



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

DEGRADAÇÃO E TOXICIDADE DO FÁRMACO CIPROFLOXACINA TRATADO PELO PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

Francine Bueno - francine.bueno@hotmail.com. Engenheira ambiental e sanitária. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Carminé Mallmann Haas - carminehaas25@gmail.com. Engenheira ambiental e sanitária pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Leandro Pellenz - leandropellenz@hotmail.com. Engenheiro ambiental e sanitário. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Benhur de Godoi - benhur.godoi@uffs.edu.br. Doutor em química. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Fernando Henrique Borba - fernando.borba@uffs.edu.br. Doutor em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Resumo: Os fármacos são contaminantes emergentes importantes de serem estudados devido a sua grande variedade, alto consumo e persistência no meio ambiente. Com isso, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de Peroxidação Eletroquímica (PE) na descontaminação do fármaco Ciprofloxacina (CIP) em solução. Para isso, foram investigadas as variáveis do processo, tais como: intensidade de corrente, pH inicial da solução, concentração de H_2O_2 , injeção de O_2 e tempo de eletrólise. Os experimentos foram conduzidos em um reator de performance batelada, tendo como eletrodos um conjunto de 4 placas de aço inoxidável 304. Em tempos de eletrólises de 0 a 90 min, foram monitoradas a degradação de CIP, Carbono orgânico total (COT), residual de H_2O_2 e pH da solução. Os níveis de toxicidade das amostras, foram avaliados através da realização de bioensaios com *Lactuca sativa*. A condição ótima encontrada foi quando utilizada uma intensidade de corrente de 0,5 A; concentração de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH inicial da solução de 3,0. Baixos níveis de toxicidade foram observados para tempos de eletrólise mais curtos (<45 min). Destaca-se que o processo de PE pode ser considerado um método alternativo, aplicado como polimento final em águas residuárias, minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado deste contaminante em corpos hídricos.

Palavras-chave: Ciprofloxacina, Peroxidação Eletroquímica, Toxicidade, Corpos Hídricos.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

DEGRADATION AND TOXICITY OF THE PHARMACEUTICAL CIPROFLOXACIN TREATED BY ELECTROCHEMICAL PEROXIDATION PROCESS

Abstract: *Pharmaceuticals are important emerging contaminants to be studied because of their wide variety, high consumption and persistence in the environment. This research aimed to evaluate the efficiency of the Electrochemical Peroxidation (EP) process in the decontamination of the pharmaceutical Ciprofloxacin (CIP) in solution. Therefore, process variables such as: current intensity, initial solution pH, H₂O₂ concentration, O₂ injection rate and electrolysis time were investigated. The experiments were performed in a batch reactor, having as electrodes a set of 4 stainless steel 304 plates. In electrolysis times ranging from 0 to 90 min the degradation of CIP, total organic carbon (TOC), residual of H₂O₂ and solution pH were monitored. The toxicity levels of the samples were evaluated by bioassays with *Lactuca sativa*. The optimal condition attained with a current intensity of 0.5 A; concentration of 100 mg L⁻¹ of H₂O₂ and initial solution pH of 3.0. Low toxicity levels were observed for shorter electrolysis times (<45 min). It should be highlighted that the EP process can be considered an alternative method, to be applied as final polishing in wastewater, minimizing the environmental impacts caused by inappropriate disposal of this contaminant in water bodies.*

Keywords: *Ciprofloxacin, Electrochemical Peroxidation, Toxicity, Water bodies.*

1. INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes são compostos que não são usualmente monitorados, mas apresentam um risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente, presentes em uma variedade de produtos comerciais, tais como: medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, ou ainda qualquer microorganismo, que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas (SILVA E COLLINS, 2011).

Dentre os contaminantes emergentes destacam-se os fármacos, uma vez que são produzidos na escala de toneladas ao ano e aplicados tanto na medicina humana, como veterinária (BILA & DEZOTTI, 2003). Os fármacos podem ser inseridos no ambiente de diversas maneiras, tais como: uso e excreção destes compostos por seres humanos e animais, esgotos não tratados e/ou inadequadamente, efluentes hospitalares, destinação inadequada pela população, produção industrial e pela excreção de animais após a aplicação de medicamentos veterinários (GLASSMEYER *et al.*, 2009).

A Ciprofloxacin (CIP) é um fármaco pertencente à terceira geração das quinolonas e da família das fluoroquinolonas. Possui a fórmula molecular C₁₇H₁₈FN₃O₃, uma massa molar equivalente a 331,4 g mol⁻¹ e uma estrutura com grupos dependentes do pH da solução aquosa, produzindo diferentes espécies iônicas (TAVARES, 1996).

Girardi *et al.*, (2011) concluiu que a CIP é um fármaco persistente no meio ambiente e que afeta comunidades e atividades microbianas no solo, destacando a necessidade de uma maior atenção para a contaminação do meio ambiente por antibióticos, uma vez que estes podem ter efeitos tóxicos quando dispostos inadequadamente.

Os bioensaios utilizando vegetais são capazes de avaliar os efeitos adversos de contaminantes ambientais, mesmo quando em baixas concentrações, fornecendo informações quanto os riscos pelos quais os seres vivos estão expostos. A utilização de vegetais para monitorar

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

estes poluentes contribui neste sentido, uma vez que é capaz de indicar os efeitos potenciais de poluentes no meio ambiente (PATUSSI & BÜNDCHEN, 2013).

