

## AVALIAÇÃO DE PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS NA REMOÇÃO DE CIPROFLOXACINA

Francine Bueno (\*), Jandira Leichtweis 2, Mariana Jung 3, Luana Braun 4, Fernando Henrique Borba 5

\* Universidade Federal da Fronteira Sul – francine.bueno@hotmail.com

### RESUMO

Atualmente a comunidade científica tem chamado a atenção para um grupo de contaminantes presentes em águas naturais, subterrâneas e potável. São os chamados poluentes emergentes, dentre os quais podemos destacar: pesticidas, anabolizantes, hormônios, fármacos, dentre outros. Dentre os fármacos podemos destacar a Ciprofloxacina (CIP), que é um antibiótico amplamente utilizado no tratamento de infecções e no combate ao antraz. Este trabalho teve como finalidade avaliar a remoção de CIP pela técnica de Peroxidação eletroquímica (PE). Foi preparada uma solução sintética de 25 mg L<sup>-1</sup> de CIP para a realização dos testes experimentais. O procedimento experimental foi conduzido em uma célula eletroquímica em sistema batelada, constituída por quatro eletrodos de aço inoxidável 304, um recipiente cilíndrico, e uma fonte de corrente contínua. As variáveis testadas na PE foram: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mg L<sup>-1</sup>]; O<sub>2</sub> dissolvido (L min<sup>-1</sup>); pH inicial da solução e intensidade de corrente aplicada (A). As melhores condições experimentais do processo de PE foram observadas em tempo de eletrólise de 30 min, pH da solução de 3; intensidade de corrente de 0,5 A e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 mg L<sup>-1</sup>], obtendo uma remoção de aproximadamente 90 % de CIP da solução. Com isto, sugere-se que a técnica da PE seja considerada promissora na busca da remoção destes poluentes emergentes em águas naturais, subterrâneas e de consumo humano, contribuindo significativamente com o meio ambiente e a saúde humana.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ciprofloxacina, Poluentes emergentes, Peroxidação Eletroquímica.

### INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de fármacos é consumida em todo o mundo. Esses compostos são substâncias que através de ações químicas promovem alterações na função biológica de seres humanos e animais. A molécula do fármaco interagirá com o organismo receptor, após isso, serão parcialmente metabolizadas e excretadas, para então serem dispostas no meio ambiente. Sua ocorrência no meio ambiente está sendo detectada na ordem de microgramas por litro (µg L<sup>-1</sup>), acarretando em efeitos cumulativos no meio ambiente. Isto tem levantado questões sobre o impacto de fármacos no meio ambiente e na saúde pública, uma vez que tais compostos possuem efeitos adversos incluindo a toxicidade aquática, mutação cromossômica de bactérias existentes, e distúrbios endócrinos (KUMMERER, 2009). Os fármacos são compostos conhecidos também como poluentes emergentes. Concentrações desses poluentes são encontradas em águas superficiais, subterrâneas e para o consumo humano. Suas propriedades físico-químicas são de difícil degradação, por isso, parte desses compostos muitas vezes não é totalmente removida por estações de tratamento de águas (ETAs), acarretando em efeitos adversos à saúde humana e animal (MACHADO *et al.*, 2016). A Ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico que pertence ao grupo das fluoroquinolonas, amplamente utilizada no tratamento de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais e infecções de pele, ossos e articulações, além de sua maior utilização no combate ao antraz. Pelo fato de processos convencionais de tratamento de água e efluentes, muitas vezes serem incapazes de remover completamente esses poluentes, é imprescindível o desenvolvimento de tecnologias avançadas, como os Processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs). Dentre os PEOAs, a Peroxidação eletroquímica é comumente utilizada para oxidação de compostos, através da formação de radicais hidroxilas. Este processo ocorre em uma célula eletrolítica, onde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> será externamente adicionado a solução. Para manter um funcionamento adequado neste processo, devem ser estudadas as condições operacionais ideais para que ocorra uma alta eficiência no processo.

### OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação do processo eletro-oxidativo avançado denominado Peroxidação Eletroquímica (PE) na remoção de Ciprofloxacina. A PE foi baseada na combinação de um cátodo e ânodo de aço inoxidável 304. Foram testados concentrações de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), O<sub>2</sub> dissolvido, pH inicial da solução e intensidade de corrente.

## REFERENCIAL TEÓRICO

### FÁRMACOS

No Brasil, os poluentes emergentes, estão sendo detectados em águas superficiais, subterrâneas e nas destinadas ao consumo humano, entre eles estão incluídos: os plastificantes, pesticidas, hormônios, farmacêuticos, produtos para cuidados pessoais, entre outros. (MACHADO *et al.*, 2016). Existem lacunas no conhecimento a cerca dos poluentes emergentes, incluindo: a falta de métodos analíticos precisos para sua identificação, materiais de referência para muitos dos poluentes, informação sobre seu destino, toxicidade e comportamento desses compostos no ambiente, além da falta de limites na legislação Brasileira relacionada ao controle de qualidade da água (MACHADO *et al.*, 2016).

Dentre os poluentes emergentes, destacam-se os antibióticos, por suas moléculas complexas com diferentes características físico-químicas e biológicas. Dentre eles os mais utilizados são: a Ofloxacina, a Levofloxacina, a Esparfloxacina, e a Ciprofloxacina (WACHTER, 2014). Atualmente são conhecidos diversos antibióticos, como as fluorquinolonas, pertencentes à terceira geração das quinolonas. Desenvolvidos e utilizados devido às suas funções e atividades biológicas específicas. Grande parte destes compostos são polares, sendo vulneráveis a excreção por organismos, por isso, são facilmente encontrados em baixas concentrações no meio ambiente, afetando significativamente a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, além de contribuir para possíveis impactos nos ecossistemas e na saúde humana. (KUMMERER, 2009). Segundo Kolpin *et al.*, (2002), o aumento das concentrações de antibióticos no meio ambiente pode causar mutação cromossômica de bactérias existentes, resultando na geração de fluoroquinolonas mais resistentes.

