



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS CERRO LARGO**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**JÚNIOR STAUDT**

**DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO PROCESSO OXIDATIVO**  
**AVANÇADO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

**CERRO LARGO - RS**  
**2016**

**JÚNIOR STAUDT**

**DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO PROCESSO OXIDATIVO  
AVANÇADO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

**CERRO LARGO - RS**

**2016**

## FICHA CATALOGRÁFICA

### DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Staudt, Júnior

Degradação da Ciprofloxacina pelo Processo Oxidativo Avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Júnior Staudt. -- 2016.

38 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia ambiental e Sanitária , Cerro Largo, RS, 2016.

1. Fármacos. 2. Ciprofloxacina. 3. Processo Oxidativo Avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 4. Contaminantes Emergentes. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**JÚNIOR STAUDT**  
**DEGRADAÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO PROCESSO OXIDATIVO**  
**AVANÇADO UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Trabalho de conclusão do curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

14 / 12 / 2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Msc. Ewerthon Cezar Schiavo Bernardi



Msc. Mateus Gustavo Sausen – UNIOESTE/Toledo-PR

## 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração inicial de CIP na solução. Para todos os experimentos foram monitorados degradação da CIP, consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o pH da solução, durante tempos de irradiação de até 600 minutos. Resultados satisfatórios foram observados sob condições de irradiação UV-C ( $\lambda$  254 nm), com pH inicial de 3 e 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, obtendo 100% de degradação ( $C_0 = 5$  mg CIP L<sup>-1</sup>), em 120 minutos. Portanto, o POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

## ABSTRACT

The consumption of pharmaceuticals increases year after year and the conventional treatment processes are not being totally efficient on their removal or degradation. This makes the disposal of these contaminants become a serious environmental problem. The purpose of the present work was to evaluate the degradation of the antibiotic Ciprofloxacin (CIP) by the advanced oxidative process POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The reactions were carried out under lab-scale conditions. The used arrangement contained one becker of borosilicate, one magnetic stirrer and lamps. This arrangement was exposed to different radiation sources, such as UV-A, UV-C, UV-vis and solar. In order to determine the better experimental conditions, were tested several different initial pH values of the solution as well as different concentrations of the oxidant hydrogen peroxide and of the contaminant itself. The concentration of CIP, the consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the pH of the solution were monitored, during irradiation times of up to 600 minutes. Satisfactory results were achieved using UV-C ( $\lambda$  254 nm) radiation, with initial pH 3 and e 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, obtaining 100% of degradation (Co = 5 mg CIP L<sup>-1</sup>) after 120 minutes. Therefore, POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> may be considered an alternative system for the degradation of CIP, minimizing the impacts caused by the inappropriate disposal of these contaminants in water bodies.

Keywords: Advanced Oxidation. Drugs. Emerging contaminants. Water bodies.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Consumo de fármacos em Portugal de 2001 a 2008. ....	10
Figura 2.2. Possíveis vias de acesso de compostos dos fármacos no meio ambiente. ....	10
Figura 2.3. Estrutura molecular da Ciprofloxacina. ....	12
Figura 2.4. Fração de cada espécie da CIP em função do pH da solução. ....	13
Figura 3.1. Módulo do sistema de irradiação UV- <i>vis</i> . ....	19
Figura 3.2. Módulo do sistema de irradiação UV-A e UV-C. ....	20
Figura 4.1. Influência do pH inicial da solução em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da [CIP mg L <sup>-1</sup> ]; (b) Residual de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup> ] e (c) pH da solução de CIP. ....	23
Figura 4. 2. Influência do pH inicial da solução e da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , em função do tempo de irradiação. (a) e (d) Degradação da [CIP mg L <sup>-1</sup> ]; (b) e (e) Residual de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup> ] e (c) e (f) pH da solução de CIP. ....	25
Figura 4. 3. Influência das concentrações iniciais de CIP e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , em função do tempo de irradiação. (a) e (d) Degradação da [CIP mg L <sup>-1</sup> ]; (b) e (e) Residual de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup> ] e (c) e (f) pH da solução de CIP. ....	27
Figura 4. 4. Influência do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e da irradiação UV- <i>vis</i> , em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da [CIP mg L <sup>-1</sup> ]; (b) Residual de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup> ] e (c) pH da solução de CIP. ....	29
Figura 4. 5. Influência do comprimento de onda e da intensidade, em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da [CIP mg L <sup>-1</sup> ]; (b) Residual de [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mg L <sup>-1</sup> ] e (c) pH da solução de CIP. ....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Prejuízos causados por Contaminantes Emergentes na fauna aquática.....	9
Tabela 2.2. Fármacos encontrados no ambiente em diversos lugares do mundo.....	11
Tabela 2.3. CIP encontrada em vários ambientes.....	13
Tabela 2.4. Aplicações de técnicas e/ou processos na degradação e/ou remoção de CIP.....	14
Tabela 2.5. Aplicações recentes de POA-UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação de antibióticos.....	16
Tabela 3.1. Determinações analíticas. ....	21
Tabela 4.1. Caracterização da solução de Ciprofloxacina 25 mg L <sup>-1</sup> .....	22



