidação. Utilizou-se para tanto o analisador de Carbono Orgânico Total da Penslab, modelo QuickToc UV.

2.3. Planejamento fatorial

Foi feito um planejamento experimental, utilizando-se as três variáveis: diferença de potencial, concentração do eletrólito sulfato de sódio (Na₂SO₄) e número de ânodos no processo de degradação, obtendo-se doze níveis descritos na Tabela 2. Os doze experimentos foram feitos com duração máxima de 60 minutos. Nos tempos de 0, 30 e 60 minutos foram retiradas alíquotas de 15 mL para as varreduras espectrais e análises de carbono orgânico total.

Tabela 2 - Planejamento fatorial com 12 níveis e variáveis utilizadas.

Experimento	Níveis		
	Na ₂ SO ₄ (g L ⁻¹)	Ânodos (Número)	Diferença de Potencial (Volts)
1	2	6	650
2	5	6	650
3	2	2	650
4	5	2	650
5	2	6	600
6	5	6	600
7	2	2	600
8	5	2	600
9	3,5	4	625
10	3,5	4	625
11	3,5	4	625
12	3,5	4	625

Um volume de 10,0 mL de solução de ibuprofeno $0,2 \text{ g L}^{-1}$ foi transferido para a célula eletroquímica, à qual foram adicionados volumes de 57, 100 e 143 mL de solução de Na_2SO_4 $7,0 \text{ g L}^{-1}$, conforme o planejamento fatorial, completando-se o volume com água deionizada, obtendo-se 200 mL de solução.

Durante os experimentos, a temperatura do banho termostaticado era mantida em $10 \text{ }^\circ\text{C}$ de forma a evitar aquecimento excessivo da célula que variou entre 40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com o número de ânodos usados no procedimento.

O acompanhamento da degradação do ibuprofeno foi realizado por varreduras espectrais na faixa de 200 a 300 nm, utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2000 e celas de quartzo de 10,0 mm de trajeto ótico, tendo como referência uma solução eletródica de Na_2SO_4 $7,0 \text{ g L}^{-1}$. As leituras espectrofotométricas foram realizadas nos tempos 0 (zero), 30 e 60 minutos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Comportamento da corrente em função da diferença de potencial na cela multieletródos

A Figura 5 apresenta o comportamento da corrente em função da diferença de potencial, para seis ânodos ligados sequencialmente. Com o aumento do número de ânodos em uma mesma diferença de potencial a corrente aumenta, alcançando um máximo entre 300 e 350 volts. Por outro lado este aumento de corrente em função do número de ânodos não é linear tendo em vista a diferença no tamanho dos ânodos.

Observou-se que à medida que a diferença de potencial aumenta, há um aumento praticamente linear da corrente, isso ocorre entre 0 e 350 volts. Este fato está de acordo com a lei de Ohm, com um comportamento faradáico do processo eletródico. A partir de 350 volts até 500 volts, tem início pequenas descargas elétricas na superfície do eletrodo, com aumento da temperatura o que provoca a formação de vapor, que não é condutor e isola os ânodos da solução, desta forma a corrente começa a diminuir. Nesse ponto o plasma ainda não se formou.

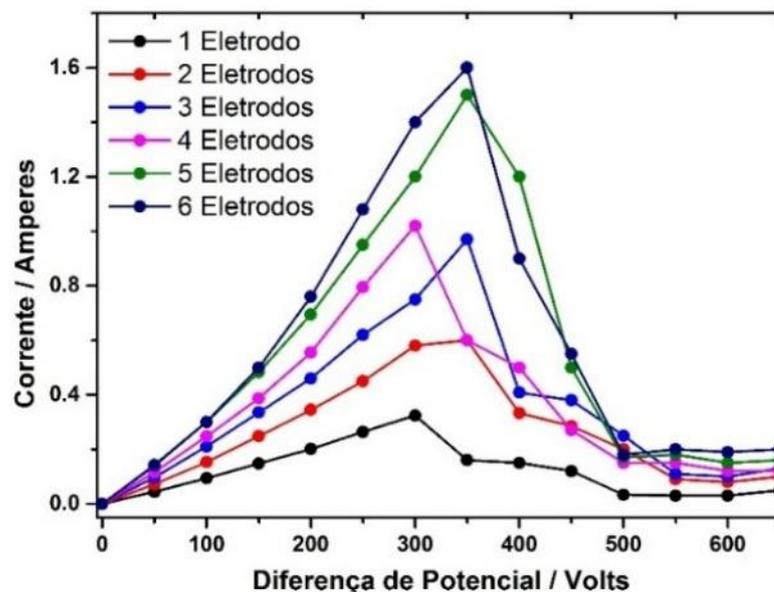


Figura 5 - Gráfico de corrente versus diferença de potencial para os seis ânodos, com a solução eletródica de Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$.