Os fármacos podem entrar no meio ambiente por muitas maneiras, como: por meio da liberação de águas residuárias durante o processo de fabricação, pela aplicação em tratamentos na aquicultura; em medicamentos veterinários utilizados para o tratamento de animais de pasto, após a excreção por seres humanos para o sistema de esgoto e ainda, através do seu descarte inadequado. Os fármacos quando destinados as estações de tratamento de esgoto (ETEs), são usualmente submetidos a processos de tratamento biológicos convencionais. No entanto, muitas vezes estes sistemas de tratamento apresentam baixa eficiência na remoção de fármacos, consequência da estrutura química complexa destes compostos. Por esse motivo se faz necessária a busca por métodos e/ou processos que sejam eficientes na remoção destes compostos (KOLPIN *et al.*, 2002).

### ESPECIAÇÃO DA MOLÉCULA DE CIP

A estrutura da CIP apresenta um comportamento dependente do pH inicial da solução, estando relacionada diretamente com a sua solubilidade e capacidade de dissolução no meio. Em sua forma aquosa, a CIP pode ser encontrada sob a forma de quatro micro espécies, tais como: a espécie positiva, espécie anfotérica, espécie neutra e a negativa, conforme apresentado na Figura 1 (LANGLOIS *et al.*, 2005).

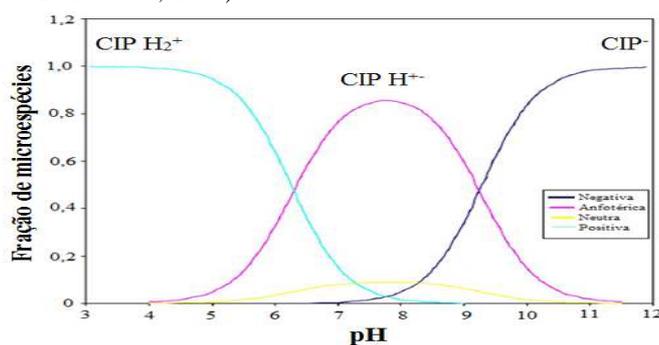


Figura 1. Distribuição das moléculas de CIP em função do seu pH. Fonte: Adaptado de Langlois *et al.*, (2005).

Verifica-se a predominância da micro espécie anfotérica na molécula da CIP, essa propriedade está relacionada ao poder da micro espécie de reagir com duas condições opostas, como por exemplo, na forma ácida e básica.

### PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs) são baseados na produção “*in situ*” de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ). Estas espécies apresentam um elevado potencial de oxidação, com características de não seletividade, degradação de compostos orgânicos, recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade, transformando-os em subprodutos, como  $\text{CO}_2$ , água e íons inorgânicos (SHEMER *et al.*, 2006). Dentre os PEOAs, os mais comumente utilizados são: eletro-oxidação (EO),

eletro-Fenton (EF) e o fotoeletro-Fenton (FEF) (MOREIRA *et al.*, 2013). Além, dos PEOAs com adição de  $H_2O_2$  externamente a solução, tais como o processo de Peroxidação Eletroquímica (PE). Na PE normalmente utiliza-se uma célula eletrolítica com eletrodos de Ferro ou Aço, onde  $H_2O_2$  será externamente adicionado a solução, para promover a produção de radicais hidroxilas, que reagirão para oxidar os compostos presentes na solução a ser tratada. Para manter um funcionamento adequado na PE, devem ser estudadas suas condições operacionais ideais, tais como: pH inicial, concentração inicial de  $H_2O_2$ , intensidade de corrente, tempo de eletrólise e adição de  $O_2$ . (BRILLAS *et al.*, 2009).

O pH inicial da solução é um parâmetro fundamental para a eficiência do processo. O desenvolvimento de reações a pHs indesejáveis, podem ter como resultados reações paralelas como a eletrocoagulação dos poluentes. A PE apresenta maior eficiência na remoção de poluentes em pHs próximos a 3 (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012). Em reações a pHs alcalinos, o  $H_2O_2$  se torna instável, podendo diminuir a eficiência do processo. Outro parâmetro que influenciará na eficiência do processo é a intensidade de corrente, pois ela determinará a dissolução do eletrodo no meio (BRILLAS *et al.*, 2009). Além disso, deve ser investigada a concentração inicial de  $H_2O_2$ , pois dosagens indesejadas podem contribuir com a perda da eficiência do processo, devido à formação de produtos intermediários não desejados, tais como os radicais hidroperoxilas ( $H_2O$ ), sendo estes menos reativos e oxidativos (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).

A seleção do material do eletrodo é fundamental para o desempenho do processo, pois ele determinará os íons e espécies que serão liberadas na solução. Normalmente são utilizados materiais, tais como: grafite, carbono, carbono-felt, aço inoxidável, alumínio, Ferro, entre outros. Frequentemente utiliza-se o cátodo e o ânodo com o mesmo material, como é o caso deste estudo, que utilizou como material do eletrodo o Aço inoxidável 304. Este material faz parte do grupo de aços inoxidáveis austeníticos que são os mais utilizados e que apresentam uma maior resistência a corrosão. Conforme o Manual técnico, o Aço inoxidável 304 possui uma composição química equivalente a: 0,08% de carbono, 2,0% de Manganês, 1% de Silício, 0,045% de fósforo, 0,030% de enxofre, 18 a 20% de Cromo e 8 a 10,50% de níquel.

## PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORO ATIVO

Pesquisadores como Oliveira *et al.*, (2005), investigaram a produção eletroquímica de hipoclorito ( $ClO^-$ ) em soluções aquosas. Estas espécies são capazes de oxidar poluentes orgânicos em solução, sendo sua produção dependente de parâmetros, tais como: natureza do material do eletrodo, concentração de íons cloreto na solução, temperatura e intensidade de corrente. A produção do cloro envolve a eletrólise de soluções aquosas contendo NaCl, KCl ou HCl. A utilização de materiais para a confecção dos eletrodos, como o aço inoxidável, produzem hidrogênio, que ao se misturar com o cloro, produz gás cloro ( $Cl_2$ ) e gás hidrogênio ( $H_2$ ). Em meio alcalino, os íons hidroxila e o cloro formado no ânodo reagirão formando hipoclorito. Para que estes comportamentos não formem produtos e reações indesejáveis durante o processo, é necessário investigar a dependência da velocidade do cloro ativo com a solução a ser tratada, assim como, o material do eletrodo utilizado e a concentração de eletrólitos.

## METODOLOGIA

### REAGENTES E PREPARO DA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA

Para o ajuste do pH utilizou-se os reagentes hidróxido de sódio (NaOH) (ALPHATEC, 6 M) e ácido clorídrico (HCl) (10%). O Cloreto de sódio (NaCl) foi empregado para aumentar a condutividade elétrica da solução. Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (ALPHATEC, 335000 mg  $L^{-1}$ ) foi usado como reagente nas reações. Metavanadato de amônia (SIGMA-ALDRICH) foi utilizado para a determinação do  $H_2O_2$  consumido.

Foi realizada a solubilização da CIP em água destilada, em uma concentração de 25 mg  $L^{-1}$ . A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (CAMA – 15/CENTAURO), e armazenada em uma bombona plástica, vedada, livre de luz e á temperatura ambiente.

### DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

O método para determinação da concentração de  $H_2O_2$  baseou-se na formação de um cátion de cor vermelho alaranjado consequência do  $H_2O_2$  reagindo com o metavanadato, com a absorbância detectada por espectrofotometria a 450nm. As medidas e parâmetros utilizados para as análises nas amostras de CIP estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1. Medidas e parâmetros físico-químicos utilizados nas amostras de CIP.**

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
pH/Temperatura	Potenciométrico	HANNA, HI, 3221	Standard Methods, 2005.

Condutividade Elétrica	Condutivimétrico	DM-32/Digimed	APHA, 2005
Concentração de CIP	Espectrométrico	THERMO-SCIENTIFIC- Evolution 201	AMERICO <i>et al</i> , (2008)
Absorbância do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Metavanadato de amônio	THERMO-SCIENTIFIC- Evolution 201	Nogueira <i>et al</i> , (2005)

## CÉLULA ELETROQUÍMICA

Os experimentos foram conduzidos em uma célula eletroquímica (CE) de escala laboratorial. Para este estudo foi confeccionado uma CE em sistema batelada. Utilizou-se um recipiente cilíndrico, um eletrodo e uma fonte de corrente contínua, para a remoção da concentração de CIP na solução, conforme apresentado na Figura 2.

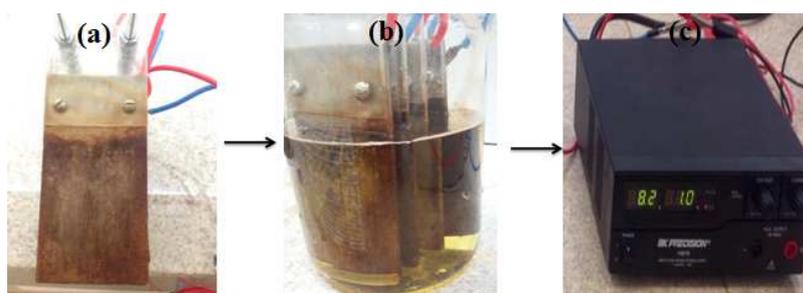


Figura 2. Esquema da Célula eletroquímica: Um eletrodo de aço inoxidável 304 (a). Recipiente cilíndrico (b). Fonte de corrente contínua (c). Fonte: Autor do trabalho.

O recipiente cilíndrico utilizado é constituído por um béquer de vidro, com dimensões (14,3 cm de comprimento e 12 cm de diâmetro) e com uma capacidade de 1000 mL. O eletrodo é constituído por um conjunto de 4 placas de aço inoxidável 304, com dimensões de (11,9 cm de altura x 0,2 cm de espessura x 5,9 cm de largura), e uma distância entre elas de 1,5 cm (ver Figura 2.a). Para facilitar o manuseio do eletrodo, foi instalado um suporte isolado construído com placas de acrílico, com dimensões de (7,5 cm de altura x 0,2 cm de espessura x 6 cm de largura). O sistema também possui duas barras de aço com 16 cm de comprimento cada, para a conexão monopolar entre as placas. O eletrodo foi colocado na CE de maneira perpendicular suportada pelas barras de aço (ver Figura 2.b). A diferença de potencial entre as barras de acoplamento foi estabelecida, por conexões elétricas em terminais positivos e negativos de uma fonte de corrente contínua (1900/BK Precision) (ver Figura 2.c)