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>6</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>8</b>
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES .....	8
2.2 FÁRMACOS .....	9
<b>2.2.1 Ciprofloxacina.....</b>	<b>12</b>
2.3 LEGISLAÇÃO .....	14
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - (POAs) .....	15
<b>2.4.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> .....</b>	<b>16</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>18</b>
3.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CIP E REAGENTES .....	18
3.2 REATORES DO POA – UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	19
<b>3.2.1 Módulo de irradiação UV-vis (400 a 750 nm) .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.2 Módulos de irradiação UV-A (365 nm) e UV-C (254 nm) .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.3 Módulo de irradiação solar.....</b>	<b>20</b>
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	20
3.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	21
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>22</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIP.....	22
4.2 INFLUÊNCIA DO PH INICIAL DA SOLUÇÃO.....	22
4.3 INFLUÊNCIA DO PH INICIAL DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	24
4.4 INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE CIP E H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	26
4.5 INFLUÊNCIA DO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> E DA IRRADIAÇÃO UV-VIS .....	28
4.6 INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO (COMPRIMENTO DE ONDA E INTENSIDADE).....	30
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>32</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>33</b>

## 1 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. Quando teve início a preocupação com o tratamento e a destinação final de resíduos, os aterros sanitários foram apontados como as soluções mais viáveis (CONDE et al., 2014). Contudo, caso os aterros não estejam perfeitamente impermeabilizados, pode ocorrer a contaminação do solo e das águas subterrâneas por resíduos como fármacos, metais pesados e agrotóxicos.

Soma-se a isso o fato de que resíduos como fármacos não são totalmente removidos nos processos convencionais de tratamento. 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 não são biodegradáveis ou acabam sendo lançados diretamente no ambiente (ANDREOZZI et al., 2004). Os antibióticos, por exemplo, são persistentes e cumulativos. Isso significa que eles podem se acumular no solo após a sua deposição e posteriormente migrar para ambientes aquáticos através de processos como a lixiviação, alcançando, assim, os aquíferos (NUNES, 2010).

A presença de resíduos fármacos em ambientes aquáticos é evidenciada em vários estudos, comprovando que nem os processos naturais, tampouco as técnicas de tratamento de efluentes atualmente utilizadas, estão sendo totalmente eficientes na eliminação desse tipo de contaminante. Nesse cenário, a Ciprofloxacina (CIP), objeto de estudo do presente trabalho, tem grande relevância em função do seu grande consumo na medicina veterinária e também humana. (AMÉRICO et al., 2013).

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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, perfazendo em sua reação principal a formação do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), sendo este um forte agente oxidante, que ataca compostos recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade, transformando em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (BRILLAS et al., 2009).

Estudos avaliando a degradação de outros antibióticos através do POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> já foram publicados. Exemplos deles são Ofloxacina (LIN et al., 2016) e Norfloxacina (SANTOS et al., 2015). Ambos apresentaram boas eficiências na degradação dos contaminantes, o que, juntamente com a comprovada presença da CIP no ambiente, justifica o desenvolvimento da presente pesquisa.

No presente trabalho o objetivo geral foi avaliar a degradação da Ciprofloxacina pelo POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Inicialmente foram investigadas as melhores condições de pH inicial da solução e diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, avaliando a influência da concentração inicial de CIP sujeita a degradação (razão CIP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com constante monitoramento do comportamento do pH da solução.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica é abordada a problemática causada por contaminantes emergentes como a CIP, assim como as técnicas utilizadas na sua degradação, dando ênfase para o POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

Contaminantes emergentes (CEs) podem ser compostos químicos de origem sintética ou oriundos de uma fonte natural. Devido à limitação de informações sobre a sua interação com o ambiente receptor e os impactos toxicológicos que podem causar, não se tem a dimensão exata do risco que estes representam à saúde pública. Exemplos de CEs são: pesticidas, fármacos, nanomateriais, determinados efluentes e produtos de higiene pessoal (NAIDU et al., 2016).

