

II-169 - PERFORMANCE DO PROCESSO ELETRO-FENTON NA DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA

Mariana Jung Rodrigues⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul.

Francine Bueno⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul. Mestranda em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela Universidade Federal da Fronteira Sul.

Junior Staudt⁽³⁾

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

Luana Damke⁽⁴⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal da Fronteira Sul. Mestranda em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela Universidade Federal da Fronteira Sul.

Fernando Henrique Borba⁽⁵⁾

Doutor em Engenharia Química. Professor do Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela Universidade Federal da Fronteira Sul.

Endereço⁽¹⁾: Rua Chile, 68 - Nações - Indaial - SC - CEP: 89130-000 - Brasil - Tel: (55) 98145-5604 - e-mail: marijungr@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho aborda a descontaminação de uma solução do fármaco Ciprofloxacina através de um processo eletro-oxidativo avançado denominado eletro-Fenton (EF). Foi construído um reator de EF, constituído por um bquer com capacidade de 1L e um eletrodo de alumínio composto por 4 placas deste metal, que foram dispostas paralelamente com uma distância de 1,5 cm, operando de modo monopolar em sistema fechado e batelada. Durante o experimento de EF, foi utilizada uma área efetiva de 152,22 cm² do eletrodo. Aplicou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) com a interação de três variáveis independentes: intensidade de corrente (A), concentração inicial de H₂O₂ (mg L⁻¹) e concentração inicial de Fe²⁺ (mg L⁻¹). Optou-se pela adição de 1,6 L min⁻¹ de ar dissolvido e pH inicial 4 em todos os experimentos do DCCR. Através do planejamento foram obtidas as seguintes condições ótimas de trabalho do reator: 0,8 A para corrente, 100 mg L⁻¹ para H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ para Fe II. Nessas condições, a descontaminação da solução de CIP chegou a 94,81% em apenas 3 minutos. Evidencia-se que a aplicação do eletro-Fenton, utilizando eletrodos de alumínio com placas paralelas, é uma alternativa na descontaminação da solução do fármaco Ciprofloxacina, minimizando os impactos ambientais, ocasionados pelo descarte deste contaminante em corpos hídricos.

PALAVRAS-CHAVE: Eletro-Fenton, Ciprofloxacina, DCCR.

INTRODUÇÃO

A cada ano, grandes quantidades de compostos farmacêuticos são produzidos, sendo comumente utilizados no tratamento de doenças humanas e animais. Ocorre que, quando ingeridos, via oral ou venosa, parte do que foi introduzido no organismo não é efetivamente absorvido pelo corpo humano, o que acaba sendo excretado pela urina ou pelas fezes. Em razão disso, volumes significativos desses compostos são liberados no ambiente a partir de estações de tratamento de esgoto e/ou águas residuárias, o que pode desencadear um grande risco aos seres humanos quando expostos a água contaminada com esses fármacos. Apesar disso, pouco se sabe a respeito dos efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (WEBB, 2003; KHETAN; COLLINS, 2007).

Dentre esses compostos, o mais detectado no meio ambiente é o antibiótico, devido ao processo nas estações de tratamento de água e efluentes não ser eficiente para removê-lo. A partir disso, o presente trabalho aborda sobre o fármaco Ciprofloxacina (CIP), um antibiótico do grupo das quinolonas, geralmente utilizado em infecções do trato urinário, respiratório e gastrointestinal, além de infecções de pele, ossos e articulações.

Nesse contexto, surge, a necessidade de investigar um tratamento eficiente para a degradação completa desta molécula, com o objetivo de uma disposição segura e confiável dos contaminantes fármacos. Novos processos alternativos têm surgido como forma de remover ou degradar contaminantes orgânicos. Dentre esses processos, destacam-se os processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs), sendo estes a combinação de processos oxidativos avançados (POAs) e processos eletroquímicos.

Dentro dos PEOAs, podemos destacar o processo eletro-Fenton (EF), perfazendo neste a aplicação simultânea de uma intensidade de corrente e adição do reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), tendo em seu princípio a formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que é um forte oxidante de compostos recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade (GANIYU et al. 2015).

Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo eletro-Fenton na descontaminação de uma solução de Ciprofloxacina (CIP). Dentro dessa proposta, foi investigada a influência dos parâmetros operacionais do reator (POR), tais como: pH inicial da solução, intensidade de corrente, concentração inicial de H_2O_2 e Fe^{2+} , taxa de injeção de ar dissolvido e tempo de eletrólise. Durante os ensaios experimentais foram monitorados: a concentração residual de CIP, H_2O_2 , pH da solução e concentração de ferro total dissolvido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as etapas de preparo da solução de CIP, determinações analíticas, performance e procedimentos experimentais do reator EF na descontaminação de CIP em solução. Os ensaios foram desenvolvidos no Laboratório de Efluentes, Águas e Ecotoxicologia, da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo/RS.