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente adicionou-se um volume de 700 mL da solução de CIP na célula eletroquímica. Mediu-se o pH inicial da solução e a temperatura. Posteriormente, o eletrodo foi inserido na CE e adicionado uma vazão constante de O<sub>2</sub> dissolvido (1,6 L min<sup>-1</sup>). Após, a fonte de corrente contínua foi acionada em uma intensidade de corrente pré-estabelecida. Finalmente foram inseridos quando necessário, as concentrações dos reagentes, para então serem retiradas alíquotas de 4 mL em intervalos de tempo de 0, 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos, nos quais foram avaliados o pH e temperatura da solução. As amostras retiradas foram centrifugadas a 3000 rpm durante 2 minutos. Para evitar a passivação dos eletrodos, fez-se a inversão da polaridade a cada 15 minutos, durante os experimentos. Com o espectrômetro UV/Vis realizou-se uma varredura de 400 a 200 nm para encontrar o pico de absorção máxima da CIP em cada amostra. Para posteriormente, obter-se sua concentração na solução, tida como variável resposta do estudo.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### CARACTERÍSTICAS E RETA PADRÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIP

Para a concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> de CIP, verificou-se um pH inicial de 5,7 ± 0,2, uma condutividade inicial de 28,73 μs cm<sup>-1</sup>, e um pico de absorção máxima (λ 275 nm), com uma absorbância de 2,6 u.a. A condutividade foi ajustada para uma condição inicial de 1389,4 μs cm<sup>-1</sup>. A partir da concentração inicial de CIP, foram preparadas soluções padrões de 0,1 a 25 mg L<sup>-1</sup>, para construção da reta de concentração. A leitura dos padrões foi realizada no espectrômetro UV/Vis, por uma varredura em comprimento de onda de 400 a 200 nm, conforme apresentado na Figura 3.

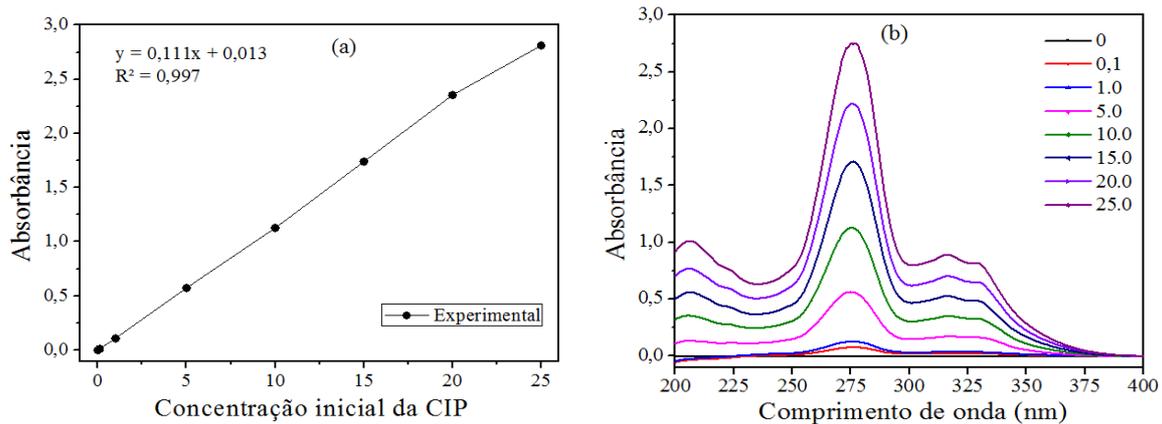


Figura 3. Retas de calibração da solução CIP (a). Espectro dos comprimentos de onda de 400 a 200 nm da solução CIP (b). Fonte: Autor do trabalho.

A reta padrão da concentração de CIP teve um comportamento linear, com um  $R^2$  equivalente a 0,997. A CIP em solução apresenta um pico de absorção máxima bem definida nas diferentes concentrações ( $\lambda$  275 nm).

### INFLUÊNCIA DO PH INICIAL NA DETERMINAÇÃO DO $\lambda$ DA CIP

Foram realizadas varreduras espectrométricas de 400 a 200 nm, em diferentes faixas de pHs (3 a 9), com o objetivo de identificar a influência do pH no meio, conforme apresentado na Figura 4.

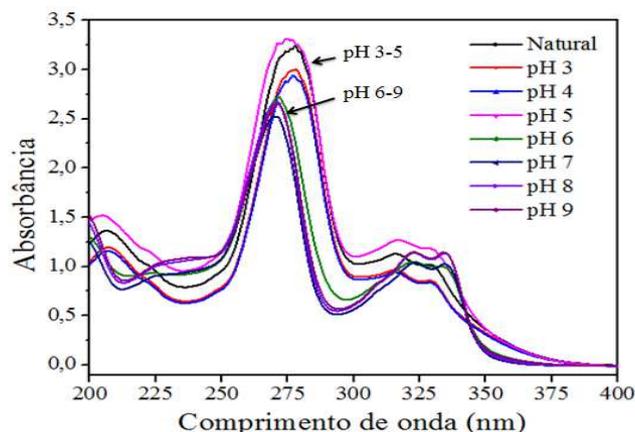


Figura 4. Espectro de absorção da CIP em diferentes pHs. Fonte: Autor do trabalho.