Para se ter uma ideia mais clara do que são os contaminantes emergentes pode-se citar os contaminantes chamados tradicionais. Esses, ao contrário dos CEs, contam com ampla gama de estudos em relação aos seus mecanismos de interação com o ambiente e os riscos associados ao seu consumo. Alguns deles são: metais pesados, hidrocarbonetos de petróleo e hidrocarbonetos poliaromáticos. De acordo com Naidu et al., (2016), a falta de conhecimento e de investimento em estudos sobre o tratamento dos contaminantes emergentes torna difícil inclusive a criação de políticas e legislações que possam definir melhor o manejo dos mesmos no ambiente. Dessa forma, novos estudos e novas técnicas de tratamento desses efluentes são essenciais.

Segundo Naidu e Wong (2013), existem diversas lacunas de conhecimento no que diz respeito aos contaminantes emergentes, tais como:

- (i) Falta de métodos analíticos precisos para identificar os CEs;
- (ii) Falta de conhecimento sobre o destino, a toxicidade e o comportamento deles no ambiente;
- (iii) Ausência de limites máximos de concentração de CEs no ambiente sem prejuízos à saúde humana;
- (iv) Falta de conhecimento sobre impactos desses contaminantes a longo prazo.

Na Tabela 2.1, são ressaltados os principais impactos conhecidos causados pelos CEs na fauna aquática.

Tabela 2.1. Prejuízos causados por Contaminantes Emergentes na fauna aquática.

Impactos	Estudo
Danos hormonais em peixes e outros seres aquáticos	Daughton e Ternes (1999)
Comprometem o desenvolvimento e fisiologia de insetos	Floate et al., (2005)
Afetam a bioquímica de peixes	Lavelle et al., (2004)
Podem pôr em risco o desenvolvimento de invertebrados	Pascoe et al., (2003)

Fonte: Elaborado pelo autor.

No Brasil, segundo estudo de Machado et al., (2016), contaminantes emergentes estão presentes em quantidades consideráveis em diversas capitais do país. Grande parte foi encontrada em águas que já haviam passado por sistemas de tratamento, o que demonstra a pouca eficiência dos sistemas de tratamento atualmente empregados para esses compostos. De acordo com Poynton e Vulpe (2009), as principais fontes de contaminação são excreção, descarte inadequado e uso veterinário.

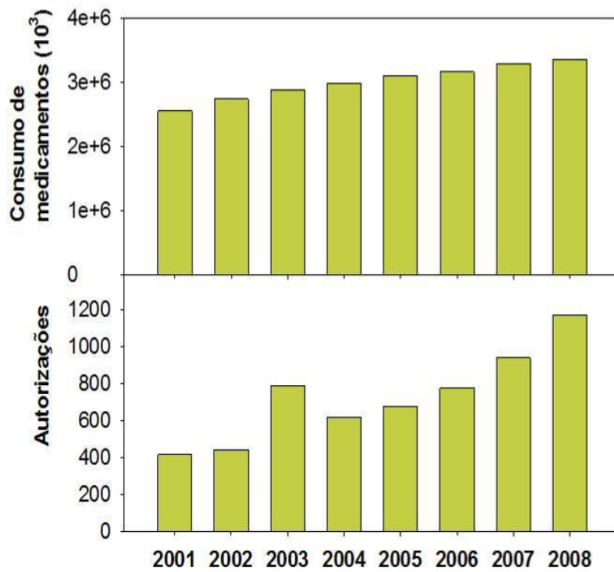
Em seres humanos, os possíveis efeitos incluem a incidência crescente de cânceres como câncer de mama e de próstata, infertilidade e endometriose (GAVRILESCU et al., 2015; MACHADO et al., 2016). Dessa forma, estudos com tais contaminantes vêm se tornando cada vez mais comuns e tendo sua importância cada vez mais reconhecida.

## 2.2 FÁRMACOS

Compostos farmacológicos são produzidos na escala de toneladas por ano e aplicados tanto na medicina humana como também na medicina veterinária. A produção exata não é comumente divulgada na literatura, porém em uma revisão realizada por Giger (2002) foram registradas 100.000 substâncias químicas diferentes na União Europeia, das quais 30.000 são produtos comercializados em quantidades maiores que 1 tonelada. Entre eles estão os compostos farmacêuticos usados para consumo humano como analgésicos, anti-inflamatórios, preservativos, antibióticos,  $\beta$ -bloqueadores e reguladores de lipídios (FENT et al., 2006).