REAGENTES

Foi utilizado o sal Cloreto de sódio (NaCl – Merck Milipore, P.M. 58,44 g mol^{-1} ; ρ . 2,16 g cm^{-3}) para aumentar a condutividade elétrica da solução. O Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 – Merck Milipore, P.M. 34,01 g mol^{-1} ; ρ . 1,45 g cm^{-3}) e o sulfato de Ferro hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, P.M. 278,05 g mol^{-1} ; ρ . 1,90 g cm^{-3}) foram utilizados como reagentes Fenton. Para o ajuste do pH da solução aplicaram-se os reagentes hidróxido de sódio (NaOH - Alphatec, P.M. 40,0 g mol^{-1} ; ρ . 2,1 g cm^{-3}) e ácido clorídrico (HCl – Alphatec, P.M. 36,40 g mol^{-1} ; ρ . 1,19 g cm^{-3}). Para determinar a concentração de Ferro total dissolvido foi utilizado 1,10-fenantrolina (Merck Milipore, P.M. 180,21 g mol^{-1} ; ρ . 1,31 g cm^{-3}) e ácido ascórbico (Merck Milipore, P.M. 176,12 g mol^{-1} ; ρ . 1,65 g cm^{-3}). Na determinação da concentração do residual de H_2O_2 foi utilizado metavanadato de amônia (Merck Milipore, P.M. 116,98 g mol^{-1} ; ρ . 2,33 g cm^{-3}) e ácido acético (Merck Milipore, P.M. 60,05 g mol^{-1} ; ρ . 1,05 g cm^{-3}).

PREPARO E DETERMINAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP)

Para o preparo da solução da CIP a 25 mg L^{-1} , adicionou-se o Cloridrato de Ciprofloxacina (BAYER AG, M.M. 385,5 g mol^{-1}) em água destilada para sua dissolução, onde, descontou-se a massa do cloridrato na pesagem da massa do sal. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (CAMA – 15/CENTAURO), e armazenada em uma bombona de polietileno (Newsul, NTF 50-C) com capacidade máxima de 50 litros, mantido em temperatura ambiente. Foi adicionado NaCl na solução para atingir uma condutividade elétrica de aproximadamente 1400 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e as medidas foram realizadas com o auxílio de um condutímetro digital (DM-32/DIGIMED) previamente calibrado com uma solução padrão de 1412 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Em condições de pH inicial da solução de 3, 5, 6 e 9 foram preparadas concentrações iniciais de 25 mg CIP L^{-1} e posteriormente, realizadas as diluições padrões de 0,1 a 25 mg L^{-1} . Com as diluições preparadas para cada um dos pHs ajustados, foram elaboradas as retas de calibração, possibilitando altos ajustes de correlação linear ($r^2 > 0,99$). O pH da solução foi determinado pelo método potenciométrico (pHdigital/HH3221).

A determinação da concentração de CIP foi realizada pelo método de espectrofotômetro UV-Vis (Evolution 201/Thermo Scientific), em que os porta-amostras utilizados foram cubetas de quartzo. As absorvâncias foram

extraídas em bandas de intensidade com comprimentos de onda máximo variando de 272 a 278 nm, de acordo com o pH final da amostra. As concentrações de CIP foram obtidas observando a reta de calibração referente ao pH analisado.

As concentrações residuais de H_2O_2 e de Ferro dissolvido na solução foram determinadas utilizando o método de espectrométrico (descrito por Nogueira et al., 2005) e colorimétrico (descrito por APHA, 2005), respectivamente. Ambas as determinações foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis (Evolution 201/Thermo Scientific).

MÓDULO EXPERIMENTAL

O módulo experimental desenvolvido para a realização dos experimentos do processo EF foi confeccionado a partir de um reator de escala laboratorial, operando em sistema fechado e batelada. O módulo foi constituído a partir de um béquer de borossilicato com volume de 1000 mL, na parte interna foram inseridos um eletrodo de alumínio (cátodo e ânodo), composto por 4 placas em dimensões de 11,9 x 5,9 x 0,2 cm, instalados em paralelo com distância entre placas de 1,5 cm e área efetiva entre placas de 152,22 cm². Os eletrodos foram arranjados de maneira bipolar em terminais positivos e negativos, conectados em uma fonte de corrente contínua (BK PRECISION / 1687B (20 V/10 A).

Para cada ensaio experimental, foi adicionado um volume de 700 mL da solução de CIP ($C_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$), posteriormente e simultaneamente, foi acionada a injeção de ar dissolvido ($1,6 \text{ L min}^{-1}$), $[H_2O_2]$ de 0 a 1000 mg L⁻¹, $[Fe^{2+}]$ de 0 a 18,4 mg L⁻¹, pH inicial da solução de 4 a 9 e intensidade de corrente 0,1 a 4,5 A, pré-determinadas, e quando necessário.

Em tempos de eletrólise de 0, 3, 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos, foi retirada uma alíquota de 7 mL da amostra, submetendo-a a centrifugação (LS-3 Plus/CELM - 3000 rpm/120s), e, imediatamente, determinado-a às análises de concentração de CIP, residual de H_2O_2 e ferro dissolvido. Todas as determinações analíticas foram realizadas em duplicatas. Nestes intervalos de tempo de eletrólise pré-determinados também foram monitorados o pH e a temperatura da solução. A cada 15 minutos de eletrólise foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos, minimizando, com isso, a passivação das placas.