A presença de fármacos no meio ambiente também está atribuída ao fato de tratamentos convencionais utilizados em águas residuárias muitas vezes serem ineficientes na remoção destes compostos (PETRIE *et al.*, 2015). Dentro disso, destacam-se os Processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs), pois são baseados na produção de radicais hidroxilas (OH^\bullet), os quais possuem um alto potencial de redução, interagindo de forma não seletiva com poluentes e mineralizando-os até CO_2 , água e íons inorgânicos (BRILLAS *et al.*, 2009).

A Peroxidação eletroquímica (PE), é um PEOA onde os eletrodos são utilizados em conjunto com a aplicação de uma intensidade de corrente contínua, sendo o seu material constituinte liberado para a solução aquosa pelo processo anódico e adicionada simultaneamente uma concentração do oxidante H_2O_2 na solução, para a reação e conseqüente produção de OH^\bullet (GUTIÉRREZ *et al.*, 2010).

Dentro disso, esta pesquisa tem como objetivo investigar as variáveis do processo de PE na degradação de CIP em águas residuais sintéticas. Para remoção de CIP, foram testadas diferentes configurações do processo de PE, tais como: a injeção de O_2 ($1,6 \text{ L min}^{-1}$), concentração de H_2O_2 ($25\text{-}1000 \text{ mg L}^{-1}$), intensidade de corrente ($0,3\text{-}2,5 \text{ A}$), pH inicial da solução ($2,5\text{-}9,0$) e tempo de eletrólise ($5\text{-}90 \text{ min}$). A degradação, carbono orgânico total (COT), residual de H_2O_2 e pH da solução foram então avaliados para determinar as condições experimentais ideais.

2. METODOLOGIA

2.1 Reagentes

O cloridrato de ciprofloxacina ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ - Sigma-Aldrich®, $331,4 \text{ g mol}^{-1}$) foi utilizado na forma de pó para preparar as soluções em concentração de $0,1\text{-}25 \text{ mg L}^{-1}$ em água Milli-Q ultrapura. Hidróxido de sódio (NaOH -Alphatec, 40 g mol^{-1} , $2,1 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido clorídrico (HCl -Alphatec, $36,4 \text{ g mol}^{-1}$, $1,19 \text{ g cm}^{-3}$) foram utilizados para ajustar o pH da solução.

Cloreto de Sódio (NaCl - Merck Millipore, $58,44 \text{ g mol}^{-1}$, $2,16 \text{ g cm}^{-3}$) foi adicionado para aumentar a condutividade elétrica da solução. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - Merck Millipore, $34,01 \text{ g mol}^{-1}$, $1,45 \text{ g cm}^{-3}$) foi adicionado para promover as reações do processo de PE. Metavanadato de amônio (NH_4VO_3 - Merck Millipore, $116,98 \text{ g mol}^{-1}$, $2,33 \text{ g cm}^{-3}$) foi utilizado para determinar a concentração residual de H_2O_2 na solução.

Soluções padrão de hidrogeno-ftalato de potássio ($\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ - Sigma-Aldrich, $204,22 \text{ g mol}^{-1}$, $1,636 \text{ g cm}^{-3}$) e uma mistura de hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3 - Merck Millipore, $84,01 \text{ g mol}^{-1}$) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 - Merck Millipore, $105,98 \text{ g mol}^{-1}$) foi utilizado para realizar a calibração do sistema de análise Carbono orgânico total (COT). Foi utilizada solução estoque de água dura reconstituída para o teste de toxicidade com *Lactuca sativa*, contendo $0,2455 \text{ g}$ de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,1920 \text{ g}$ de NaHCO_3 , $0,0080 \text{ g}$ de KCl , e $0,1200 \text{ g}$ de CaSO_4 de $1,0 \text{ L}$ de Milli-Q water.

2.2 Reator do processo de PE e procedimento experimental

Foi utilizado um reator em sistema fechado e batelada. O eletrodo foi composto por um conjunto de 4 placas de aço inoxidável 304, mantidos a uma distância fixa de $1,5 \text{ cm}$ entre placas, com área efetiva equivalente a $152,2 \text{ cm}^2$. Para facilitar o manuseio do eletrodo e evitar um curto circuito, foi instalado um suporte isolado construído com placas de acrílico em dimensões de $7,5 \times 0,2 \times 6 \text{ cm}$, e duas barras de aço auxiliando na conexão bipolar entre as placas.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

O eletrodo foi inserido em um recipiente cilíndrico com volume de 1000 mL ($h=14,3$ cm e $R=12$ cm) de maneira perpendicular suportada pelas barras de aço. 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 (BK PRECISION / 1687B (20 V/10 A).

No tratamento eletroquímico, inicialmente foi adicionado um volume de 700 mL da solução de CIP no reator de PE. Quando necessário foi realizado o ajuste do pH inicial da solução (2,5 - 9,0) e simultaneamente adicionada uma concentração de H_2O_2 (25 – 1000 mg L^{-1}), injeção de taxa de ar dissolvido (1,6 $L\ min^{-1}$) e uma intensidade de corrente (0,3 – 2,5 A); sob condições pré-estabelecidas.

Em tempo de eletrólise de 0 a 90 minutos foram retirados alíquotas de 5 mL, submetendo-se a centrifugação (3000 rpm/120s). Para evitar a passivação dos eletrodos a inversão da polaridade nos terminais de alimentação da fonte de corrente contínua foi realizada a cada 15 minutos de eletrólise.