Na Figura 2.1 é apresentado o aumento do consumo de compostos farmacológicos bem como os pedidos de autorização de entrada no mercado de novos medicamentos em Portugal na década passada. Essa tendência de crescimento de consumo e produção de compostos farmacológicos é também obedecida em várias outras partes do mundo (NUNES, 2010).

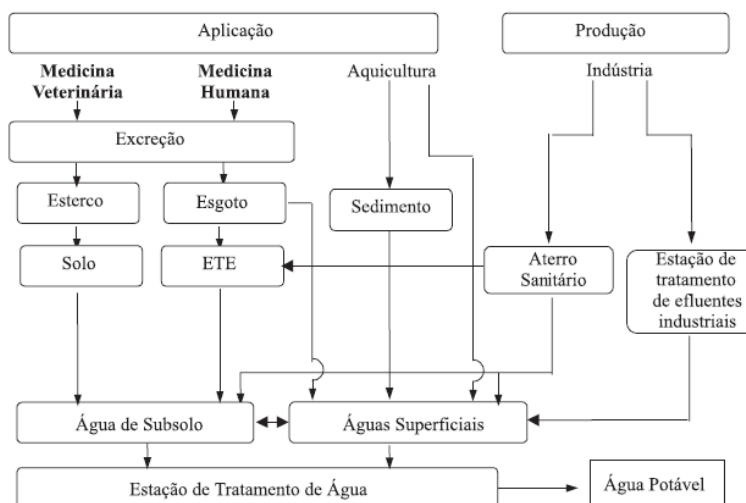
Figura 2.1. Consumo e entrada no mercado de fármacos em Portugal de 2001 a 2008.



Fonte: Nunes (2010).

A via preferencial de entrada dos fármacos no ambiente se dá por meio de águas residuárias, porém muitos estudos já constataram a presença dos mesmos também em solos, uma vez que a excreção é uma fonte comum de contaminação por fármacos (NUNES, 2010; POYNTON E VULPE, 2009). Na Figura 2.2, podem ser observadas as possíveis rotas de entrada dos compostos farmacêuticos no ambiente.

Figura 2.2. Possíveis vias de acesso de compostos dos fármacos no meio ambiente.



Fonte: Bila e Dezotti (2003).

Segundo Américo et al., (2013), os fármacos são considerados contaminantes ambientais devido ao fato de que suas moléculas são biologicamente ativas. Além disso, a

grande maioria deles possui características lipofílicas e, frequentemente, apresentam baixa biodegradabilidade. Esse tipo de resíduos possui alguns componentes resistentes, de difícil decomposição, que podem contaminar o solo e a água, de acordo com as vias de acesso apresentadas na Figura 2.2.

Isso significa que os fármacos podem causar impactos ambientais mesmo após terem sido consumidos. Alguns componentes são excretados pelas fezes e pela urina, contudo entre 50% e 90% de uma dosagem é excretada sem sofrer alterações. Os antibióticos, como a Ciprofloxacina, são especialmente problemáticos por serem persistentes no ambiente e por serem consumidos em grande escala (AMÉRICO et al., 2013; UEDA et al., 2009).

O que agrava o fato de muitos compostos farmacêuticos serem absolutamente persistentes no ambiente é que eles são provenientes dos efluentes industriais, hospitalares e domésticos, e acabam tendo como destino as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's). As ETE's não possuem técnicas totalmente eficientes na remoção desses resíduos, contando como principais mecanismos de remoção de fármacos a degradação biológica e a adsorção (JOSS et al., 2005). Além disso, grande parte é descartada diretamente no ambiente sem nenhum tipo de tratamento, por meio das excreções de seres humanos e animais (GEBHART e SCHROEDER, 2007; SOUZA, 2016; TERNES, 1998). Na Tabela 2.2, estão apresentados alguns fármacos encontrados em diversos lugares no mundo.

Tabela 2.2. Fármacos encontrados no ambiente em diversos lugares do mundo.

