

II-127 - DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP) PELO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂

Júnior Staudt⁽¹⁾

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

Andrieli Schmitz⁽²⁾

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

Francine Bueno⁽³⁾

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

Luana Damke⁽⁴⁾

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

Fernando Henrique Borba⁽⁵⁾

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

Endereço⁽¹⁾: Avenida Parigot de Souza, 3823 – Jardim La Salle - Toledo- PR - CEP: 85903-170 - Brasil - Tel: (55) 996342571 - e-mail: junior.staudt@hotmail.com

RESUMO

O consumo de fármacos cresce ano após ano e os processos convencionais não estão sendo totalmente eficientes na sua degradação ou remoção. Esse fato torna o descarte desses contaminantes um sério problema ambiental. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a degradação da Ciprofloxacina (CIP) via processo oxidativo avançado POA-UV/H₂O₂. As reações foram conduzidas em um reator de escala laboratorial. O arranjo utilizado contou com um béquer de borossilicato, agitador magnético e lâmpadas. Este arranjo foi submetido a diferentes fontes de irradiação (UV-A/UV-C, UV-vis e solar). Para determinar as melhores condições experimentais do processo foram investigados diferentes valores de pH inicial da solução, concentração de H₂O₂ e concentração inicial de CIP na solução. Para todos os experimentos foram monitorados degradação da CIP, consumo de H₂O₂ e o pH da solução, durante tempos de irradiação de até 600 minutos. Resultados satisfatórios foram observados sob condições de irradiação UV-C (λ 254 nm), com pH inicial de 3 e 100 mg H₂O₂ L⁻¹, obtendo 100% de degradação ($C_0 = 5$ mg CIP L⁻¹), em 120 minutos. Portanto, o POA-UV/H₂O₂ pode ser considerado um sistema alternativo na degradação de CIP, minimizando os impactos ocasionados pelo descarte inadequado destes contaminantes em corpos hídricos.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação avançada, Fármacos, Contaminantes emergentes, Corpos hídricos.

INTRODUÇÃO

Os compostos farmacêuticos crescem em importância à medida que suas vendas aumentam ano após ano. Com isso, o seu tratamento e o seu descarte são alvos de pesquisa na comunidade científica. Existem processos naturais como biodegradação e degradação abiótica que poderiam reduzir ou eliminar a presença desses contaminantes no solo ou na água. Entretanto, muitos fármacos, como a Ciprofloxacina (CIP), não são biodegradáveis ou acabam sendo lançados diretamente no ambiente (ANDREOZZI et al., 2004).

Devido à complexidade da molécula de CIP e sua persistência no meio ambiente, pesquisadores têm buscado técnicas alternativas para degradação e/ou mineralização destes compostos em solução. Dentre essas, podemos destacar o processo oxidativo avançado POA-UV/H₂O₂, perfazendo em sua reação principal a formação do radical hidroxila (\cdot OH), sendo este um forte agente oxidante, que ataca compostos recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade, transformando em CO₂, H₂O e íons inorgânicos (BRILLAS et al., 2009).

No presente trabalho o objetivo geral foi avaliar a degradação da Ciprofloxacina pelo POA-UV/H₂O₂. Inicialmente foram investigadas as melhores condições de pH inicial da solução e diferentes concentrações de H₂O₂, avaliando a influência da concentração inicial de CIP sujeita a degradação (razão CIP/H₂O₂). Posteriormente, foi testada a influência das fontes de irradiação UV-A, UV-C, UV-*vis* e solar. Em tempos de reação de 0 a 600 minutos, foram determinadas as concentrações residuais de CIP e H₂O₂, com constante monitoramento do comportamento do pH da solução.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos do POA-UV/H₂O₂ avaliaram a influência do pH inicial da solução e de diferentes concentrações iniciais de H₂O₂. Posteriormente foi verificada a influência da concentração inicial de CIP e a melhor fonte de irradiação para o POA-UV/H₂O₂.