2.3 Determinações analíticas

Para medir o pH inicial da solução foi utilizado um medidor digital de pH (Hanna, HI, 3221). Soluções estoque com concentrações de CIP variando de 0,1 a 25 mg L^{-1} foram preparadas para valores de pH de 3,0, 5,0, 6,0 e 9,0. Um espectrofotômetro UV-vis (Evolution 201/220 - Thermo Scientific) foi usado para determinar as concentrações de CIP (degradação), realizando as medidas de absorvância dentro de uma faixa de comprimento de onda de 200 - 400 nm. Uma variação na banda de máxima absorção da molécula variando de 270 a 280 nm foi verificada, dependendo da faixa de pH estudada, no entanto, a remoção de CIP foi calculada a partir da comparação com o pico de máxima absorção obtido no espectro de cada reação.

A análise do Carbono Orgânico Total (COT) foi realizada por um analisador de COT (série Shimadzu, TOC-L) baseado em um método de oxidação catalítica a 680 °C com um limite de detecção de 4 $\mu g\ L^{-1}$. Esta análise foi realizada para identificar a quantidade de átomos de carbono presentes nas estruturas das espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas.

A determinação do residual de H_2O_2 foi realizada por espectrofotometria utilizando o método metavanadato de amônio (Nogueira *et al.*, 2005). Este método baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-laranja quando o peróxido reage com o metavanadato, sendo a absorvância do H_2O_2 detectada por espectrofotometria a 450nm.

2.4 Teste de toxicidade

O teste de toxicidade foi baseado no bioensaio proposto por Sobrero e Ronco (2004), utilizando como indicador biológico sementes de *Lactuca sativa*. O teste foi aplicado nas amostras diluídas (1, 3, 10, 30 e 100%), tratadas e não tratadas de CIP. Neste bioensaio, a avaliação da toxicidade baseou-se na resposta dos parâmetros fisiológicos das sementes em águas residuais poluídas e diluídas.

Cada amostra foi colocada em contato com as sementes de alface, onde sua fisiologia foi possivelmente afetada pelos compostos tóxicos presentes na amostra. Os valores de germinação absoluta (GA) e índice de germinação (IG) foram considerados como parâmetros fisiológicos e estimados pelas equações 1 e 2, respectivamente:

$$GA = \frac{N_{germ}}{N_{sem}} \quad (1)$$

$$IG = GA \times \frac{CM_{germ}}{CM_{cont}} \quad (2)$$

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Onde: N_{germ} é o número médio de sementes germinadas na solução de CIP diluída em água destilada, N_{sem} é o número total de sementes, CM_{germ} é o comprimento médio de raiz das sementes germinadas na solução de CIP tratada e diluída e CM_{cont} é o comprimento médio de raiz das sementes germinadas na solução controle.

Cada bioensaio foi preparado, em triplicata, em uma placa de Petri com um papel filtro na parte inferior da placa. O papel filtro foi completamente impregnado por uma concentração da solução de CIP tratada e não tratada. Um total de 20 sementes de alface foi distribuído uniformemente em cada papel filtro e incubado a uma temperatura constante de 22 ± 2 °C, na ausência de aclimação durante 120 h.

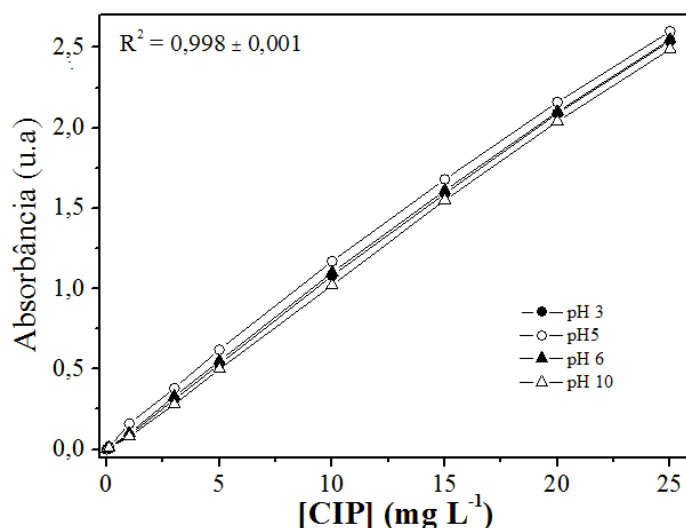
Da mesma forma, a mesma quantidade de sementes foi colocada em contato com um meio não tóxico contendo apenas água destilada, que serviu como controle negativo. Após cada bioensaio, o número de sementes germinadas foi anotado, e o conjunto de seus comprimentos de raízes foi medido e anotado para determinar o comprimento médio das raízes e o desvio padrão. Com base nesses dados, a concentração letal mediana estimada (CL_{50}) e seu intervalo de confiança foram calculados através da aplicação do método de Spearman-Kärber (HAMILTON *et al.*, 1977).

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização da CIP e resultados preliminares

A solução inicial de 25 mg L^{-1} de CIP foi caracterizada com um pH de $5,7 \pm 0,2$, COT de $13,7 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, condutividade elétrica de $28,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ e uma banda de máxima absorção em 275 nm. A condutividade elétrica da solução inicial foi considerada inadequada para a passagem da intensidade de corrente elétrica e posterior aplicação do processo, sendo com isso aumentada para aproximadamente $1,5 \text{ mS cm}^{-1}$ através da adição de uma pequena quantidade de NaCl ($\sim 0,5 \text{ g}$). Uma curva de calibração para diferentes concentrações de CIP ($0,1 - 25 \text{ mg L}^{-1}$) foi obtida em diferentes faixas de pHs (3, 5, 6 e 10), como demonstrado na Figura 1.