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de determinar as melhores condições experimentais dos POR do processo EF foi proposta uma análise de metodologia de superfície de resposta (MSR), sendo desenvolvidas corridas experimentais baseadas em um delineamento composto central rotacional (DCCR), avaliando o efeito das variáveis independentes (intensidade de corrente (A), $[H_2O_2]$ mg L⁻¹ e $[Fe^{2+}]$ do reator EF) sobre a dependente (% de descontaminação da solução de CIP em 3 minutos). A Tabela 1 apresenta os POR e níveis de investigação.

Para verificar a influência dos POR em função da % da descontaminação da solução de CIP, foi considerado um modelo empírico polinomial de segunda ordem. O DCCR foi desenvolvido a partir de três repetições nas condições centrais e quatro pontos axiais, totalizando 17 ensaios.

O modelo foi validado pela Análise de Variância (ANOVA) dentro do intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05). Para visualizar as melhores tendências dos POR em função da descontaminação da solução de CIP, foram apresentadas superfícies de resposta (3-D) (ver Figura 1, Figura 2 e Figura 3), descrevendo o comportamento do modelo de forma física e objetiva.

Tabela 1 - Níveis dos POR no DCCR.

| Parâmetros Operacionais do Reator (POR) EF | Coeficientes | Níveis | | | | |
|--------------------------------------------------------|----------------|--------|-----|-----|-----|-------|
| | | -1,68 | -1 | 0 | 1 | 1,68 |
| Intensidade de corrente (A) | q ₁ | 0,1 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,5 |
| [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) | q ₂ | 15,9 | 50 | 100 | 150 | 184,1 |
| [Fe ²⁺] (mg L ⁻¹) | q ₃ | 1,6 | 5 | 10 | 15 | 18,4 |

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DA CIP

A caracterização da solução de CIP apresentou um pH de $5,6 \pm 0,2$, uma condutividade de $26,7 \mu\text{s cm}^{-1}$, e uma banda de absorção máxima em $\lambda \sim 275 \text{ nm}$, com uma absorvância de 2,6 u.a. A condutividade inicial foi ajustada para uma condição de $1389,4 \mu\text{s cm}^{-1}$.

DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Nos experimentos do DCCR consideraram-se constantes, a condição inicial da taxa de injeção ar dissolvido ($1,6 \text{ L min}^{-1}$) e pH inicial da solução de 4. Foram investigados os POR intensidade de corrente de 0,1 a 1,5 A, [H₂O₂] de 15,9 a 184,1 mg L⁻¹ e [Fe²⁺] de 1,6 a 18,4 mg L⁻¹ na eficiência do processo EF na descontaminação da solução de CIP. As determinações da concentração residual de CIP foram investigadas em tempos de eletrólise de 3 a 60 minutos. Porém, para as análises estatísticas dos resultados, considerou-se somente a descontaminação de CIP em solução em 3 minutos de eletrólise, em razão de que os tempos de eletrólise > 3 minutos, apresentaram comportamentos semelhantes de descontaminação, ocasionando a falta de significância dos POR.

Tabela 2 – DCCR do processo EF na descontaminação da solução de CIP.

| Exp. | Parâmetros Operacionais do Reator (POR) | | | (%) Descontaminação da CIP em 3 min. |
|------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| | Intensidade de corrente (A) q ₁ | H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) q ₂ | Fe ²⁺ (mg L ⁻¹) q ₃ | |
| 1 | 0,8 | 100 | 18,4 | 15,6 |
| 2 | 0,4 | 50 | 5 | 25,5 |
| 3 | 1,2 | 150 | 15 | 93,6 |
| 4 | 0,4 | 150 | 5 | 17,1 |
| 5 | 0,8 | 100 | 1,6 | 6,8 |
| 6 | 1,5 | 100 | 10 | 92,4 |
| 7 | 0,4 | 50 | 15 | 29,8 |
| 8 | 1,2 | 50 | 15 | 92,4 |
| 9 | 0,8 | 184,1 | 10 | 89,6 |
| 10 | 0,8 | 100 | 10 | 92,8 |
| 11 | 1,2 | 50 | 5 | 36,9 |
| 12 | 1,2 | 150 | 5 | 91,2 |
| 13 | 0,8 | 100 | 10 | 94,8 |
| 14 | 0,8 | 15,9 | 10 | 3,7 |
| 15 | 0,4 | 150 | 15 | 38,5 |
| 16 | 0,1 | 100 | 10 | 49,6 |
| 17 | 0,8 | 100 | 10 | 93,6 |

A descontaminação da solução de CIP, apresentou uma grande variação em função dos níveis avaliados. O valor mais baixo da variável resposta foi de 3,7 % com os POR intensidade de corrente, $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ fixos em 0,8 A, 15,9 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹, respectivamente. Já a maior eficiência (94,8%) está relacionada aos pontos centrais do DCCR, sendo intensidade de corrente de 0,8 A, 100 mg H₂O₂ L⁻¹ e 10 mg Fe²⁺ L⁻¹.