Fármacos	Local	Estudo
Sulfapiridina	Rios na Espanha	Garcia-Galán et al. (2016)
	Rios no Japão	Managaki et al. (2007)
Diversos estrogênios	ETE's na Alemanha, Brasil e Canadá	Ternes et al. (1999)
Amoxicilina	Esgoto bruto na Itália	Castiglioni et al. (2006)
Sulfametoxazol	Águas subterrâneas na Alemanha	Stackelberg et al. (2004)
Tetraciclina (TC)	Águas superficiais na Itália	Calamari et al. (2003)
	Águas superficiais nos EUA	Hamscher et al. (2002)

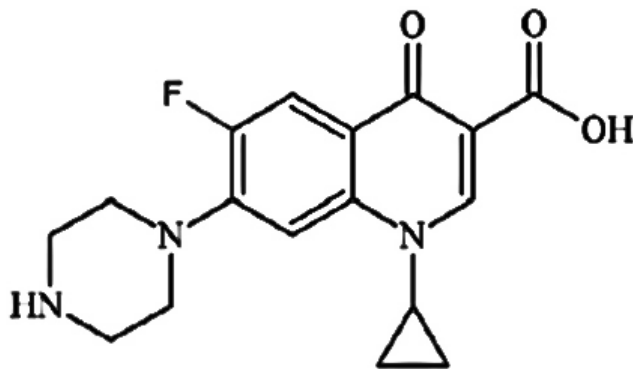
Fonte: Elaborado pelo autor

### 2.2.1 Ciprofloxacina

A Ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico do grupo das Fluoroquinolonas (FQs) utilizado em todo o mundo na medicina humana e na medicina veterinária. As FQs são antibióticos produzidos sinteticamente e configuram a primeira escolha para doenças infecciosas bacterianas gerais pelo fato de funcionarem contra um largo espectro de patogenicidade de bactérias gram-negativas e gram-positivas (MUNA, 2014).

A presença da CIP na medicina humana e veterinária é realmente relevante. Segundo estudo de Schwabe e Paffrath (2011), no ano de 2010 ela foi prescrita na ordem das 18,7 milhões de doses diárias definidas (DDD) na Alemanha. Além disso, o seu consumo apresenta uma tendência de crescimento, uma vez que comparando com 2009, esses números corresponderam a um aumento de 6,2%. A estrutura molecular da CIP pode ser observada na Figura 2.3

Figura 2.3. Estrutura molecular da Ciprofloxacina.

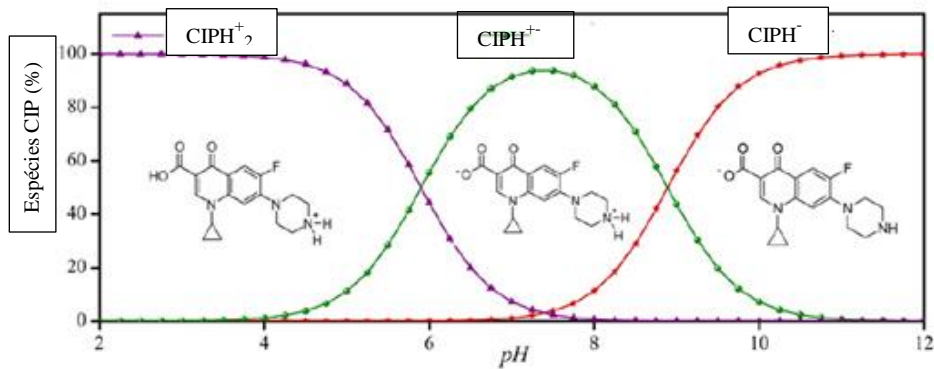


Fonte: Adaptado de Jalil et al., (2015).

A CIP possui uma especificidade interessante em relação ao seu comportamento em diferentes faixas de pH da solução. De acordo com Jalil et al., (2015), ela pode estar carregada de três formas diferentes, pois possui dois sítios protonados que determinam as suas constantes de dissociação ( $pK_a$ ). O primeiro sítio corresponde à molécula de ácido carboxílico com  $pK_{a1} = 5,90$ , e o segundo sítio corresponde a um grupo básico da amina terciária com  $pK_{a2} = 8,89$ , conforme apresentado na Figura 2.4.



Figura 2.4. Fração de cada espécie da CIP em função do pH da solução.



Fonte: Adaptado de Jalil et al., (2015).

Lindberg et al., (2006) avaliaram o comportamento das FQs durante processo de filtração por membranas seguido por lodo ativado. Nesse estudo, foi verificada a remoção de apenas 70% dos antibióticos Ciprofloxacina e Norfloxacin. Muna et al., (2014) afirmam que a CIP é apenas transferida de uma fase para outra, mas não é realmente degradada após tratamentos convencionais de águas residuárias. A presença de CIP no ambiente já foi comprovada por vários estudos, alguns destes, estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. CIP encontrada em vários ambientes.