A fim de determinar a intensidade de irradiação, foi acoplado ao reator POA-UV/H₂O₂ um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200). Em tempos de irradiação pré-estabelecidos foram retiradas alíquotas de 8 mL para realizar os procedimentos analíticos, descritos na Tabela 1. A determinação da concentração residual de H₂O₂ foi realizada em uma banda de intensidade com comprimento de onda máximo em 450 nm.

Tabela 1: Determinações analíticas.

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
pH	Potenciométrico	HH 3221	Apha, (2005)
Condutividade ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	Condutivimétrico	DM-32/Digimed	Apha, (2005)
CIP (mg L^{-1})	Espectrométrico	TSE 201	Americo et al, (2008)
Residual de H ₂ O ₂ (mg L^{-1})	Espectrométrico	TSE 201	Nogueira et al, (2005)

Utilizou-se um reator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito e desenvolvido por Klein (2015), e adaptado nesta pesquisa. O arranjo utilizado contou com um béquer de borossilicato (1000 mL), agitador magnético (Centauro, CAMA-15), coletor de amostras e um dosador de [H₂O₂]. Foram utilizados três diferentes módulos de irradiação: UV-A/UV-C, UV-*vis* e solar.

MÓDULOS DE IRRADIAÇÃO

O módulo de irradiação UV-*vis* (400 a 750 nm) consiste em uma caixa com revestimento interno em inox para maximizar a ação da irradiação. O reator possui dimensões de (80 cm x 80 cm x 50 cm) e é equipado com três lâmpadas de alta pressão de Mercúrio (250 W/FLC-E40), fornecendo intensidade de irradiação de 1,5 W m⁻².

O módulo utilizado para as fontes de irradiação UV-A e UV-C é um protótipo comercial (UV Biothec), no foram acopladas duas lâmpadas, emitindo comprimentos de onda de 365 nm (UV-A) e 254 nm (UV-C), contribuindo com intensidades de irradiação de 1,4 e 0,3 W m⁻², respectivamente.

O terceiro arranjo utilizado foi exatamente igual ao primeiro, exceto pelo fato de que a fonte de radiação foi o próprio sol ao invés das lâmpadas UV-*vis*. A intensidade de irradiação variou de 30 a 40 W m⁻², devido à presença de nuvens.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Realizou-se a caracterização físico-química e espectrométrica da solução de Ciprofloxacina, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Caracterização da solução de Ciprofloxacina 25 mg L⁻¹.

Análise	Parâmetro	Valor
Físico-Química	pH	5,7 ± 0,2
	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	2,9 ± 1,4
	Condutividade elétrica (µs/cm)	28,7 ± 0,9
Espectrométrica (EAM UV-vis)	λ _{máx} (nm)	275,5
	Abs (u.a.)	2,6

Em testes preliminares, investigou-se a influência do pH inicial da solução, em condições de concentração inicial de 1000 mg H₂O₂ L⁻¹ e 25 mg CIP L⁻¹, em função do tempo de irradiação. As faixas de pH testadas variaram de 3 a 11, sendo possível avaliar a eficiência em pH ácido e pH básico.

Verificou-se maior eficiência do POA-UV/H₂O₂ em pH inicial de 3, atingindo um residual de 1,5 mg CIP L⁻¹ após 600 minutos de reação. Segundo Wachter (2014), porém, a molécula da CIP apresenta suscetibilidade para ataques de [•]OH em pHs alcalinos. Por essa razão testes subsequentes foram realizados em pH 3 e em pH 8. Na figura 1 podem ser observados os resultados partindo de uma concentração de CIP de 25 mg L⁻¹, em função do tempo de irradiação, com fonte de radiação UV-vis.