Na Tabela 3, é apresentada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança. Observa-se que através do teste F, validou-se o modelo polinomial de 2ª ordem para a resposta de descontaminação da CIP ($F_{calc} > F_{estat}$). Também pelo teste p, a validade do modelo é confirmada ($p\text{-valor} < 0,05$). Verifica-se, então, que o modelo de segunda ordem proposto descreve com propriedade e significância o comportamento dos POR investigados na MSR. Após serem calculados os valores estatísticos dos efeitos estimados para descontaminação da solução de CIP, foram obtidos os modelos polinomiais de 2ª ordem para a variável resposta na equação (1).

Tabela 3- Análise de Variância (ANOVA).

| Parâmetros | Fontes de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Média dos Quadrados | F | | p-valor |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|------|-------|---------|
| | | | | | Calc | Estay | |
| % Descontaminação da CIP em 3 min | Regressão | 18260,65 | 9 | 2028,96 | 4,65 | 3,29 | 0,048 |
| | Resíduos | 3056,73 | 7 | 436,67 | | | |
| | Total | 21317,38 | 16 | | | | |

A partir dos valores estatísticos, gerou-se uma regressão (modelo quadrático), considerando todos os termos, e não apenas os significativos. O modelo de regressão apresentou $R^2 = 0,8566$, o que demonstra que 85,66% da variação da eficiência de descontaminação da solução de CIP pode ser representada pela Equação 4.

$$R = 92,4 + 20q_1 + 14,7q_2 + 7,2q_3 - 5,1(q_1)^2 - 13,7(q_2)^2 - 26,2(q_3)^2 + 6,9q_1q_2 + 4,0q_1q_3 - 4,5q_2q_3 \text{ equação (1)}$$

A Figura 1 apresenta as melhores condições das variáveis independentes, $[H_2O_2]$ (mg L⁻¹) e $[Fe^{2+}]$ (mg L⁻¹), para a descontaminação da solução de CIP, mantendo fixa a intensidade de corrente em 0,8 A. Conforme a Figura 1, observa-se que concentrações entre 100 e 150 mg H₂O₂ L⁻¹ e 8 e 12 mg Fe²⁺ L⁻¹ demonstraram os melhores resultados para a descontaminação da solução de CIP, em tempo de eletrólise de 3 minutos.

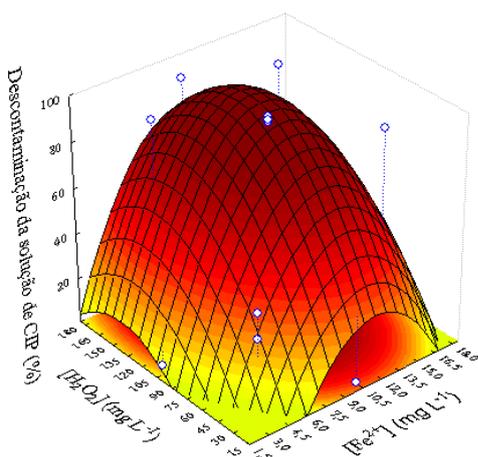


Figura 1 – Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.

Nota: Condições fixas: intensidade de corrente de 0,8 A, pH inicial da solução de 4 e 1,6 L ar dissolvido min⁻¹.

Na Figura 2, verifica-se que as concentrações de H₂O₂ entre 80 e 180 mg L⁻¹, com a intensidade de corrente maior que 0,8 A, apresentam as melhores condições para a descontaminação da solução de CIP, simultaneamente em concentração de Fe²⁺ fixa em 10 mg L⁻¹, em tempo de eletrólise de 3 minutos.

As intensidades de corrente menores que 0,8 A não foram suficientes para uma descontaminação da solução de CIP considerável. Segundo Yahya (2014), esse comportamento pode ser explicado devido ao fato de que, quando há o aumento de corrente, ocorre o aumento da taxa de reações eletroquímicas, o que acaba gerando maior número de $\cdot\text{OH}$.

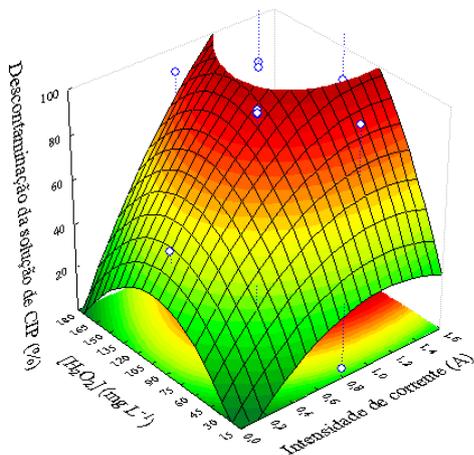


Figura 21 - Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.

Nota: Condições fixas: $[\text{Fe}^{2+}]$ de 10 mg L^{-1} , pH inicial da solução de 4 e $1,6 \text{ L ar dissolvido min}^{-1}$.

Por fim, na Figura 3, infere-se que utilizando a concentração de H_2O_2 fixa em 100 mg L^{-1} as melhores condições para descontaminação da solução de CIP foram com $[\text{Fe}^{2+}]$ entre 8 e 12 mg L^{-1} e intensidade de corrente $> 0,8 \text{ A}$.