Resultados semelhantes foram observados por Trivedi e Vasudevan (2007), onde foi possível verificar que o pico de máxima absorção para os pHs entre 3 e 5 não variaram, mantendo-se em aproximadamente 275 nm. Porém, quando a solução se tornou básica (pH entre 6 e 9), o pico sofreu um deslocamento, passando a ser aproximadamente 270 nm. Sugere-se que em pHs de 3 a 5, a molécula da solução possui a amina e o ácido carboxílico protonados em sua forma catiônica. Enquanto, que em pH básico, a molécula tem a amina protonada, e o ácido carboxílico desprotonado, portanto a molécula possui carga 0, assumindo sua forma anfotérica (LANGLOIS *et al.*, 2005). Portanto, o deslocamento do comprimento de onda é influenciado pelo protonamento/desprotonamento da molécula de CIP, e o pH da solução tem influência sobre os resultados nos picos de máxima absorção. Porém, este fato não influenciará nos resultados desse estudo, uma vez que, embora se tenha esse deslocamento pelo efeito do pH, a redução da concentração da CIP foi calculada realizando uma comparação com o pico principal obtido no espectro de cada reação.

### TESTES EXPERIMENTAIS

Foram realizados testes experimentais utilizando o pH natural da solução (pH 5,7), para avaliar o comportamento das variáveis do processo e verificar a eficiência de remoção da CIP. Aleatoriamente foi aplicada uma intensidade de corrente de 2,5 A, [500 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e O<sub>2</sub> dissolvido (1,6 L min<sup>-1</sup>), conforme apresentado na Figura 5.

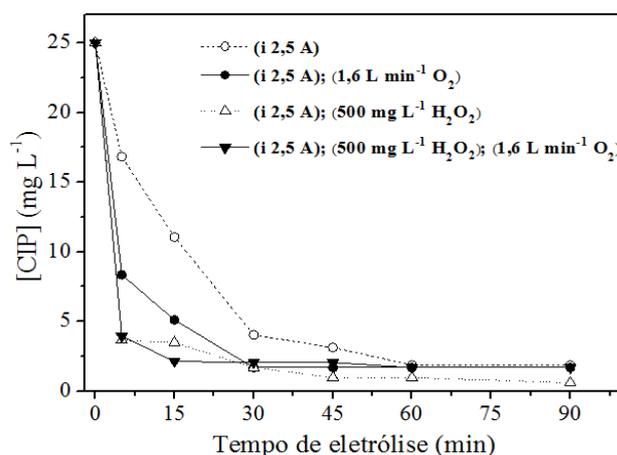


Figura 5. Avaliação do comportamento das variáveis do processo. Fonte: Autor do trabalho.

Em 15 minutos de eletrólise na intensidade de corrente 2,5 A no meio, verificou-se uma redução da concentração para  $11 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP. Quando se inseriu  $\text{O}_2$  dissolvido, ocorreu uma redução para  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . Porém, quando se utilizou as três variáveis, intensidade de corrente,  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  dissolvido, verificou-se um decréscimo para  $1,7 \text{ mg L}^{-1}$  da concentração de CIP na solução. Portanto, verifica-se a necessidade dessas variáveis no processo, a fim de acelerar a produção de radicais hidroxilas no meio. Para identificação da concentração ideal de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , assim como a intensidade de corrente, foram realizados testes com diferentes intensidades de corrente (2,5; 1,5; 1,0 e 0,5 A), pH natural, a fim de verificar a eficiência da concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme apresentado na Figura 6.

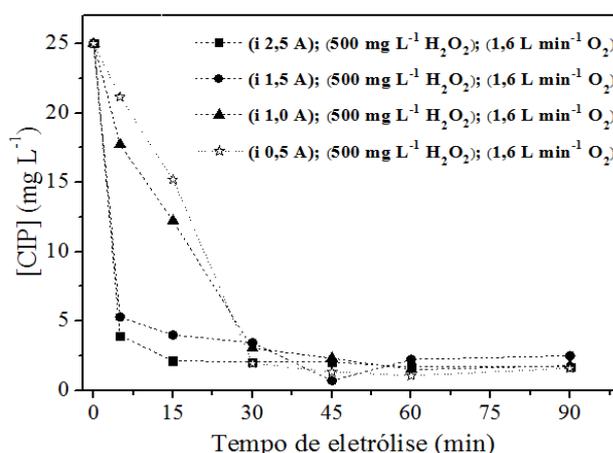


Figura 6. Testes experimentais da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais:  $500 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH inicial 5,7 e  $\text{O}_2$  dissolvido. Fonte: Autor do trabalho.

Em intensidade de corrente de 2,5 A, em 5 minutos de eletrólise, há uma redução da concentração para  $3 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP. Porém, altas intensidades de corrente acarretam em um alto consumo de energia, além da passivação e maior dissolução do eletrodo na solução. Verificou-se que na intensidade de corrente de 0,5 A, em 30 minutos de eletrólise, ocorre uma redução da concentração semelhante às maiores intensidades de corrente utilizadas (1,5 e 2,5 A), alcançando uma redução de aproximadamente  $2,4 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP. Quanto maior for a intensidade de corrente utilizada, maior será o coeficiente de transporte de massa do eletrodo para o meio, influenciando diretamente na velocidade de reação entre as espécies oxidantes. Intensidades de corrente elevadas, também estão associadas ao aumento da temperatura durante o processo. Verificou-se que em 2,5 A, aos 60 minutos de eletrólise, a temperatura alcançou  $43^\circ\text{C}$ , enquanto que em 0,5 A, a temperatura chegou a  $25^\circ\text{C}$ . Portanto, investigou-se as concentrações de 1000, 500, 100 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com uma intensidade de corrente fixa em 0,5 A, pH natural e  $\text{O}_2$  dissolvido, conforme apresentado na Figura 7.