Observou-se uma maior degradação da CIP pelo POA-UV/H₂O₂ em condições de pH inicial da solução de 3 indo de encontro a resultados de estudos similares já publicados (LIN et al., 2016; SANTOS et al., 2015). Obteve-se uma concentração residual de 1,3 mg CIP L⁻¹ em concentração inicial de 550 mg H₂O₂ L⁻¹ em tempo de irradiação de 360 minutos (ver Fig. 1d). Em pH inicial da solução de 8, não foram observados valores satisfatórios de degradação da CIP, independente da condição inicial da concentração de H₂O₂ investigada (ver Fig. 1a). Isso se deve ao fato de que em meio básico a decomposição do H₂O₂ forma o radical hidroperoxila OH₂[•] que, de acordo Brillas et al., (2009) é mais seletivo e menos oxidativo, prejudicando assim a eficiência da degradação (ver Eq. 2).



Um rápido consumo de H₂O₂ foi observado na reação para todas as concentrações iniciais de H₂O₂ independente do pH inicial da solução. Para a concentração inicial de 550 mg L⁻¹ foi identificado um residual de aproximadamente 280 mg L⁻¹ em um tempo de irradiação inferior a 5 minutos (ver Fig. 1e). No entanto, é possível observar que a cinética de degradação da CIP continua ocorrendo, mesmo após a estabilização do consumo de H₂O₂ na reação. De acordo com Brillas et al., (2009), este fato pode estar associado à decomposição do H₂O₂ em meio ácido (pH~3), favorecendo a presença do radical hidroxila ([•]OH) em solução. Este tem seu poder oxidante maximizado pela ação da irradiação UV-vis e continua promovendo a degradação da CIP.

As soluções com pH inicial de 8 apresentam acidificação constante durante o processo, devido à liberação de íons H⁺ em solução, enquanto em pH 3 a variação é pouco significativa (ver Fig. 1c e 1f).