Percebe-se que, quando são aplicadas concentrações de $\text{Fe}^{2+} < 8 \text{ mg L}^{-1}$, não se obtém resultados tão satisfatórios. Isso ocorre devido ao fato do Fe^{2+} funcionar como um catalisador na reação eletro-Fenton. Assim como, quando são aplicadas concentrações de $\text{Fe}^{2+} > 12 \text{ mg L}^{-1}$, a eficiência do processo pode ser prejudicada. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de que na presença de Fe^{2+} em excesso os íons ferroso capturam radicais $\cdot\text{OH}$ para produção de íons férricos, reduzindo a velocidade da reação. (BRILLAS, 2009).

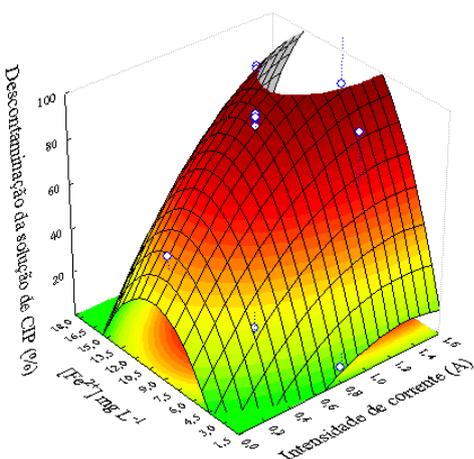


Figura 2 - Superfície de resposta da descontaminação da solução de CIP em função dos POR.

Nota: Condições fixas: $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 100 mg L^{-1} , pH inicial da solução de 4 e $1,6 \text{ L ar dissolvido min}^{-1}$.

A aplicação da MSR permitiu verificar a influência das variáveis consideradas (intensidade de corrente (A), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1}) e $[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})) na descontaminação da solução de CIP. Para a obtenção de condições experimentais satisfatórias, deve-se considerar a aplicação simultânea de uma intensidade de corrente de $0,8 \text{ A}$, utilizando uma concentração inicial de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} , assim como, a adição de uma concentração inicial de Fe^{2+} de 10 mg L^{-1} .

AVALIAÇÃO CINÉTICA DO DCCR

Conforme os experimentos realizados na MSR através do DCCR, possibilitou-se avaliar a influência do tempo de eletrólise de 3 a 60 minutos na cinética de descontaminação da solução de CIP. Nas corridas experimentais, avaliou-se também o comportamento da redução da concentração inicial da CIP (25 mg L^{-1}), o pH da solução, a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ consumido e a $[\text{Fe}]$ dissolvido. Na Figura 4, demonstra-se o efeito da intensidade de corrente na descontaminação da solução de CIP.