Na sequência, no ambiente gasoso e com o aumento da diferença de potencial ocorre a ignição do plasma, devido a uma maior condutância pela presença principalmente de espécies iônicas neste ambiente em volta dos ânodos, deste ponto em diante a corrente tem um leve aumento. Desta forma, para os experimentos posteriores, de medidas de produção de H_2O_2 , a diferença de potencial foi mantida em 625 volts.

3.2. Medidas da concentração de peróxido de hidrogênio

Usando-se seis ânodos sequencialmente nos tempos entre 0 a 60 minutos, sob diferença de potencial de 625 volts, na presença do eletrólito Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$, foram medidas as concentrações de peróxido de hidrogênio. De acordo com a Figura 6, para os valores de concentração obtidos, observou-se que o número de ânodos tem influência sobre a produção de peróxido de hidrogênio pelo plasma, quanto mais ânodos são incorporados, maior é a produção de peróxido de hidrogênio. A relação não é linear tendo em vista as diferenças nos tamanhos dos eletrodos expostos na solução.

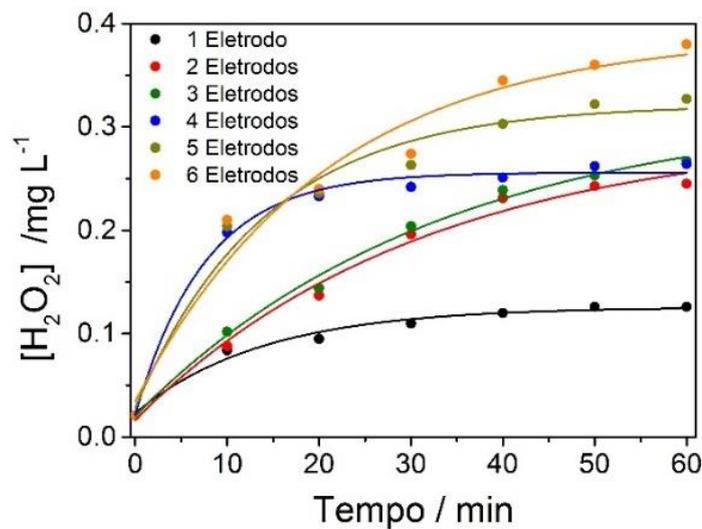


Figura 6 - Gráfico da concentração de peróxido de hidrogênio versus o tempo de aplicação do plasma, sob diferença de potencial de 625 volts, para os seis ânodos ligados sequencialmente, em solução eletródica de Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$. (Fonte: os autores, 2022)

Ainda de acordo com a Figura 6, observou-se um aumento exponencial na concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de aplicação do plasma, tendendo à estabilidade após 40 minutos de aplicação do plasma.

3.3. Medidas espectrais do ibuprofeno sob degradação

Os espectros na região do ultravioleta, entre 200 e 300 nm (Figura 7), medidos nos tempos de 0, 30 e 60 minutos de aplicação do plasma e com os seis ânodos ligados, para as amostras das soluções sob degradação, mostram a redução substancial da banda de absorção do ibuprofeno em 222 nm.

No comprimento de onda de 210 nm, para as soluções 3, 4, 7 e 8 do planejamento, aparece uma banda de absorção, provavelmente decorrente de algum composto intermediário na degradação, que desaparece após 60 minutos de aplicação do plasma.