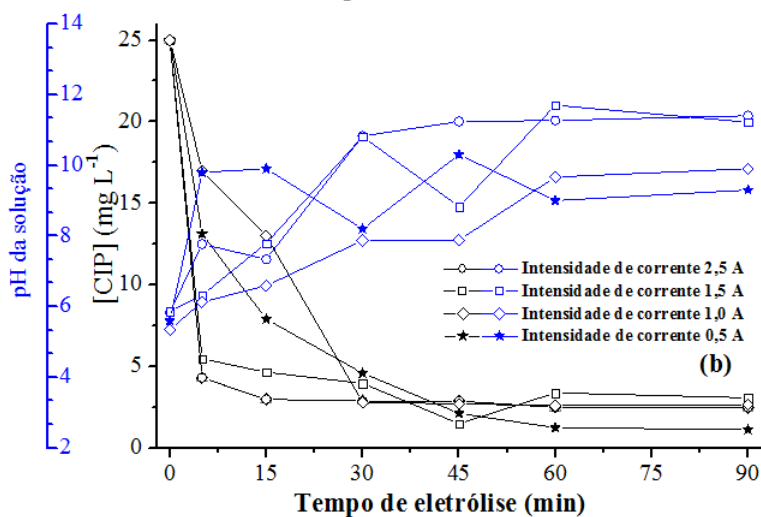
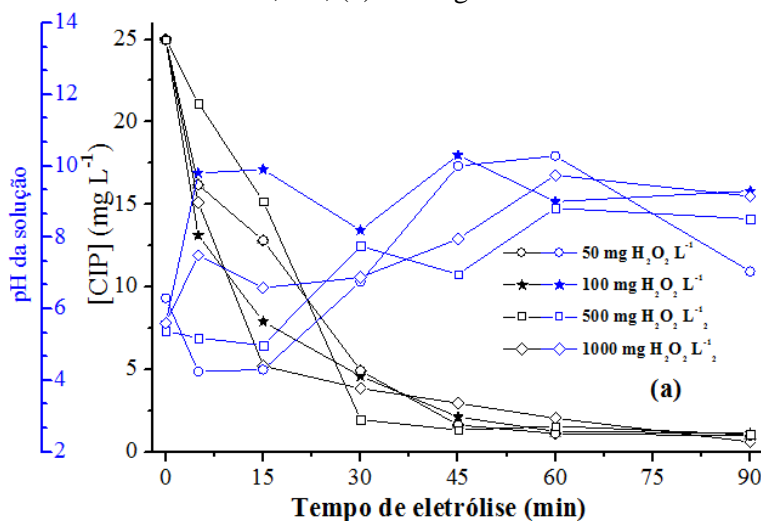
Figura 1 - Curva de calibração para concentrações de CIP de $0,1 - 25 \text{ mg L}^{-1}$ em diferentes faixas de pHs (3, 5, 6 e 10) em termos de absorbância.

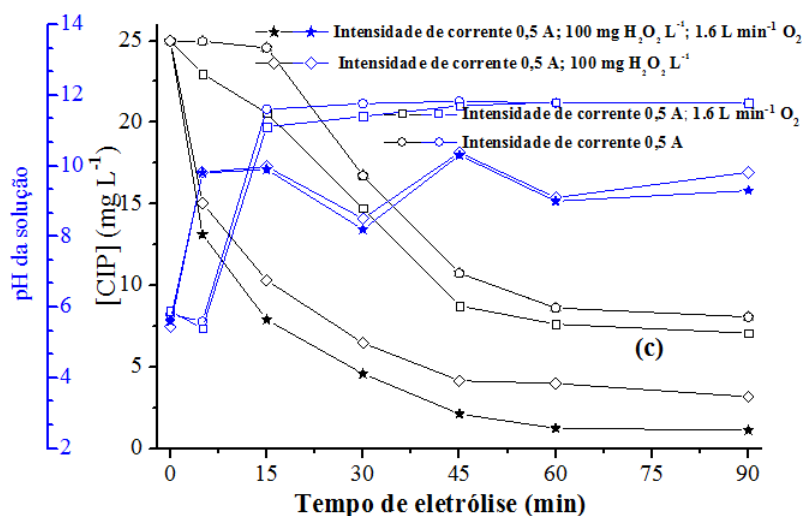


Através da Figura 1, verifica-se um bom ajuste linear da reta de calibração para os diferentes pHs investigados nas diferentes concentrações de CIP, obtendo um coeficiente de determinação de aproximadamente 0,998.

Após isso, foram realizados testes preliminares para investigar as variáveis do processo de PE na remoção de CIP variando um tempo de eletrólise de 0 a 90 min. Nos ensaios experimentais foi variada uma concentração inicial de H_2O_2 de 50 a 1000 mg L^{-1} (Fig. 2a), uma intensidade de corrente de 0,5 a 2,5 A (Fig. 2b) e diferentes configurações das variáveis do processo (Fig. 2c).

Figura 2 - Testes preliminares do processo de PE aplicado na degradação de CIP. Condições iniciais fixas: pH da solução de 5,7 e taxa de injeção de O_2 de $1,6 \text{ L min}^{-1}$. (a) Intensidade de corrente de 0,5 A; (b) $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.