Local	Estudos
Águas Superficiais	Golet et al. (2002); Batt et al. (2006)
Efluentes hospitalares	Hirsch et al. (1998)
Efluentes de ETE's	Andreozzi et al. (2003); Golet et al. (2001)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Devido aos efeitos tóxicos que provoca, a CIP demonstra ser um dos antibióticos mais prejudiciais ao meio ambiente (JOHNSON et al., 2015; SOUZA, 2016). Por essa razão, é imprescindível que ela não persista no ambiente e não também seja descartada sem tratamento prévio eficiente, razão pela qual a sua remoção tem sido objeto de estudo por diferentes técnicas, bem como os mecanismos de sua biodegradação e fatores que influenciam na sua interação com o ambiente. Na Tabela 2.4, estão apresentados processos e técnicas aplicados na degradação e/ou remoção de CIP.

Tabela 2.4. Aplicações de técnicas e/ou processos na degradação e/ou remoção de CIP.

<b>Técnicas e/ou processos</b>	<b>Pesquisadores</b>
Foto-Fenton	Muna et al., (2014); Perini et al., (2013).
Adsorção/Troca Iônica	Jalil et al., (2015); Jiang et al., (2013)
Biodegração de CIP em solo	Girardi et al., (2011); Zhang et al., (2012)
Fotodegradação	El-Kemary et al., (2010); Gad-Allah et al., (2011); Sturini et al., (2012)
Influência do pH na comportamento da CIP	Jalil et al., (2015); Vasudevan et al., (2009)
Irradiação com Energia Eletrônica Ionizante	Cho et al., (2014)
Ozonização	Witte et al., (2010)
Sonólise	Bel et al., (2011)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Portanto, a investigação de processos de tratamento eficientes e que apresentem degradação total destes compostos é relevante.

### 2.3 LEGISLAÇÃO

Segundo a ABNT NBR 10004 de 2004, que classifica os resíduos sólidos, os fármacos são caracterizados como Resíduos Classe I (Perigosos). Apresentam risco à saúde pública ou ao ambiente, caracterizando-se por terem uma ou mais das seguintes propriedades: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Não existe no Brasil uma legislação específica para compostos farmacêuticos, mesmo com toda a relevância que os mesmos apresentam no cenário de contaminação dos solos e das águas.

O que existe, são legislações responsáveis pelos resíduos hospitalares, porém também não são específicas em relação ao descarte de antibióticos e sua presença no meio ambiente. Essas leis apenas definem que os resíduos hospitalares devem obedecer a padrões definidos pelos órgãos ambientais ou gestores públicos para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo d'água receptor (ANVISA, 2004; CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

Os compostos farmacêuticos são classificados como poluentes emergentes, e seus efeitos no meio ainda são pouco conhecidos e estudados. Provavelmente seja esse o motivo pelo qual esse tipo de poluente não se inclua em programas de monitoramento dos órgãos

ambientais tampouco existam legislações específicas para o seu controle. Portanto, pelos perigos que a negligência no tratamento dos resíduos farmacêuticos apresenta, percebe-se que existem grandes lacunas na legislação ambiental, a qual deveria no mínimo estabelecer limites máximos de concentração de fármacos para o seu lançamento sem tratamentos ambientalmente eficientes (RQI, 2013; SOUZA, 2016; ZHANG et al., 2009).

#### 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS - (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) ocorrem em condições de temperatura e pressão próximas às ambientes e envolvem a geração de um poderoso agente oxidante em solução tal como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), em quantidade suficiente para promover a purificação de um efluente líquido, transformando os compostos degradados em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (BRILLAS et al., 2009).

De acordo com BRILLAS et al., (2009), a aplicação desse tipo de processo é indicada em três diferentes situações:

- (i) Quando processos convencionais são insuficientes ou ineficientes na degradação de compostos complexos de baixa biodegradabilidade;
- (ii) Quando a cinética do processo se torna muito lenta com processos convencionais;
- (iii) Quando há formação de compostos recalcitrantes ou refratários, ou seja, são formados compostos que apresentam toxicidade maior que a dos contaminantes iniciais.

Os POAs mais aplicados, devido à sua praticidade e eficiência, são  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  e processos foto-Fenton. Esses processos são largamente aplicados por apresentarem alta eficiência na mineralização de compostos recalcitrantes (BRILLAS et al., 2009).