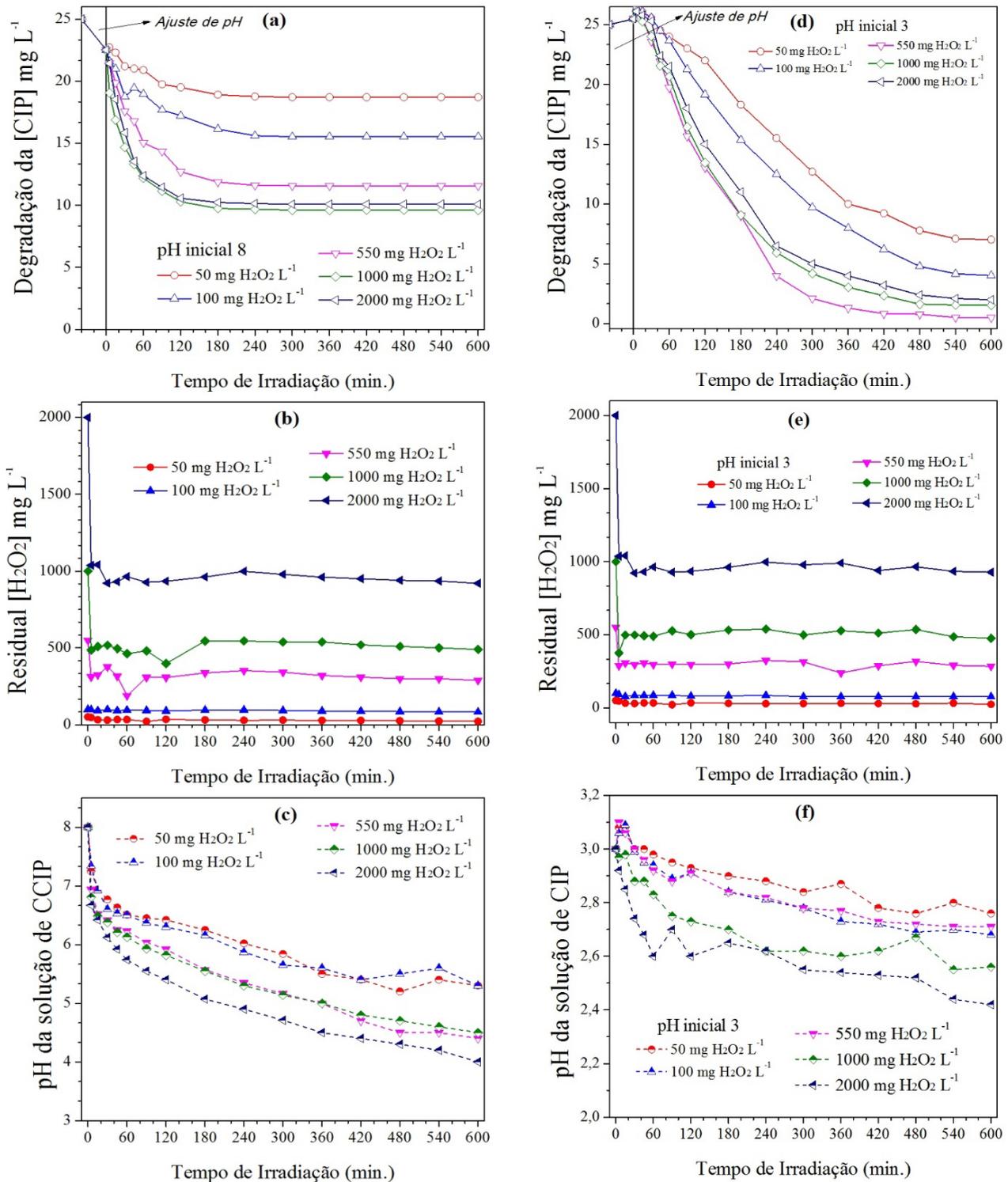


Figura 1: Influência do pH inicial da solução e da concentração de H₂O₂, em função do tempo de irradiação. (a) e (d) Degradação da [CIP mg L⁻¹]; (b) e (e) Residual de [H₂O₂ mg L⁻¹] e (c) e (f) pH da solução de CIP.

Com o intuito de avaliar a eficiência de concentrações iniciais menores de H_2O_2 e relacioná-las com concentrações menores de CIP, foram realizados testes variando esses dois parâmetros. Já tendo observado que a melhor eficiência de degradação se dava em pH ácido, prosseguiu-se com pH inicial em 3 e buscou-se reduzir a concentração inicial do contaminante para que também pudesse eventualmente ser reduzido o consumo de oxidante. Segundo Nogueira et al., (2007), há uma relação direta entre esses dois parâmetros.

Nas figuras 2a e 2d podem ser observados os resultados para concentrações iniciais de H_2O_2 de 100 e 550 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e diferentes concentrações iniciais de CIP. Percebe-se que na solução com concentração inicial de 5 mg CIP L^{-1} e 550 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ a degradação ocorreu de forma constante até os 420 minutos, sendo observada uma degradação de 89%, indicando um provável excesso peróxido de hidrogênio. Com a mesma condição inicial de CIP e concentração inicial de oxidante de 100 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ a cinética de reação foi melhor, alcançando degradação de 100% do contaminante já em 120 minutos, resultados estes similares aos encontrados por García-Galán et al., (2016) com o antibiótico sulfapiridina.

Em relação à concentração inicial de CIP de 25 mg L^{-1} percebe-se que ocorreu o contrário, pois obteve-se melhor eficiência de degradação com a maior concentração inicial de H_2O_2 . Partindo de 100 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, verificou-se degradação de 84% da CIP após 600 minutos, o que indica a provável falta de oxidante na solução. Por outro lado, para concentração inicial de H_2O_2 de 550 mg L^{-1} foi alcançada a degradação de 97% do fármaco (ver Fig. 2a e 2d).

Sugere-se que quando houve um excesso de peróxido de hidrogênio, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) acabaram reagindo e formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$). Este, porém, apresenta um menor potencial de redução prejudicando o processo de degradação. Analogamente concentrações muito baixas de H_2O_2 levam à redução da taxa de reação (MALATO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).