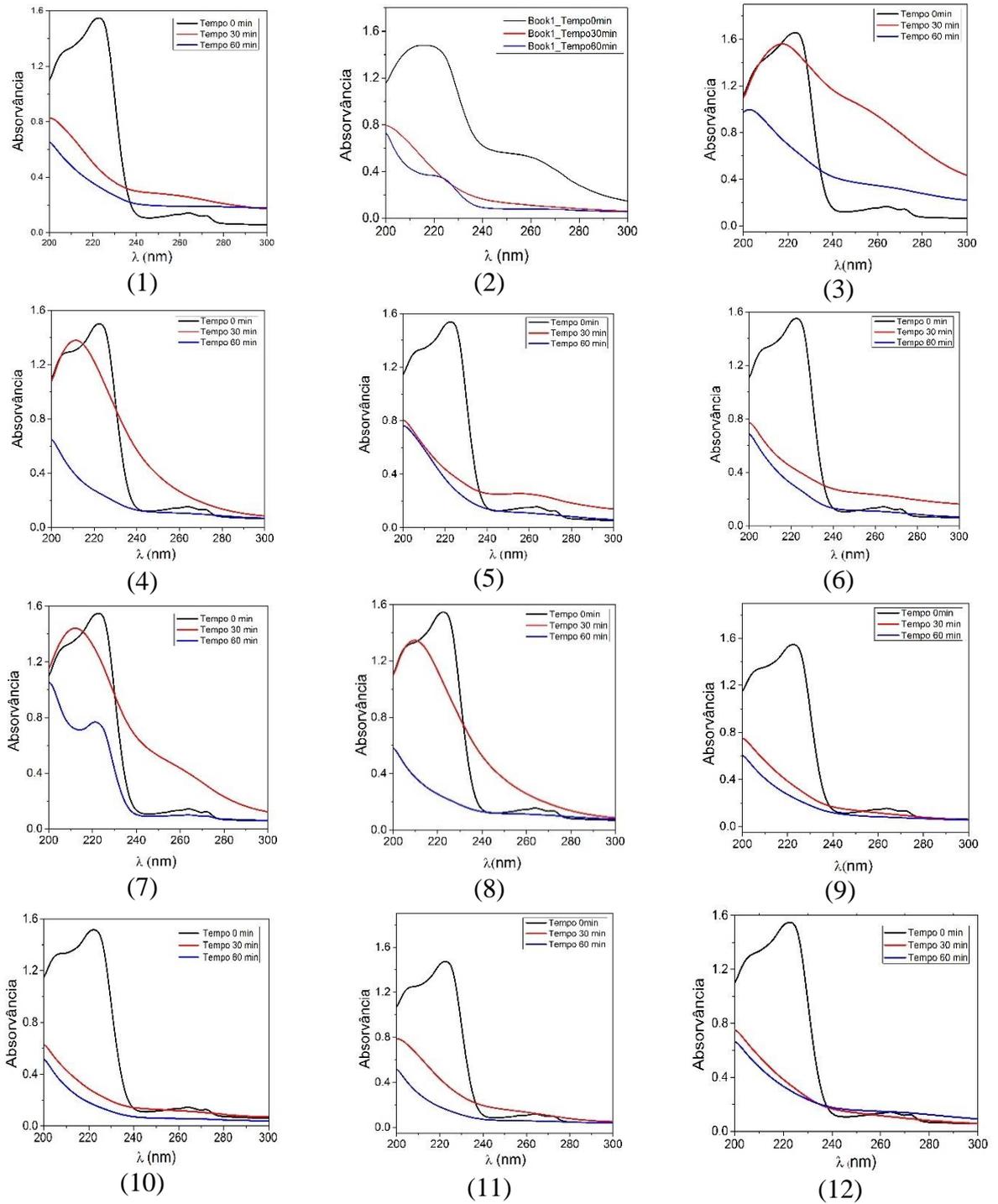


Figura 7 - Espectros de absorção molecular UV-Visível de ibuprofeno à 0,01 g L⁻¹ após 0 (—), 30 (—) e 60 (—) minutos de aplicação do plasma, de acordo com o planejamento fatorial. (Fonte: os autores, 2022)

Tabela 3 - Resultados em porcentagens das análises de carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono orgânico, nos níveis avaliados de acordo com o planejamento fatorial.