Segundo Henze et al., (2002), o  $\cdot\text{OH}$  é considerado o radical livre mais importante na Química e na Biologia por causa da variedade de suas aplicações. Ele é capaz de destruir a maioria dos compostos orgânicos até sua total mineralização, isto é, a conversão  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos. Existem, de acordo com Brillas et al., (2009), três possibilidades em relação aos mecanismos de ação do radical  $\cdot\text{OH}$  em compostos orgânicos, tais como: a desidrogenação (abstração de um átomo de hidrogênio para a formação de água), a hidroxilação (adição eletrofílica à uma ligação não-saturada) e a transferência de elétrons (reação redox).

Existem diferentes maneiras de produzir o radical hidroxila em solução, sendo uma delas a partir da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional. O consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode estar atribuído à formação de radicais  $\cdot\text{OH}$  e hidroperoxila ( $\text{OH}\cdot_2$ ), onde a geração destes, depende das condições do meio, como, pH da solução e concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (BRILLAS et al., 2009).

#### 2.4.1 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$

Os POA-UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  também tem por princípio a formação do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). De acordo com BRILLAS et al., (2009), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é uma forma eficiente de geração desse radical por gerar gás oxigênio e água como subprodutos. A técnica é amplamente utilizada para lixiviados, limpeza de circuitos eletrônicos, desinfecção em aplicações médicas e industriais, e para tratamento de águas residuárias (BRILLAS et al., 2009).

Ao aplicar o POA-UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  é importante conhecer a relação entre concentração do contaminante e concentração do agente oxidante. Muitos estudos já foram realizados, mostrando que concentrações muito baixas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  levam à redução da taxa de reação enquanto concentrações muito altas geram competição por radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), formando o radical hidroperoxila ( $\text{HO}\cdot_2$ ). Este apresenta um menor potencial de redução prejudicando o processo de degradação (MALATO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2007).

O POA-UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  é atualmente muito discutido na comunidade científica, sendo que a degradação de fármacos ganha grande destaque na aplicação desses processos, conforme apresentado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Aplicações recentes de POA-UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de antibióticos.

Antibiótico	Autores
Ciprofloxacina	Ou et al. (2016)
Norfloxacina	Santos et al. (2015)
Ofloxacina	Lin et al. (2016)
Sulfapiridina	Gracia-Galán et al. (2016)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A aplicação individual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional não garante eficiência de oxidação suficiente para a degradação dos compostos de interesse, sendo o oxidante efetivo apenas na presença de catalisadores, tais como,  $\text{O}_3$ , irradiação UV ou a utilização de metais de transição

como íons de Ferro dissolvidos (BRILLAS et al., 2009). No presente trabalho o poder oxidante do  $H_2O_2$  foi maximizado com auxílio da irradiação UV-*vis*. Também foram testadas outras fontes de irradiação, tais como, UV-A, UV-C e solar.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, são apresentadas as etapas de preparo da solução de CIP e os procedimentos analíticos e experimentais do POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicados na degradação da CIP. Também foram detalhadas as especificidades dos fotoreatores utilizados. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Efluentes, Águas e Ecotoxicologia, da Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Cerro Largo/RS*.

Inicialmente, os experimentos do POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avaliaram a influência do pH inicial da solução e de diferentes concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Posteriormente foi verificada a influência da concentração inicial de CIP e a melhor fonte de irradiação para o POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 3.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CIP E REAGENTES

A água destilada foi produzida utilizando um sistema Millipore<sup>®</sup> (Nova Instruments, NI 2007). Em seguida, realizou-se a solubilização da CIP (BAYER AG, M.M. 331,34 g mol<sup>-1</sup>) em uma concentração inicial de 25 mg L<sup>-1</sup>. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético e armazenada a temperatura ambiente em uma bombona de polietileno (Newsul, NTF 50-C), com capacidade máxima de 50 litros. Fez-se uso do Cloridrato de Ciprofloxacina, portanto a massa referente ao mesmo foi descontada para o preparo da solução.

Utilizou-se o peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Merck Milipore, P.M. 34,01 g mol<sup>-1</sup>; ρ. 1,45 g cm<sup>-3</sup>. A quantidade necessária para atingir a concentração desejada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era calculada levando-se em conta peso molar do mesmo e volume de solução.

Para a determinação do residual da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, preparou-se um reagente conforme segue. Em um balão volumétrico (1L) foi adicionada uma pequena quantidade de água destilada e 0,36 mol de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Vetec, 96%, P.M: 98,08), o que representa 19,9 mL do ácido. Em seguida, procedeu-se a adição de 0,06 mols de metavanadato de amônia (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Merck Milipore, P.M. 116,98 g mol<sup>-1</sup>; ρ. 2,33 g cm<sup>-3</sup>), equivalente a 7,0188 g. Então, o balão foi completado com água destilada e manteve-se agitação constante por 48 horas ao abrigo da luz.