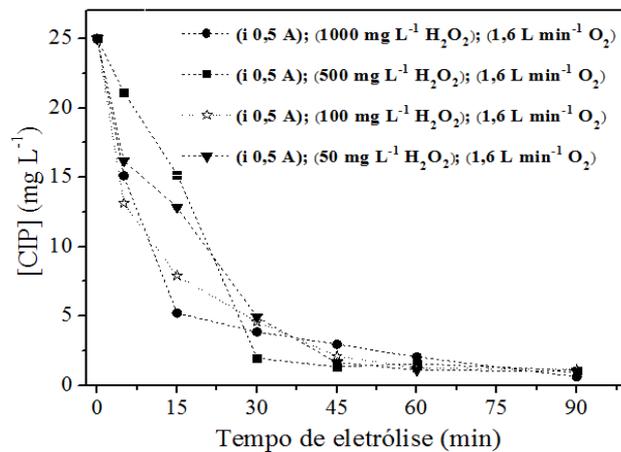


Figura 7. Testes experimentais com diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: intensidade de corrente 0,5 A, pH inicial 5,7 e O<sub>2</sub> dissolvido. Fonte: Autor do trabalho.

Em concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ocorreu uma redução para 8,0 e 5,2 mg L<sup>-1</sup> de CIP, em 15 minutos de eletrólise. Considerou-se 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como a concentração que obteve a melhor remoção de CIP nos testes experimentais realizados, devido ao fato de que em 30 minutos de eletrólise, obteve-se a mesma eficiência de remoção (aproximadamente 80%), do que as outras concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> testadas.

#### AVALIAÇÃO DA INTENSIDADE DE CORRENTE APLICADA

Avaliaram-se intensidades de corrente de 0,3 a 2,5 A. Com base nos testes experimentais, utilizou-se uma concentração constante de 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> dissolvido e pH 3 inicial da solução, conforme apresentado na Figura 8.

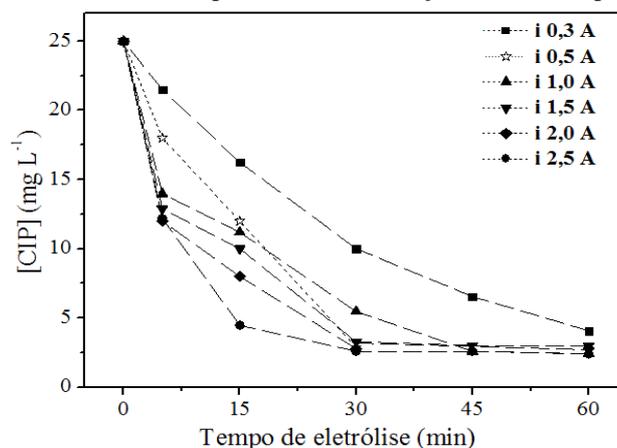


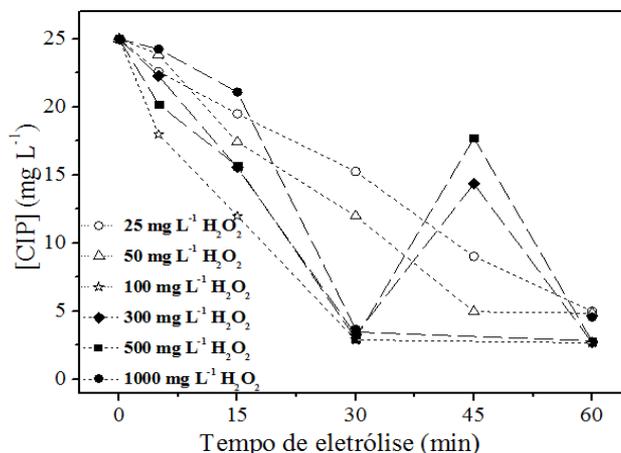
Figura 8. Avaliação da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: [100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], pH inicial 3 e O<sub>2</sub> dissolvido. Fonte: Autor do trabalho.

A intensidade de corrente é uma variável importante, pois o consumo do eletrodo aumenta conforme o aumento da intensidade de corrente. Na intensidade de corrente (0,3 A), verificou-se a menor eficiência de remoção pelo tempo de eletrólise. Em 30 minutos, a solução possui uma concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> de CIP. Entretanto, com a maior intensidade de corrente (2,5 A) utilizada, em 15 minutos de eletrólise, a solução possui uma concentração de 4,5 mg L<sup>-1</sup>. Em 30 minutos de eletrólise, as maiores intensidades de corrente (0,5 a 2,5 A) reduziram a concentração para aproximadamente 3 mg L<sup>-1</sup> de CIP. Constatou-se que a utilização do aço inoxidável 304 como eletrodo, produz uma grande formação de lodo, e quanto maior for à intensidade de corrente aplicada, maior será a produção de lodo no processo, conferindo uma coloração escura à solução. Na intensidade de corrente 0,5 A não se observou grande dissolução do material do eletrodo na solução, (como verificado nas intensidades de corrente maiores que 1 A), obtendo a mesma eficiência de remoção a partir dos 30 minutos de eletrólise.

#### AVALIAÇÃO INICIAL DA [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

Na PE, é importante a determinação da quantidade ideal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para obtenção dos valores ótimos de remoção da CIP.