O consumo de peróxido de hidrogênio seguiu padrões parecidos, exceto nos casos em que houve degradação total do fármaco. Nessas situações, a degradação não estava mais ocorrendo, porém o H_2O_2 continuava sendo consumido pela ação da irradiação. De forma análoga observou-se que mesmo quando consumo de oxidante cessa, pode continuar havendo a degradação do fármaco, como descrito na seção 4.3. A variação do pH se mostrou pouco significativa independente das concentrações iniciais de CIP e H_2O_2 (ver Fig. 2c e 2f).

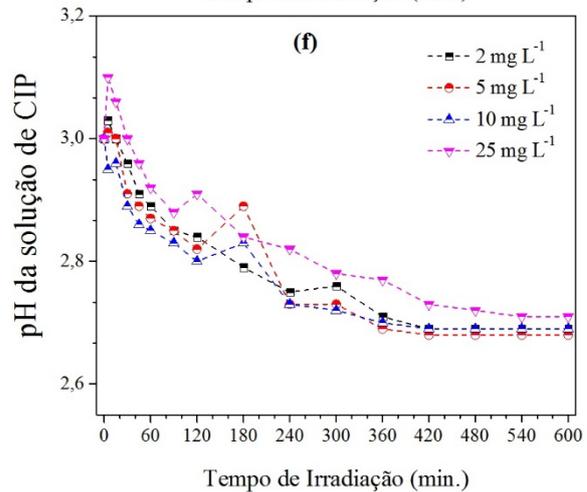
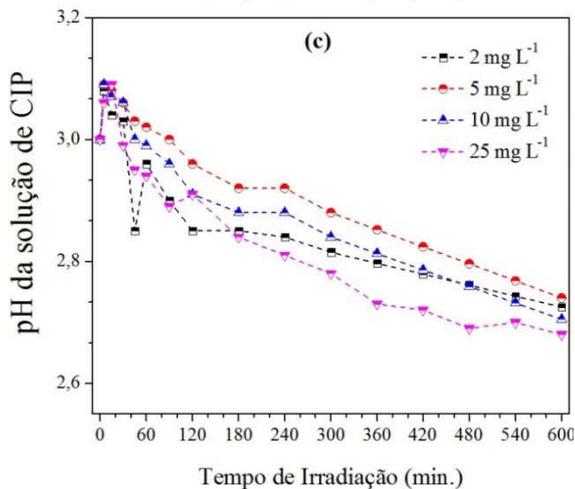
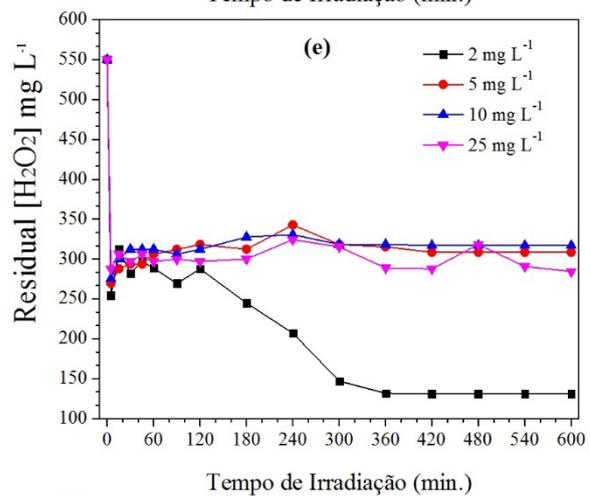
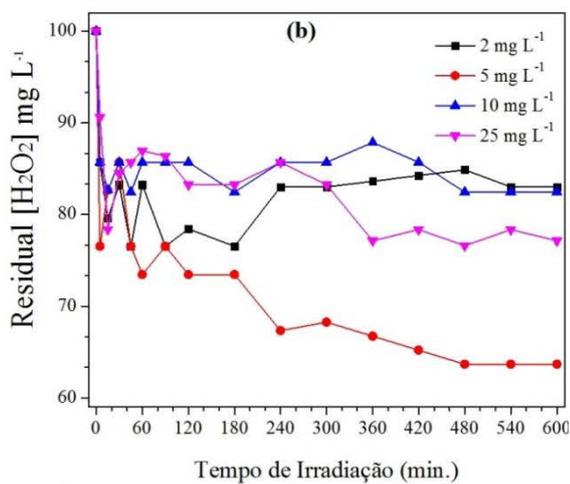
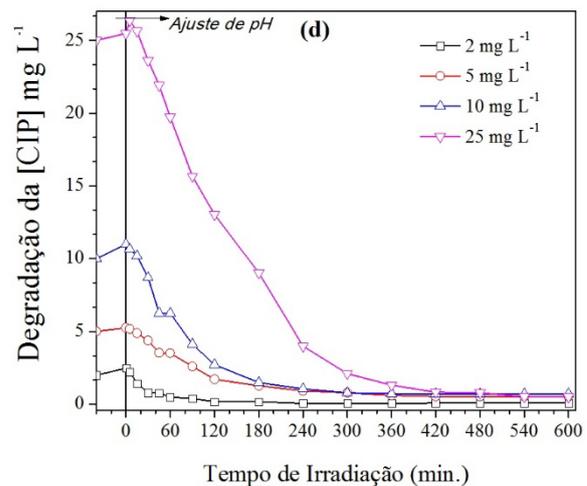
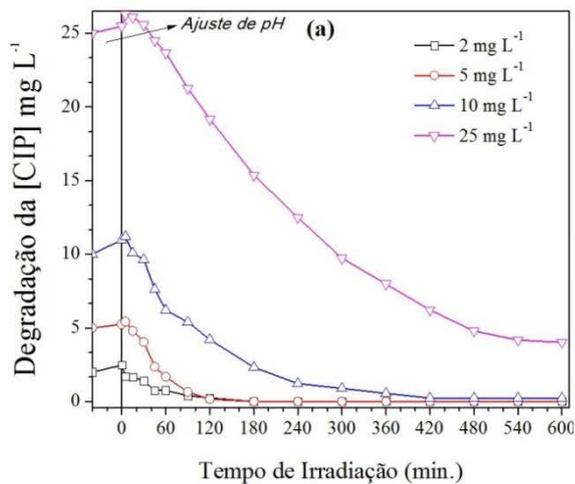