Na Figura 2a, foi observada uma queda significativa na concentração de CIP, atingindo aproximadamente $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ em 30 minutos de eletrólise para todas as concentrações de H_2O_2 testadas. Em tempos menores de eletrólise as maiores concentrações de H_2O_2 obtiveram uma menor eficiência para o processo de PE, possivelmente devido à formação de produtos intermediários indesejados, como radicais hidroxila (HO_2^\cdot), que são menos reativos e menos oxidativos (ATMACA, 2009).

Diferentes intensidades de corrente (0,5 – 2,5 A) foram testadas com uma concentração inicial de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} , como mostrado na Figura 2b. Após um tratamento de eletrólise de 30 minutos, foi possível obter uma redução para $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ na concentração de CIP para as quatro condições testadas.

Na Figura 2c, verificou-se um melhor desempenho no processo de PE quando aplicada uma intensidade de corrente de 0,5 A, concentração inicial de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} em um tempo de eletrólise de 30 min, obtendo uma concentração residual de CIP de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. Destacando também a importância da utilização de uma taxa de O_2 para eletrogerar H_2O_2 no meio e tornar o processo mais eficiente (BRILLAS *et al.*, 2007).

Um aumento nos valores de pH para uma faixa alcalina também foi verificado através do aumento nos tempos de eletrólise durante todos os experimentos com o processo de PE, podendo isso ser consequência da liberação de hidrogênios pelo cátodo (CHEN, 2004). As temperaturas das soluções de CIP também aumentaram no decorrer do tempo de eletrólise devido ao efeito Joule, sendo este aumento proporcional a intensidade de corrente aplicada variando de 20 a 48°C .

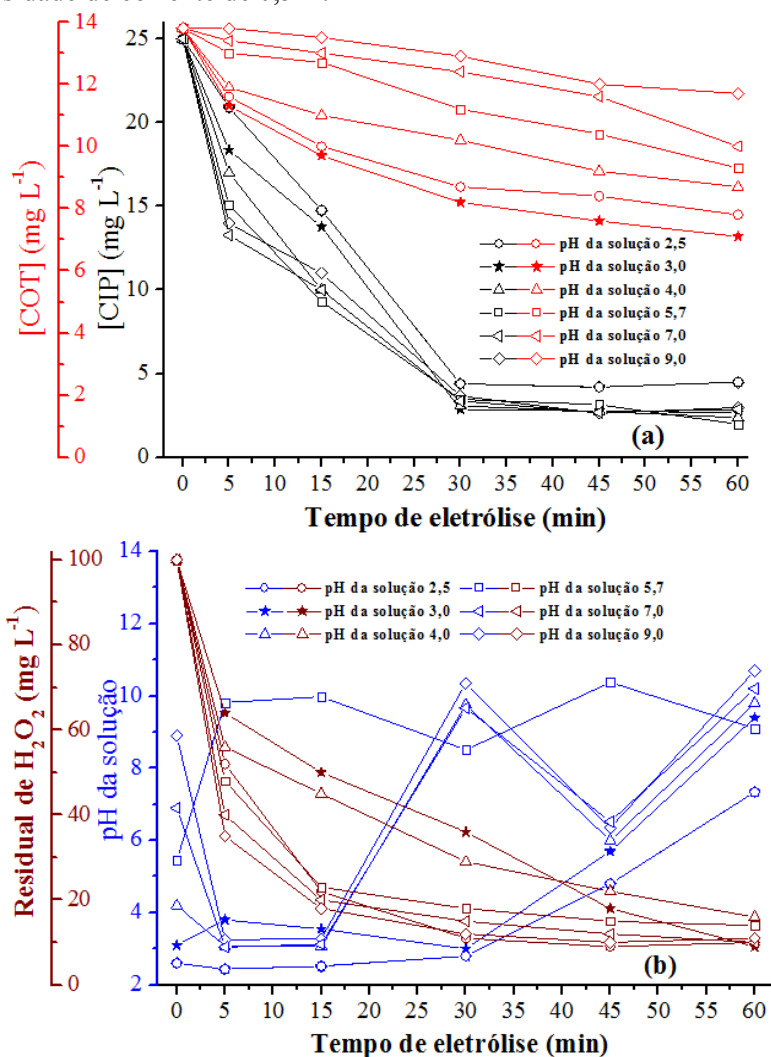
Ressalta-se que a menor intensidade de corrente utilizada (0,5 A) resultou em uma menor temperatura da solução quando comparada as outras, sendo portanto mais adequada para o tratamento, uma vez que minimiza a auto-decomposição de H_2O_2 pelo efeito Joule com valores de temperatura acima de 40°C (BRILLAS *et al.*, 2009). Além disso, uma menor intensidade de corrente torna-se adequada para reduzir a concentração de íons metálicos proveniente da dissolução dos eletrodos utilizados na solução CIP, bem como reduzir o consumo de energia elétrica.

As avaliações preliminares sobre a eficiência do processo PE mostraram resultados satisfatórios com uma significativa redução (84%) de CIP em solução. A partir destes resultados, foi encontrada uma forte influência da intensidade de corrente e concentração de H_2O_2 , bem como a injeção de oxigênio nas amostras (ver Fig. 2c), para aumentar a produção de radicais hidroxila (OH^\cdot) e a taxa de degradação melhorando a eficiência do processo de PE.

3.2 Avaliação das variáveis do processo

Experimentos cinéticos utilizando o processo de PE foram realizados com a injeção de oxigênio a uma taxa de $1,6 \text{ L min}^{-1}$ para avaliar mudanças na degradação de CIP variando um pH de 2,5 a 9,0 (Fig. 3ab), a concentração de H_2O_2 de 25 a 1000 mg L^{-1} (Fig. 4ab) e intensidade de corrente de 0,3 a 2,5 A (Fig. 5 ab).