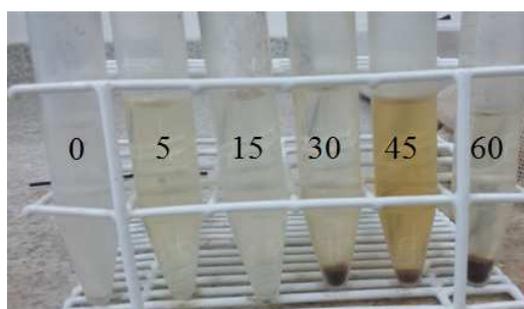
Foram avaliadas diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , variando de 25 a 1000  $\text{mg L}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 9.



**Figura 9. Avaliação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: intensidade de corrente 0,5 A, pH inicial 3 e  $\text{O}_2$  dissolvido. Fonte: Autor do trabalho.**

As concentrações de 25, 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em 30 minutos de eletrólise, removeram para [15, 12 e 3  $\text{mg L}^{-1}$ ] respectivamente, da CIP em solução. Observa-se que neste tempo de eletrólise, ocorreu a mesma remoção de CIP para 100, 300, 500 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Porém, ressalta-se que a concentração de 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  obteve a melhor remoção em menor tempo de eletrólise (5 minutos), reduzindo para [18  $\text{mg L}^{-1}$  de CIP] na solução. Nas concentrações 300 e 500  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  observou-se um comportamento atípico durante o processo. Ocorrendo um decaimento da concentração de CIP até os 30 minutos de eletrólise, após isso, aos 45 minutos ela supostamente aumentou, e aos 60 minutos baixou novamente. Sugere-se que isso possa estar associado à utilização de HCl para a correção do pH durante os experimentos, pois verificou-se que nos testes experimentais realizados, não ocorreu o mesmo comportamento.

O pH é um fator limitante neste processo, e a utilização de HCl e NaCl pode estar gerando espécies oxidantes de cloro ativo, que estão reagindo com as moléculas de CIP (WACHTER, 2014). Este comportamento também pode estar associado ao material do eletrodo dissolvido e as altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas. Conforme Oliveira *et al.*, (2006), a produção eletrolítica de cloro ativo envolve soluções contendo NaCl, KCl ou HCl, onde o cloro será produzido na reação anódica, e o hidrogênio na reação catódica. Portanto, tais fenômenos não podem ser interpretados erroneamente, e acreditar que houve um aumento da concentração de CIP novamente na solução. Este comportamento também pode ser visualizado nas amostras retiradas durante o processo, conforme apresentado na Figura 10.



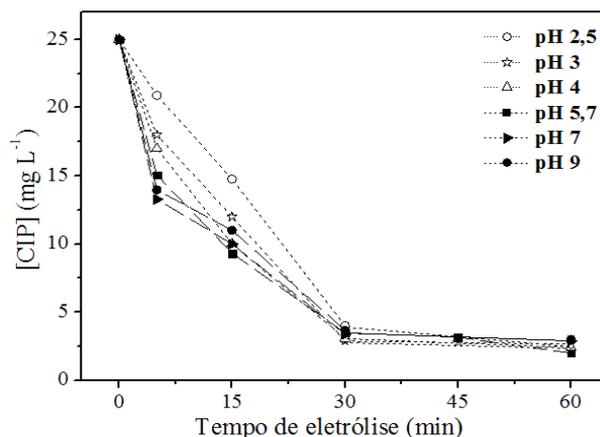
**Figura 10. Experimento utilizando uma concentração de 500  $\text{mg L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 3 e intensidade de corrente 0,5 A. Fonte: Autor do trabalho.**

Observou-se um acréscimo do lodo a partir dos 30 minutos, e um aumento da coloração das amostras aos 45 minutos de eletrólise. Esta cor amarelada é característica da presença do ânion ( $\text{Cl}^-$ ) e da posterior formação de hipoclorito. A coloração interferiu na leitura do espectro nos comprimentos de onda que detectam a CIP em solução (270-280 nm). Portanto, nos experimentos utilizando HCl, pode ter ocorrido a formação de espécies, ou seja, o excesso de  $\text{H}^+$  no meio pode ter interferido na reação de protonação/desprotonação da CIP (SILVA, 2012). Para evitar este comportamento, sugere-se investigar a concentração ideal de HCl para se trabalhar com este processo na remoção de CIP.

## AValiação DO PH INICIAL DA SOLUÇÃO

Conforme discutido, o comportamento da CIP em diferentes pHs mudará. Com isso, foram realizados experimentos em

diferentes faixas de pH (2,5 a 9), [100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e O<sub>2</sub> dissolvido, conforme apresentado na Figura 11.



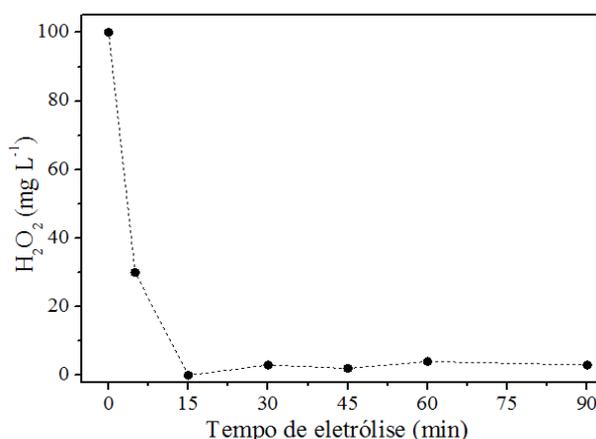
**Figura 11. Avaliação do pH inicial, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: [100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], intensidade de corrente 0,5 A e O<sub>2</sub> dissolvido. Fonte: Autor do trabalho.**