Figura 2. Influência das concentrações iniciais de CIP e H_2O_2 , em função do tempo de irradiação. (a) e (d) Degradação da $[CIP\ mg\ L^{-1}]$; (b) e (e) Residual de $[H_2O_2\ mg\ L^{-1}]$ e (c) e (f) pH da solução de CIP.

Nota: (a), (b) e (c) $100\ mg\ H_2O_2\ L^{-1}$; (d), (e) e (f) $550\ mg\ H_2O_2\ L^{-1}$

Foram realizados experimentos com as melhores condições iniciais obtidas anteriormente ($\text{pH } 3$, $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e 5 mg CIP L^{-1}), com diferentes fontes de radiação. Em relação à intensidade de radiação, pode-se afirmar que a mesma não foi um fator relevante na degradação de CIP com as condições testadas. Por outro lado, o comprimento de onda no qual a luz é emitida tem influência direta no processo. As medidas tomadas com o radiômetro geraram os seguintes resultados para as intensidades de radiação:

- (i) Lâmpada UV-C (254 nm): $0,3 \text{ W m}^{-2}$.
- (ii) Lâmpada UV-A (365 nm): $1,4 \text{ W m}^{-2}$.
- (iii) Reator UV-*vis* (3 lâmpadas): $1,5 \text{ W m}^{-2}$.
- (iv) Radiação solar média: 35 W m^{-2} .