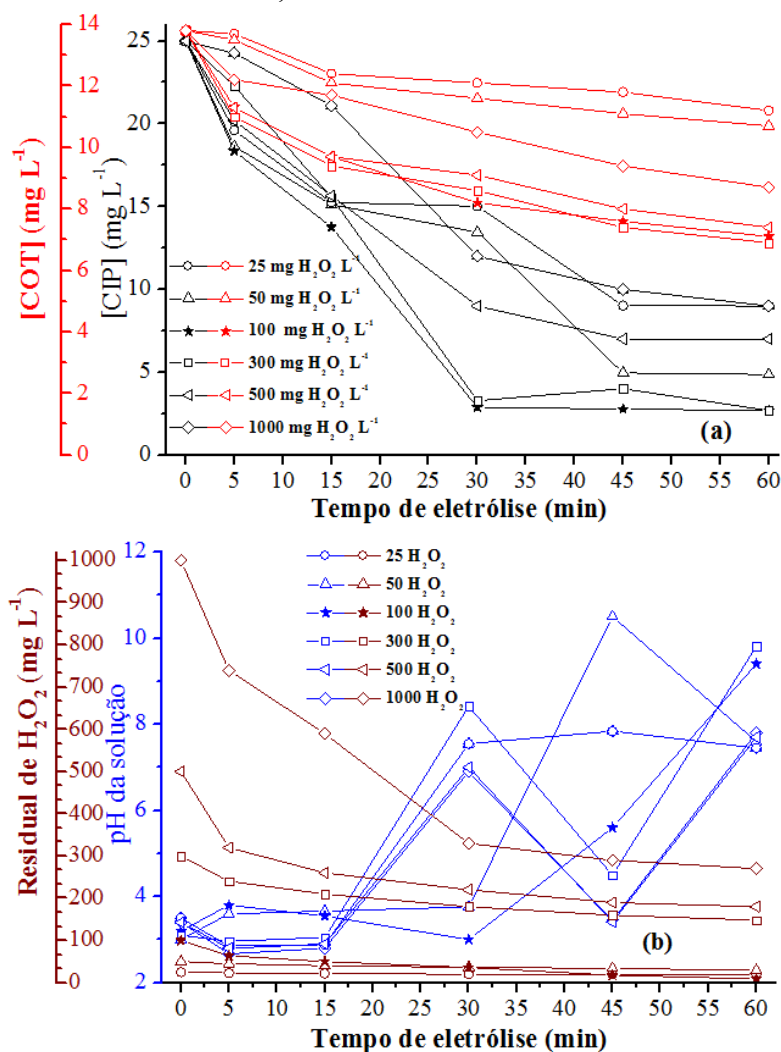
Figura 3 - Avaliação do processo de PE aplicado na degradação de CIP e COT. Condições iniciais fixas: taxa de injeção de O_2 de $1,6 \text{ l min}^{-1}$, concentração de $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ l}^{-1}$ e intensidade de corrente de 0,5 A.



Na Figura 3a, verifica-se uma redução semelhante para os diferentes valores de pH testados em um tempo de 30 minutos de eletrólise, obtendo-se uma concentração final de CIP de aproximadamente 3 mg L^{-1} . No entanto, salienta-se que reações oxidativas podem ser menos eficientes em condições de pH básico e alcalino, devido à possível instabilidade do H_2O_2 no meio reacional e o surgimento de reações secundárias como a coagulação química, em vez das reações de oxidação desejadas (degradação e/ou mineralização) (NIDHEESH *et al.*, 2012; GHANBARI & MORADI, 2015). Em pHs $< 3,0$ também podem reduzir a reatividade do H_2O_2 no meio (ANGLADA *et al.*, 2009).

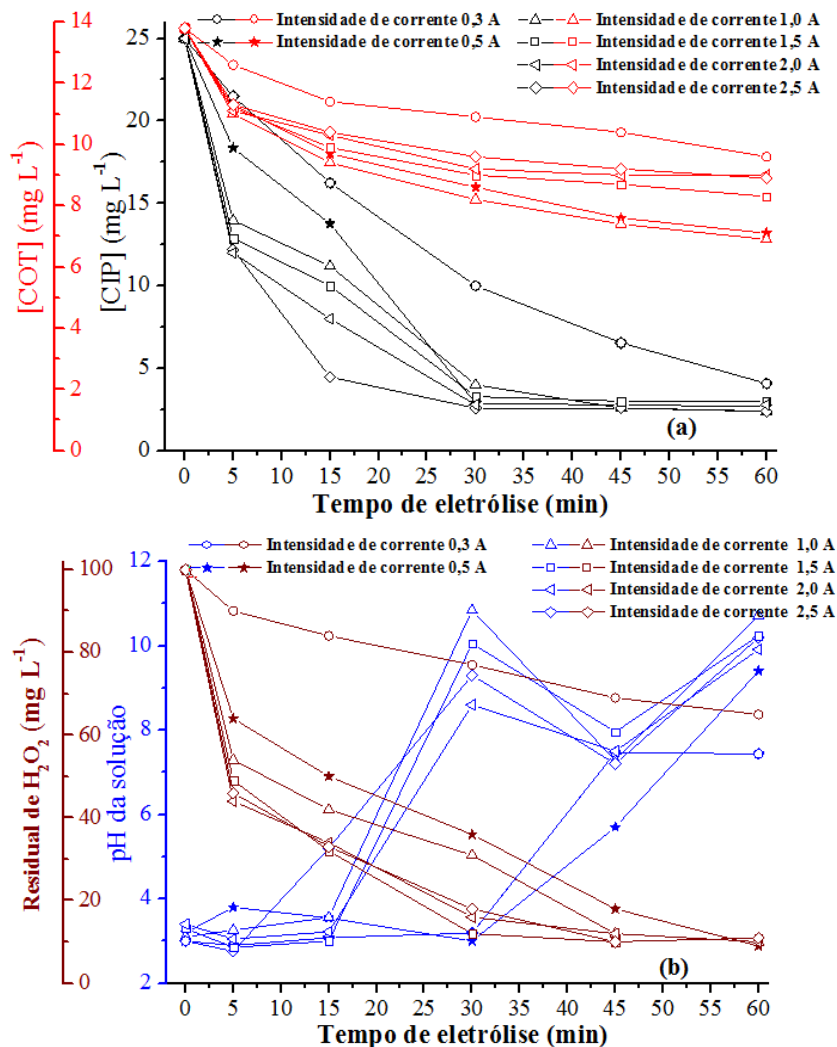
Dentro disso, devido à alta eficiência do processo e para evitar inconvenientes durante as reações destaca-se a utilização do pH 3,0 para a degradação de CIP via processo de PE.