Nível	Tempo (min)	% Carbono Total	% Carbono Inorgânico	% Carbono Orgânico	% Remoção
1	0	66,17	0,4346	65,73	93,00
	30	9,757	2,0590	7,70	
	60	9,475	4,8810	4,59	
2	0	43,08	2,8450	40,24	41,72
	30	39,42	0,6107	38,81	
	60	27,63	4,1820	23,45	
3	0	5,747	1,4770	4,27	49,90
	30	2,717	0,4346	2,28	
	60	2,576	0,4346	2,14	
4	0	32,53	0,4346	32,1	73,00
	30	12,29	0,4346	11,86	
	60	9,091	0,4346	8,66	
5	0	40,06	0,6470	39,42	65,70
	30	17,06	3,1340	13,93	
	60	15,45	1,9400	13,51	
6	0	39,42	0,6107	38,81	67,40
	30	33,68	1,0890	32,59	
	60	15,85	3,1830	12,67	
7	0	38,93	0,4346	38,5	61,40
	30	30,41	0,4346	29,98	
	60	15,32	0,4346	14,88	
8	0	38,17	1,6290	36,54	68,90
	30	14,29	0,4346	13,86	
	60	14,99	3,6060	11,38	
9	0	46,29	1,835	44,45	83,50
	30	11,71	0,4346	11,27	
	60	8,626	1,2870	7,339	
10	0	35,9	1,7380	34,16	73,40
	30	13,00	0,4346	12,57	
	60	10,49	1,4030	9,086	
11	0	40,07	2,4310	37,64	73,50
	30	12,38	2,0860	10,29	
	60	15,16	5,1940	9,97	
12	0	38,00	2,3940	35,60	94,50
	30	16,48	5,3100	11,17	
	60	13,04	11,0900	1,95	

Pelo planejamento fatorial verifica-se que para as soluções que apresentam esta banda em 210 nm, foram utilizados apenas dois eletrodos, o que parece indicar que a espécie intermediária é facilmente degradável, uma vez que a banda não aparece quando se utiliza mais eletrodos.

3.4. Medidas de carbono orgânico total

Para as análises de carbono orgânico total (COT), os valores encontrados durante as análises estão apresentados na Tabela 3. Foram feitas as análises de Carbono Total (CT) e as análises de Carbono Inorgânico (CI) e através da diferença entre CT e CI, foram determinados os valores que estão apresentados.

Os cálculos para a determinação da porcentagem de mineralização, foram feitos utilizando-se a quantidade de COT antes do contato com o plasma (tempo zero), menos a quantidade de COT após os tempos de 30 e 60 minutos de contato com o plasma, encontrando-se desta forma a porcentagem de mineralização.

Observaram-se degradações acima de 90% após 60 minutos de aplicação do plasma, apenas para duas situações 1 e 12, mas como não há predominância de nenhuma das três variáveis, indicando um efeito sinérgico, pela combinação dessas variáveis nestas duas relações.

4. Conclusões

Dentro das condições definidas neste trabalho, a ignição do plasma ocorre acima de 500 volts, com uma corrente baixa em torno de 100 miliampères.

A geração de peróxido de hidrogênio de acordo com o número de ânodos adicionados não é linear provavelmente devido a dificuldade de montagem de ânodos de platina idênticos. Por outro lado verifica-se claramente que a geração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de aplicação do plasma tende a se estabilizar a partir de 40 minutos de aplicação do plasma.

Os espectros na região do ultravioleta mostraram uma redução substancial da banda de absorção do ibuprofeno em 222 nm. Para algumas soluções sob degradação, no comprimento de onda de 210 nm, apareceu uma banda de absorção, provavelmente decorrente de algum composto intermediário na degradação, que desaparece ao final do tempo máximo de aplicação do plasma. Nessas soluções em pauta foram utilizados apenas dois eletrodos, o que parece indicar que a espécie intermediária é facilmente degradável.

Verificou-se uma degradação do ibuprofeno, acima de 90 %, medida pela determinação de carbono orgânico total, após 60 minutos de aplicação de plasma nas soluções nas condições das situações 1 e 12 do planejamento fatorial.

Embora as interações do plasma com soluções aquosas para induzir modificações químicas tenham sido estudadas por eletrólise sob plasma gerado em corrente contínua e remontam ao trabalho pioneiro de Gubkin (1887), uma compreensão detalhada desses fenômenos extremamente complexos permanece indefinida (PENG; WANG, 2022).

Muitas questões permanecem em aberto, pois a grande variedade de processos possíveis muitas vezes torna difícil desacoplar parâmetros e definir mecanismos dominantes neste tipo de reação. Esses processos mostram-se promissores e tem o potencial de promover avanços em nossa capacidade de usar plasmas para transformações químicas seletivas, eficientes e verdes.

Entende-se que muitas diferenças sejam esperadas entre eletrólise convencional e interações plasma-líquido, sendo que estas últimas podem ser vistas, em uma primeira aproximação, como a substituição de um eletrodo metálico em uma célula eletrolítica por um plasma em fase gasosa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelas bolsas concedidas aos autores (R. M. F.) e (J. F. M.) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro ao projeto.