A radiação solar, que apresentou uma intensidade de radiação elevada em relação às demais formas de irradiação, alcançou uma degradação de 100% da CIP apenas em 540 minutos. É importante destacar, todavia, que a intensidade da radiação solar não se mantinha constante, alternando períodos onde eram medidos 15 W m^{-2} e outros em que se mediu até 49 W m^{-2} , devido à presença de nuvens.

Em relação ao comprimento de onda, pôde-se verificar que com a lâmpada UV-C obteve-se 100% de degradação em já 120 minutos. Por outro lado, com a lâmpada UV-A foi alcançada degradação de apenas 54% em 600 minutos. Lin et al. (2016) também já haviam encontrado resultados semelhantes em estudo feito com lâmpadas UV-A e UV-C. O estudo citado também demonstrou maior eficiência no comprimento de onda UV-C em comparação com outras faixas.

Deve-se destacar, contudo, que o módulo experimental (radiação UV-*vis*) mostrou eficiência satisfatória para concentração inicial de CIP de 5 mg L^{-1} nas condições ótimas de pH e H_2O_2 encontradas nos testes preliminares, alcançando 100% de degradação após 180 minutos (Figura 3a).

Nos casos onde houve maior consumo de oxidante, também ocorreu acidificação constante da solução em função da decomposição do H_2O_2 , porém não houve variação acentuada (Figuras 3b e 3c).