Figura 4 - Avaliação do processo de PE aplicado na degradação de CIP e COT. Condições iniciais fixas: taxa de injeção de O_2 de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, pH inicial da solução de 3,0 e intensidade de corrente de 0,5 A.



Verifica-se que para as concentrações de H_2O_2 de 25, 50, 500 e 1000 $mg L^{-1}$, o processo de PE foi menos eficiente na remoção de COT e CIP, podendo isto estar relacionado à ausência ou excesso de H_2O_2 no meio reacional, possibilitando com isso a formação de menos radicais oxidativos e/ou mais seletivos (Fig. 4a) (ATMACA, 2009). Nota-se também que ocorrem maiores remoções de CIP e TOC para a concentração de 100 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 em 30 minutos de eletrólise (88 e 43%, respectivamente).

Figura 5 - Avaliação do processo de PE aplicado na degradação de CIP e COT. Condições iniciais fixas: taxa de injeção de O_2 de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, concentração de $100 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$ e pH inicial da solução de 3,0.



Na Figura 5a, verifica-se um comportamento semelhante na remoção de CIP para intensidades de corrente maior ou igual a 0,5 A. Entretanto, salienta-se que o aumento na intensidade de corrente ($>1,0 \text{ A}$) poderia acelerar eletricamente o desgaste dos eletrodos, liberando com isso mais elementos metálicos para a solução e resultando em uma maior geração de lodo durante o processo de PE, bem como um aumento na temperatura ($\sim 48 \text{ }^\circ\text{C}$) da solução.

Nas Figuras 3b, 4b e 5b verifica-se uma oscilação no pH durante as reações, podendo isto estar relacionado com a presença e transição de espécies de cloro ativo na solução, uma vez que conforme relatado por Csordás *et al.* (2001), Cl_2 e ácido hipocloroso ($HClO$) são normalmente encontrados em condições ácidas ($pH \sim 3$), e os íons de hipoclorito (ClO^-) prevalecem em meio alcalino ($pH > 7$). A redução no valor do pH da solução também pode estar associada à formação de ácidos orgânicos a partir da oxidação da CIP, uma vez que podem ocorrer reações simultâneas entre cloro ativo, elementos metálicos do eletrodo e a molécula de CIP (BAPTISTUCCI, 2012).

Dentro disso, salienta-se a alta eficiência do processo de PE na remoção de CIP quando utilizada as variáveis do processo: taxa de injeção de O_2 de $1,6 \text{ L min}^{-1}$, intensidade de

corrente de 0,5 A; concentração de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH inicial da solução de 3,0, alcançando assim uma remoção de 88 e 43%, para a CIP e COT, respectivamente.

3.3 Teste de toxicidade

Após a definição das melhores condições do processo de PE na degradação de CIP (intensidade de corrente de 0,5 A; concentração de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH inicial da solução de 3,0) foram realizados testes de toxicidade nas amostras de CIP diluídas, não tratadas e tratadas utilizando como bioindicador a *L. Sativa*. Os valores de germinação absoluta (GA), índice de germinação (IG) e concentração letal mediana estimada (CL₅₀) estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 – Teste de toxicidade com *L. Sativa*, utilizando amostras diluídas (1, 3, 10, 30 e 100%) de soluções de CIP tratadas e não tratadas.

Tempo (min)	CIP diluída, tratada e não tratada (%)										CL ₅₀ (%)	Intervalo de Confiança de 95%
	1		3		10		30		100			
	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG	GA	IG		
0	92	83	95	70	92	76	90	72	86	32	N/A	N/A
5	97	73	100	92	100	78	97	70	92	44	N/A	N/A
15	100	99	100	99	95	94	65	62	85	29	N/A	N/A
30	73	50	95	89	97	93	90	61	74	43	N/A	N/A
45	100	98	100	95	100	92	80	40	0	0	43	35-53
60	100	89	100	80	95	47	80	44	0	0	41	32-52
90	100	100	100	85	95	85	75	50	0	0	39	30-50

Todas as amostras tratadas até 30 minutos de eletrólise apresentaram letalidade insignificante para as sementes de alface, como visto na Tabela 1. Após 30 minutos de processo, verifica-se um aumento na CL₅₀, podendo isto estar relacionado com a maior dissolução dos íons metálicos do eletrodo de Aço inoxidável 304 na solução em estudo. De acordo com Manual Técnico do Aço Inoxidável este material apresenta em sua composição química: (0,08%) de carbono, (2%) de Manganês, (1%) de Silício, (0,045%) de Fósforo, (0,03%) de Enxofre, (18 a 20%) de Cromo e (8 a 10,5%) de Níquel.