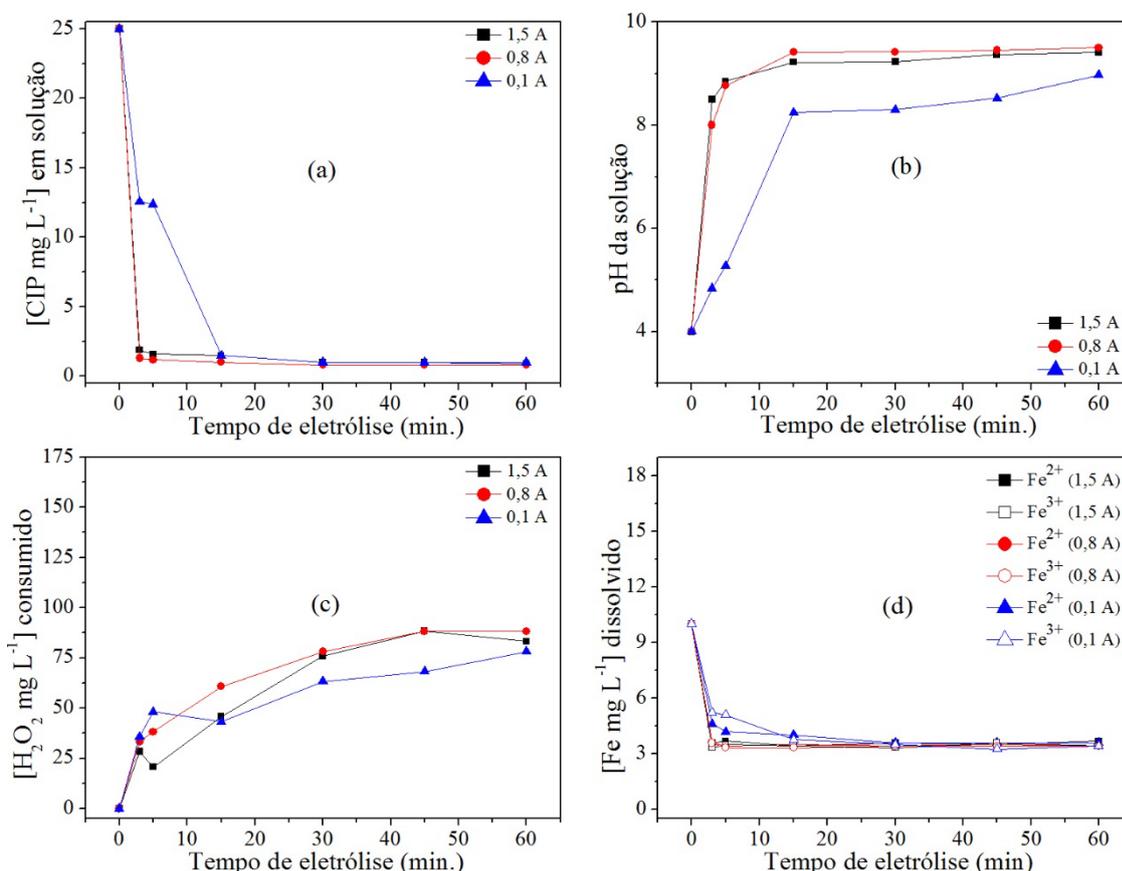


Figura 3- Efeito da variação da intensidade de corrente (A) em função do tempo de eletrólise, considerando: (a) Concentração de CIP (mg L^{-1}) na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1}) consumido; (d) Concentração de Fe (mg L^{-1}) dissolvido.

Conforme Figura 4 (a) observa-se que em intensidade de corrente de 0,1 A, somente a partir dos 15 min de reação ocorre uma redução significativa, enquanto que para intensidades de corrente superiores a 0,8 A, obtém-se uma concentração residual de aproximadamente $1,8 \text{ mg CIP L}^{-1}$ em 3 minutos de eletrólise. Na Figura 4 (b), pode-se verificar um aumento significativo do pH da solução a partir de 3 minutos. É possível verificar na Figura 4 (c) que as concentrações iniciais de H_2O_2 foram praticamente consumidas em 30 minutos. Percebe-se, também, através da Figura 4 (d), que as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolvido se apresentam semelhantes em todas as intensidade de correntes aplicadas, isso ocorre devido ao fato que, durante a reação eletro-Fenton, o Ferro não é consumido, apenas muda de estado.

Na Figura 5, foram avaliadas as concentrações iniciais de H_2O_2 de 15,9, 100 e $184,1 \text{ mg L}^{-1}$. Verifica-se, na Figura 5 (a), que as remoções da CIP com a adição inicial de $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $184,1 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ são muito próximas e apresentam uma grande redução da concentração de CIP em apenas 3 minutos. Já com pequenas adições de H_2O_2 ($15,9 \text{ mg L}^{-1}$) obtém-se resultados significativos somente a partir de 15 minutos. Na Figura 5 (b) nota-se que pH aumenta no instante em que ocorre a maior descontaminação da solução de CIP. Também, pode ser observado na Figura 5 (c) que, como foi variada a concentração inicial de H_2O_2 na solução, o H_2O_2 consumido se mostra próximo a quantidade que foi adicionada inicialmente. Por fim, a Figura 5 (d) apresenta comportamento semelhante à Figura 4 (d), em que as concentrações de Fe^{2+} e Fe^{3+} dissolvido se apresentam semelhantes em ambas as intensidade de correntes aplicadas.