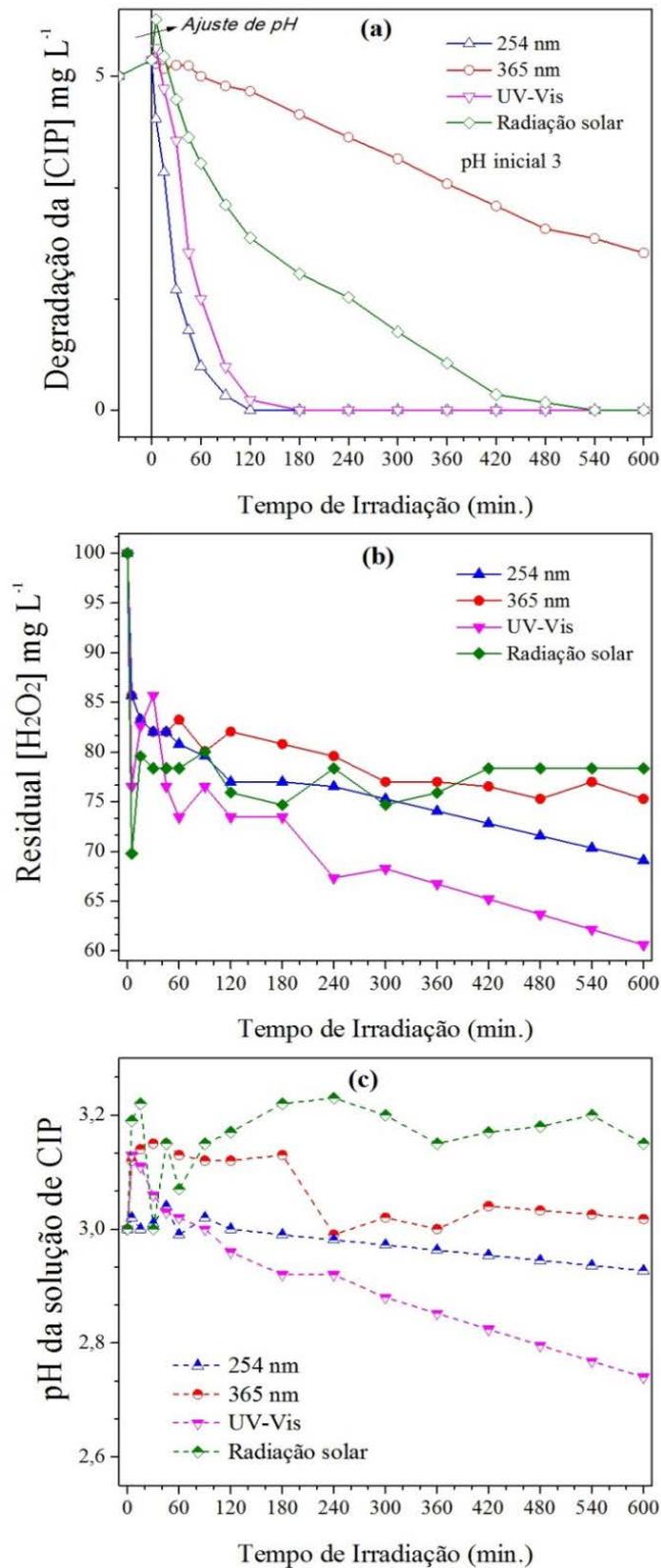


Figura 3: Influência do comprimento de onda e da intensidade, em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da [CIP mg L⁻¹]; (b) Residual de [H₂O₂ mg L⁻¹] e (c) pH da solução de CIP.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Tendo em vista os resultados apresentados, pode-se afirmar que o POA-UV/H₂O₂ é eficiente na degradação da CIP, sendo necessária, contudo, a determinação das melhores condições experimentais do processo. Apesar de existir, em pHs alcalinos, uma maior suscetibilidade da molécula da CIP em receber ataques do radical [•]OH, a maior eficiência de reação ocorre em pH~3.

Foi observada a importância da relação entre concentração de H₂O₂ e do contaminante (CIP), criando a necessidade de encontrar uma razão adequada entre ambos. Ademais, observou-se que a radiação emitida na faixa UV-C (λ 254 nm) apresentou uma maior eficiência em relação às demais fontes investigadas. Verificou-se, no entanto, que o rápido consumo de H₂O₂ não indica necessariamente a degradação da CIP, pois pode haver degradação mesmo quando o consumo de H₂O₂ não estiver mais ocorrendo, devido à presença de [•]OH em solução causada pela decomposição do oxidante nos primeiros minutos da reação.

Sugere-se para trabalhos posteriores a utilização de concentrações menores de H₂O₂, uma vez que foi verificado que mesmo quando a degradação de 100% de CIP era alcançada havia um residual de aproximadamente 50% do H₂O₂ inicial na solução, podendo impossibilitar o seu descarte em corpos hídricos. Para minimizar a concentração residual de H₂O₂ pode ser verificada a possibilidade de adição em intervalos de tempo pré-definidos durante a reação. Para monitorar se houve a mineralização total do contaminante e a existência de concentração residual de H₂O₂, são sugeridos testes de ecotoxicidade com populações de bactérias.

Portanto, o POA-UV/H₂O₂ pode ter sua aplicação em escala industrial estudada, em busca da minimização dos impactos causados pelo descarte inadequado de compostos tais como a CIP no ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDORÉ, M.; GIUDICE, R. L.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004.
2. BRILLAS, E.; SIRE'S, 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.
3. GARCÍA-GALÁN, M. J.; ANFRUNS, A.; GONZALES-OLMOS, R.; RODRIGUEZ-MOZAC, S.; COMAS, J. Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H₂O₂: Characterization of its transformation products and ecotoxicological Implications. **Chemosphere**, v. 147, p. 451-459, 2016.
4. JALIL, M. E. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69-76, 2015.
5. KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. 2015. p. 98. UFFS, Cerro Largo, 2015.
6. LIN, C.C.; LIN, H.Y.; HSU, L.J. Degradation of ofloxacin using UV/H₂O₂ process in a large photoreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 57-61, 2016.
7. MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I., BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.
8. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.
9. SANTOS, L.V.S; MEIRELES, A.M.; LANGE, L.C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂. *Journal of Environmental Management*, v. 154, p. 8-12, 2015.
10. WACHTER, Naihara. **Degradação eletroquímica do antibiótico ciprofloxacina utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo**. 2014. 130 f. Dissertação (Mestrado em química). Universidade Federal de São Carlos (SP), 2014.