Poderia concluir-se que em pHs alcalinos, ocorreria uma remoção mais significativa neste processo. Porém, segundo Ghanbari e Moradi (2015), quando se utiliza o pH natural (pH 6-7) de uma solução, não ocorre uma reação oxidativa devido a baixa probabilidade de presença de <sup>•</sup>OH no meio, assim a eficiência de remoção do processo diminuirá ligeiramente devido à instabilidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a pHs alcalinos, de modo que ocorrerá a coagulação ou flotação dos compostos e não a oxidação. Constatou-se que não ocorreu uma diferença relevante na redução da concentração para as faixas de pHs investigadas. Para os pHs 2,5; 3; 4; 5,7; 7 e 9, em 15 minutos de eletrólise, o processo alcançou uma redução para [15; 12; 10; 9; 10 e 11 mg L<sup>-1</sup>] de CIP, respectivamente. Porém, Segundo Nidheesh e Gandhimathi (2012), o pH ótimo para a peroxidação eletroquímica é aproximadamente 3.

Em todas as faixas de pHs investigados, observou-se que em 30 minutos de eletrólise, ocorreu uma redução para aproximadamente 3,5 mg L<sup>-1</sup> de CIP. Com o pH inicial 3, em 15 minutos de eletrólise, obteve-se uma redução para [12 mg L<sup>-1</sup> de CIP], enquanto que o pH mais ácido (2,5), reduziu a concentração de CIP para 14,8 mg L<sup>-1</sup>. Nota-se que pHs muito ácidos podem ser prejudiciais ao processo. Além disso, verificou-se o mesmo comportamento atípico relatado na avaliação inicial da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizado anteriormente. Sucedendo em um aumento da intensidade de cor na amostra correspondente aos 45 minutos de eletrólise, prejudicando a análise espectrofotométrica na região do UV-vis para determinação da CIP. Sugere-se também que esta coloração conferida à solução possa estar relacionada ao material dissolvido pelo eletrodo (Cromo e níquel), ocorrendo uma transição com os elementos disposto na solução, e com os parâmetros impostos na reação (correção de pH, temperatura, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e intensidade de corrente).

### CONSUMO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> NA SOLUÇÃO

Foi avaliado o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no experimento realizado com as condições experimentais de: intensidade de corrente (0,5 A), [100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e pH inicial 3, conforme apresentado na Figura 12.



**Figura 12. Residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do experimento, considerando: intensidade de corrente (0,5 A), [100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e pH inicial 3. Fonte: Autor do trabalho.**

Após ser adicionado, verifica-se que o  $H_2O_2$  é consumido rapidamente durante a reação. Em 5 minutos de eletrólise, há um consumo elevado de  $70\text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  no meio reacional. Após isso (15 a 90 minutos de eletrólise), verifica-se um residual equivalente a aproximadamente  $5\text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , ou seja, um consumo de 95% do total adicionado. O alto consumo de  $H_2O_2$  no meio reacional permite a remoção da CIP em solução, pois significa que está ocorrendo a oxidação no processo, através da geração de radicais hidroxilas.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos foi possível verificar que a peroxidação eletroquímica (PE) pode ser utilizada como um tratamento alternativo na remoção de CIP, perfazendo-se da otimização das condições ideais da célula eletroquímica, tais como: material do eletrodo, pH inicial, concentração de  $H_2O_2$ , intensidade de corrente e tempo de eletrólise. Sugere-se que o composto HCl em solução pode proporcionar a formação de hipoclorito, acarretando em uma coloração prejudicial para a leitura das amostras de CIP no espectrofotômetro UV-vis. Portanto, salienta-se que é possível utilizar a técnica de PE para o tratamento de efluentes contendo concentrações de CIP, perfazendo uma eficiência satisfatória, auxiliando e contribuindo com a minimização dos impactos em corpos hídricos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRILLAS, E.; SIRÉS, I; OTURAN, M. A. **Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry**. Chemical Reviews, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
- GHANBARI, F.; MORADI, M.A **comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, n. 1, p. 499-506, 2015.
- KOLPIN, D. W. et al. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance**. Environmental science & technology, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.
- KUMMERER, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges**. Journal of environmental management, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.
- LANGLOIS, M-H. *et al.* **Protonation equilibrium and lipophilicity of moxifloxacin**. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, v. 37, n. 2, p. 389-393, 2005.
- MACHADO, K. C. *et al.* **A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil**. Science of The Total Environment, v. 572, p. 138-146, 2016.
- MOREIRA, F. C. *et al.* **Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 142, p. 877-890, 2013.
- NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. **Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview**. Desalination, v. 299, p. 1-15, 2012.
- OLIVEIRA JR. R. P.; MARTINS, D. E. A.; OLIVEIRA, M. A. S. **Produção Eletroquímica de Cloro Ativo, uma alternativa viável para Processos de Desinfecção**. Anais do 12º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XII ENCITA. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2006.
- SILVA, R.; J. **Desenvolvimento de Metodologia para eletrodegradação de ciprofloxacina por agentes oxidantes gerados *in situ***. Universidade Federal de Sergipe. Programa de Pós-Graduação em Química. Química, 2012. Dissertação (Mestrado).
- SHEMER, H; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. **Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes**. Chemosphere, v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.
- TRIVEDI, P.; VASUDEVAN, D. **Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface**. Environmental science & technology, v. 41, n. 9, p. 3153-3158, 2007.
- WACHTER, N. **Degradação eletroquímica do antibiótico ciprofloxacina utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo**. Universidade Federal de São Carlos. Programa de Pós-Graduação em Química, 2014. Dissertação (Mestrado).