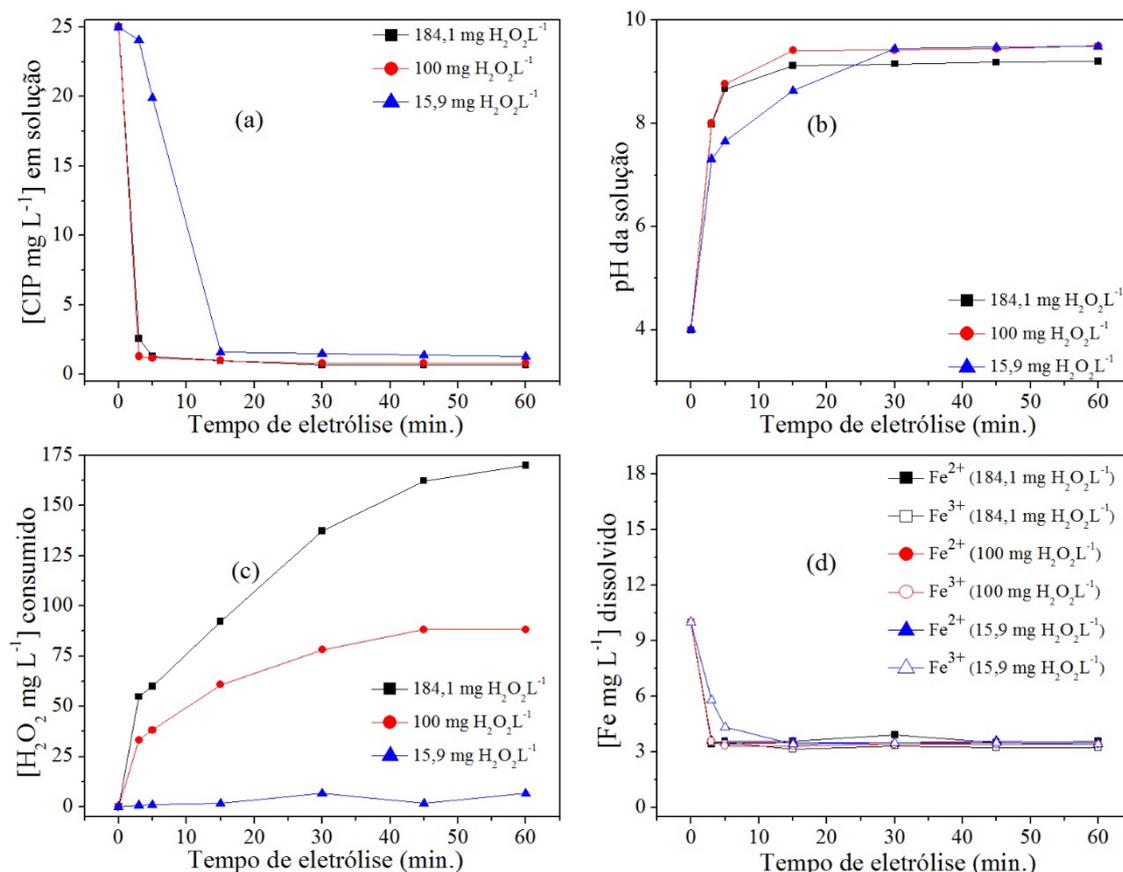


Figura 5 - Efeito da variação da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) em função do tempo de eletrólise considerando: (a) Concentração de CIP (mg L^{-1}) na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1}) consumido; (d) Concentração de Fe (mg L^{-1}) dissolvido.

A Figura 6 está relacionada ao efeito da concentração inicial de Fe^{2+} em mg L^{-1} . Analisando a 6 (a), nota-se que a concentração de 10 $\text{mg Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$ é a que apresenta melhores resultados para descontaminação da solução de CIP em um curto período de tempo. Como o Fe^{2+} funciona como um catalisador na reação eletro-Fenton, com concentrações pequenas (1,6 $\text{mg Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$) a descontaminação da solução de CIP também ocorre, porém num intervalo de tempo maior.

A Figura 6 (b) demonstra que ocorre o mesmo comportamento da Figura 4 (b) e Figura 5 (b), ou seja, o pH aumenta no instante em que ocorre a maior redução da [CIP]. Já na Figura 6 (c), percebe-se que nos 30 minutos de reação, onde a [CIP] fica constante, a concentração de H_2O_2 também se apresenta constante, logo, percebe-se que o H_2O_2 tem influência direta na descontaminação da solução de CIP. Através da Figura 6 (d), nota-se que há um decréscimo significativo nas concentrações de 18,4 $\text{mg Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$ e de 10 $\text{mg Fe}^{2+} \text{L}^{-1}$. Supõe-se que parte do ferro pode ter complexado, porém, não se pode afirmar, devido ao fato que não foi feita a análise do lodo das reações.