Referências

- Aggelopoulos, C. A. (2022). Recent advances of cold plasma technology for water and soil remediation: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 428, 131657. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131657>
- Alteri, G. B.; Bonomo, M.; Decker, F.; Dini, D. (2020). Contact Glow Discharge Electrolysis: Effect of Electrolyte Conductivity on Discharge Voltage. *Catalysis*, 10(10), 1104-1119. <https://doi.org/10.3390/catal10101104>
- Amano, R.; Tezuka, M. (2006). Mineralization of alkylbenzenesulfonates in water by means of contact glow discharge electrolysis. *Water Research*, 40(9), 1857–1863. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.031>
- Bruggeman, P. J.; Frontiera, R. R.; Kortshagen, U. R.; Kushner, M. J.; Linic, S.; Schatz, G. C.; Andaraarachchi, H.; Exarhos, S.; Jones, L. O.; Mueller, C. M.; Rich, C. C.; Xu, X.; Yue, Y.; Zhang, Y. (2021). Plasma-driven solution electrolysis. *Journal of Applied Physics*, 129, 200902. <https://doi.org/10.1063/5.0044261>
- Ciríaco, L. Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M. J.; Lopes, A. (2009). Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(5), 1464–1472. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.022>
- Eisenberg, G. M. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial and Engineering Chemistry*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 15(5), 327-328. <https://doi.org/10.1021/i560117a011>
- Gai, K. (2007). Plasma-induced degradation of diphenylamine in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146(1-2), 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.014>
- Gao, J.; Yu, J.; Lu, Q.; He, X.; Yang, W.; Li, Y.; Pu, L.; Yang, Z. (2008). Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis. *Dyes and Pigments*, 76(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.033>
- Garza-Campos, B. R.; Guzmán-Mar, J. L.; Reyes, L.; Brillas, E.; Hernández-Ramírez, A.; Ruiz-Ruiz, E. J. (2014). Coupling of solar photoelectro-Fenton with a BDD anode and solar heterogeneous photocatalysis for the mineralization of the herbicide atrazine. *Chemosphere*, 97, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.044>
- Gubkin, J. (1887). Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung. *Ann. Phys.*, 268, 114–115. <https://doi.org/10.1002/andp.18872680909>
- Ikehata, K.; Jodeiri Naghashkar, N.; Gamal El-Din, M. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering*, 28, 353-414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
- Lei, W.; Huifen, Z.; Xin, Y. (2014). Dechlorination and decomposition of trichloroacetic acid by glow discharge plasma in aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 115, 332–336. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.160>
- Liu, Y. (2009). Simultaneous oxidation of phenol and reduction of Cr(VI) induced by contact glow discharge electrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 992–996. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.116>
- Matias, A. A.; Reis, C.; Reis, E. L.; Silva, C. M.; Damasceno, O. I. C.; Neves, A. A. (2018). Pulp Mill Effluent Treatment Using Plasma Obtained by High Voltage Electrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.*, 29(12), 2535-2541. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180132>
- Melo, S. A. S.; Trovó, A. L. G.; Bautitz, I.; Nogueira, F. R. P. (2009). Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, 32, 188-197. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>
- Peng, X.; Wang, Z. (2022). Systematic evaluation of advance in application and discharge mechanism of solution electrode glow discharge. *Chinese Chemical Letters*, 33, 1, 61–70. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2021.06.017>
- Priyadarshini, M.; Das, I.; Ghangrekar, M. M.; Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental*

- Management, 316, 115295. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115295>.
- Pereira, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Murad, E. (2012). Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review. *Clay Minerals*, 47(3), 285–302. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.3.01>
- Ramjaun, S. N.; Yuan, R.; Wang, Z; Liu, J. (2011). Degradation of reactive dyes by contact glow discharge electrolysis in the presence of Cl⁻ ions: Kinetics and AOX formation. *Electrochimica Acta*, 58(1), 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.052>
- Rosnagel, S. M.; Cuomo, J. J.; Westwood, W. D. (1990). *Handbook of Plasma Processing Technology*. Noyes Publications.
- Suresh, R.; Rajoo, B.; Chenniappan, M.; Palanichamy, M. (2021). Treatment possibilities of electrical discharge non-thermal plasma for industrial wastewater treatment-review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1055, 1, 012018.<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1055/1/012018>.
- Yang, H.; Tezuka, M. (2011). Mineralization of aqueous pentachlorophenolate by anodic contact glow discharge electrolysis. *Journal of Environmental Sciences*, 23(6), 1044–1049. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60512-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60512-8)