Segundo Di Salvatore *et al.* (2008), altas concentrações de Ni e Cu podem afetar a fisiologia da *L. sativa*. Da mesma forma, Seregin & Kozhevnikova (2006) relataram que as concentrações de Ni podem causar anormalidades cromossômicas acarretando na diminuição do crescimento de muitas plantas terrestres.

Por outro lado, o aumento no nível de toxicidade também pode estar relacionado à produção de compostos recalcitrantes e subprodutos intermediários provenientes da degradação da CIP. Seria, portanto, adequado interromper o processo de PE após um tempo de eletrólise de 30 minutos interrompendo assim o aumento nos níveis de toxicidade da solução.

4. CONCLUSÃO

Após testar as variáveis operacionais do processo de PE, verificou-se uma alta eficiência na degradação de CIP em solução quando aplicada uma taxa de injeção de O₂ de 1,6 L min⁻¹, concentração de 100 mg H₂O₂ L⁻¹, intensidade de corrente de 0,5 A e pH inicial da solução de 3,0, alcançando uma remoção de CIP e COT de 88 e 43%, respectivamente, em 30 minutos de eletrólise.

Concluiu-se através de testes de toxicidade que para se obter um desempenho eficiente do processo de PE e evitar uma maior toxicidade através de uma maior dissolução dos eletrodos na solução deve-se conduzir o processo até 30 minutos.

Portanto, o processo de PE se demonstrou eficiente para a descontaminação de águas residuárias, possibilitando, uma maior investigação das variáveis do processo para sua posteriormente aplicação em escala real, como proposta de pós-tratamento (terciário) de águas de abastecimento, residuárias, dentre outras, minimizando com isso os impactos ambientais associados ao descarte inadequado de compostos farmacêuticos.

REFERÊNCIAS E CITAÇÕES

ATMACA, E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p.109-114, 2009.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio**, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BRILLAS, E.; BANOS, M.A.; SKOUMAL, M.; CABOT, P.L.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M. Degradation of the herbicide 2, 4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, v. 68, p.199-209, 2007.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical reviews**, v. 109, p.6570-6631, 2009.

CHEN, G. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. **SPEaration and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CSORDÁS, V.; BUBNIS, B.; FÁBIÁN, I.; GORDON, G. Kinetics and mechanism of catalytic decomposition and oxidation of chlorine dioxide by the hypochlorite ion. **Inorganic chemistry**, v. 40, p.1833-1836, 2001.

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, p.499-506, 2015.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

GIRARDI, C.; GREVE, J.; LAMSHÖFT, M.; FETZER, I.; MILTNER, A.; SCHÄFFER, A.; KÄSTNER, M. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. **Journal of hazardous materials**, v. 198, p.22-30, 2011.

GLASSMEYER, S.T.; HINCHEY, E.K.; BOEHME, S.E.; DAUGHTON, C.G.; RUHOY, I.S.; CONERLY, O.; DANIELS, R.L.; LAUER, L.; MCCARTHY, M.; NETTESHEIM, T.G.; SYKES, K. Disposal practices for unwanted residential medications in the United States. **Environment international**, v. 35, p.566-572, 2009.

GUSTIN, J.L. Safety of chlorine production and chlorination processes. **Chemical Health and Safety**, v. 12, p.5-16, 2005.

GUTIÉRREZ, C.; HANSEN, H.K.; NUÑEZ, P.; JENSEN, P.E.; OTTOSEN, L.M. Electrochemical peroxidation as a tool to remove arsenic and copper from smelter wastewater. **Journal of applied electrochemistry**, v. 40, p.1031-1038, 2010.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 11, p.714-719, 1977.

Manual Técnico de Aço Inoxidável. Disponível em <<http://kloeknermetals.com.br/pdf/3.pdf>>. Acesso em 17/08/2018.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of hazardous materials**, v. 84, p.29-41, 2001.

NIDHEESH, P.V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, v. 299, p.1-15, 2012.

NOGUEIRA, R.; F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

PATUSSI, C.; BÜNDCHEN, M. Avaliação in situ da genotoxicidade de triazinas utilizando o bioensaio Trad-SHM de *Tradescantia* clone 4430. **Ciênc. saúde coletiva**, v. 18, n. 4, p. 1173-1178, 2013.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, 72, p.3-27, 2015.

SALVATORE, M.; CARAFA, A.M.; CARRATÙ, G. Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: a comparison of two growth substrates. **Chemosphere**, v. 73, p.1461-1464, 2008.

SEREGIN, I.V.; KOZHEVNIKOVA, A.D. Physiological role of nickel and its toxic effects on higher plants. **Russian Journal of Plant Physiology**, v. 53, p.257-277, 2006.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

SOBRERO, M.C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas, **IDRC/IMTA**, v. 4, p. 71–79, 2004.

TAVARES, W. **Quinolonas** In: Manual de antibióticos e Quimioterápicos Antiinfecciosos. 2ª Ed., São Paulo: Atheneu, 1996.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375