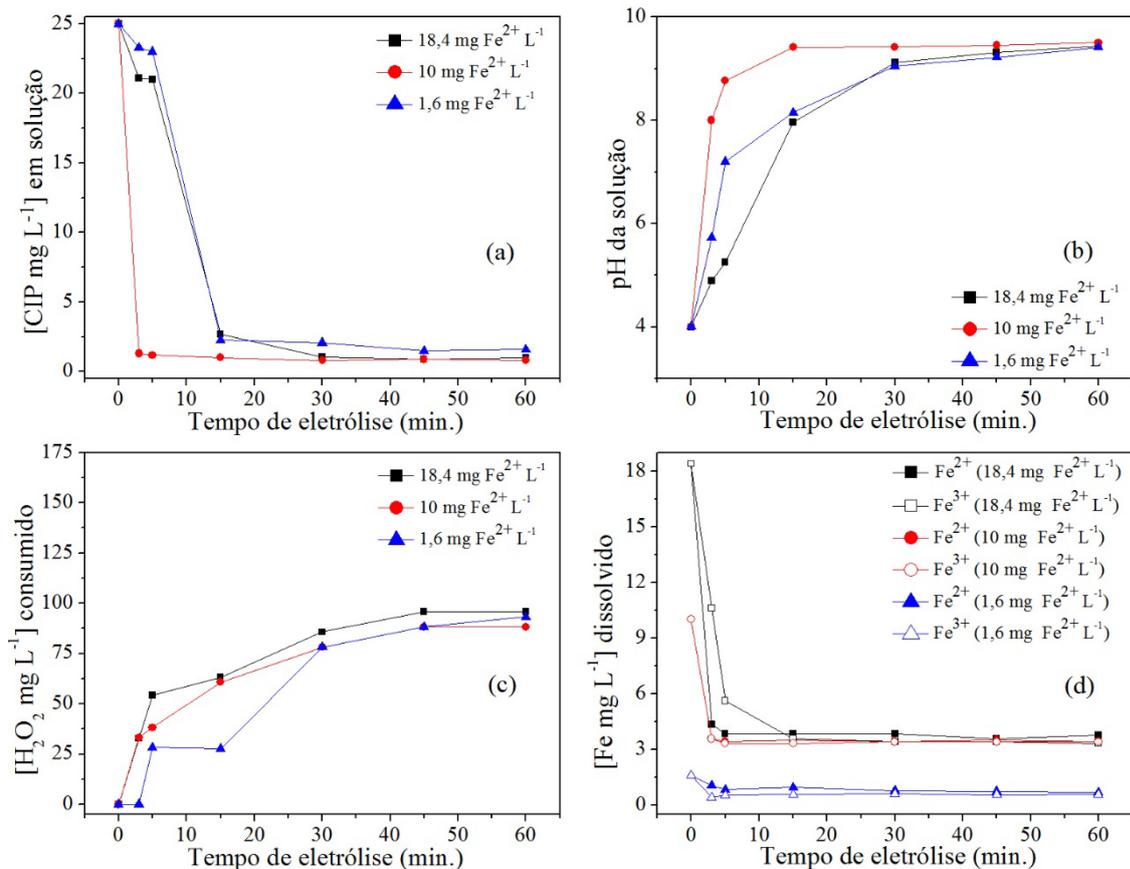


Figura 6 - Efeito da variação da Concentração inicial de Fe^{2+} (mg L⁻¹) em função do tempo de eletrólise considerando: (a) Concentração de CIP mg L⁻¹ na solução; (b) pH da solução; (c) Concentração de H_2O_2 mg L⁻¹ consumido; (d) Concentração de Fe mg L⁻¹ dissolvido.

Através da análise cinética, percebe-se que as Figuras que mostram a avaliação cinética do DCCR apresentam comportamento semelhante. Em relação ao aumento do pH, nota-se que ele aumenta no momento em que a concentração de CIP reduz na solução, sugerindo, contudo, a possibilidade de consumo de íons H^+ durante a reação de oxidação, pois eles reagem com o ar dissolvido e com a corrente elétrica gerando H_2O_2 , o qual catalisa a reação, acelerando o processo de descontaminação da solução de CIP. Ainda, de acordo com Mouedhen et al. (2008), o aumento do pH durante a eletrólise pode estar relacionado também à liberação do CO_2 gerado a partir do borbulho do hidrogênio, da formação de precipitados com outros ânions liberados pelo eletrodo. Porém o rápido aumento do pH da solução e do consumo de H_2O_2 pode desfavorecer as reações de EF e prevalecer reações de eletrocoagulação química, pois de acordo com Shemer et al., (2006) em pHs > 4 o H_2O_2 tem características de instabilidade, seletividade e rápida decomposição.

Para identificar a influência dos POR de EF, foram testadas as seguintes condições, escolhidas aleatoriamente: taxa de injeção de ar dissolvido de 1,6 L min⁻¹, intensidade de corrente de 1 A, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 50, 200 e 1000 mg L⁻¹, $[\text{Fe}^{2+}]$ de 5, 10 e 15 mg L⁻¹ e pH inicial da solução de 4, 6 e 9, em tempos de eletrólise de 0 a 60 min.

CONCLUSÕES

No presente trabalho estudou-se a ação da reação eletro-Fenton com eletrodos de alumínio na descontaminação da solução de antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa. A CIP foi escolhida dentre os medicamentos por ser usualmente utilizada em diversos tipos de infecções e pelo fato de haver poucos estudos na literatura quanto a sua descontaminação por Processos eletro-oxidativos avançados, apesar de haver documentação sobre sua presença na água e em efluentes de estações de tratamento.

Considerando as melhores condições obtidas nos testes experimentais, aplicou-se um Delineamento composto central rotacional, em que os resultados de % de descontaminação da solução de CIP em 3 minutos indicaram

que o processo eletro-oxidativo avançado eletro-Fenton é efetivo na descontaminação da solução de ciprofloxacina, alcançando uma porcentagem de descontaminação de 94,81% neste tempo.

Reações paralelas de eletrocoagulação e eletro-oxidação podem estar ocorrendo no reator EF, devido ao fato que, com a presença de íons de Ferro dissolvido na solução, em condições de pH ~ 8, consumo imediato da concentração inicial de H₂O₂ pode vir a favorecer as reações via eletrocoagulação. No entanto, os princípios do processo EF iniciam que na presença de H₂O₂, íons de ferro e injeção de ar dissolvido no meio reacional, ocorre a geração de radical hidroxila ([•]OH), perfazendo reações de oxidação da CIP.

Embora exista a presença de íons de ferro dissolvido na solução, estas concentrações não excedem os limites máximos estabelecidos pela CONAMA 430/11.

Então, com os bons resultados obtidos na remoção da CIP, evidencia-se que a aplicação do eletro-Fenton, usando eletrodos de alumínio com placas paralelas, é uma alternativa na descontaminação da solução do fármaco Ciprofloxacina, minimizando os impactos ambientais, ocasionados pelo descarte deste contaminante em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi; OTURAN, Mehmet A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
2. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011.
3. GANIYU, Soliu O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 891-914, 2015.
4. KHETAN, Sushil K.; COLLINS, Terrence J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chemical reviews*, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.
5. MOUEDHEN, M.; FEKI, M. P. W.; AYEDI, H. F. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 124-135, 2008.
6. NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; OLIVEIRA, Mirela C.; PATERLINI, Willian C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.
7. SHEMER, Hilla; KUNUKCU, Yasemin Kacar; LINDEN, Karl G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.
8. WEBB, Simon et al. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicology letters*, v. 142, n. 3, p. 157-167, 2003.
9. YAHYA, Muna Sh et al. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. *Chemosphere*, v. 117, p. 447-454, 2014.