Para o ajuste do pH da solução foram utilizadas alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH - Alphatec, P.M. 40,0 g mol<sup>-1</sup>; ρ. 2,1 g cm<sup>-3</sup>) e ácido clorídrico (HCl – Alphatec, P.M. 36,40 g mol<sup>-1</sup>; ρ. 1,19 g cm<sup>-3</sup>).

### 3.2 REATORES DO POA – UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Para a realização dos experimentos, foi utilizado 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 [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Este arranjo foi submetido a diferentes fontes de irradiação (UV-A, UV-C, UV-*vis* e solar). A fim de determinar a intensidade de irradiação, foi acoplado ao reator POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200).

#### 3.2.1 Módulo de irradiação UV-*vis* (400 a 750 nm)

O módulo de irradiação 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<sup>-2</sup>. Na Figura 3.1, é apresentado o módulo utilizado no sistema de irradiação UV-*vis*.

Figura 3.1. Módulo do sistema de irradiação UV-*vis*.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.2 Módulos de irradiação UV-A (365 nm) e UV-C (254 nm)

O módulo utilizado para as fontes de irradiação UV-A e UV-C é um protótipo comercial (UV Biothec), conforme apresentado na Figura 3.2. No interior deste módulo foram acopladas duas lâmpadas, sendo uma que emite comprimento de onda em 365 nm (UV-A) e outra de 254 nm (UV-C), emitindo uma intensidade de irradiação de 1,4 e 0,3 W m<sup>-2</sup>, respectivamente.

Figura 3.2. Módulo do sistema de irradiação UV-A e UV-C.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.2.3 Módulo de irradiação solar

O reator do POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (descrito no item 3.2) foi submetido à radiação solar, sob condições de intensidade de irradiação variando de 30 a 40 W m<sup>-2</sup>. Tal variação ocorria pela presença de nuvens. O arranjo utilizado foi exatamente o mesmo, exceto o fato de que a fonte de radiação foi o próprio sol. O experimento foi realizado ao ar livre na parte externa do laboratório de águas da UFFS.

## 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais realizados nos módulos de irradiação UV-A, UV-C, UV-vis e solar, foram conduzidos de maneira igualitária. Inicialmente, foi adicionado no reator um volume de 500 mL de uma solução sintética contaminada com CIP. Antes e após o início das reações do POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada a leitura da absorbância da solução de CIP.



Posteriormente foi ajustado o pH da solução, seguido da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e exposição à fonte de irradiação. Em tempos de irradiação pré-estabelecidos foram retiradas alíquotas de 8 mL para realizar os procedimentos analíticos, descritos na Tabela 4.1.

### 3.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos da solução de CIP foram realizadas de acordo com a Tabela 3.1. A determinação da concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada em uma banda de intensidade com comprimento de onda máximo em 450 nm.

Tabela 3.1. Determinações analíticas.

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
pH	Potenciométrico	HH 3221	Apha, (2005)
Condutividade (μs cm <sup>-1</sup> )	Condutivimétrico	DM-32/Digimed	Apha, (2005)
CIP (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrométrico	TSE 201	Americo et al, (2008)
Residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Espectrométrico	TSE 201	Nogueira et al, (2005)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a determinação do comprimento de onda no qual ocorre a máxima absorção de luz pela CIP utilizou-se um espectrofotômetro UV-*vis* (Thermo Scientific, Evolution 201). Para que fosse praticada a leitura no espectrofotômetro, as amostras eram dispostas em cubetas de quartzo, com caminho óptico de 10 mm. As bandas de absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) da CIP se encontram entre os intervalos de 270 e 280 nm, dependendo da faixa de pH da solução (JALIL et al., 2015). Por isso, variava-se o comprimento de onda de 200 nm a 400 nm, para que pudesse também ser observada a formação de eventuais subprodutos nesse intervalo. Após isso foi construída uma reta de calibração a partir de diluições da solução de CIP, com pontos de concentração variando de 0,1 a 25 mg L<sup>-1</sup>. Essa reta foi feita para uma solução no pH bruto, que se encontrava em torno de 5,5. Desse fato decorrem alterações nas leituras de CIP em faixas de pH diferentes desta (JALIL et al., 2015).

Quando necessário, foi calculada a eficiência do processo, relacionando a concentração inicial e final do contaminante de acordo com a Equação (1).

$$E(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

onde  $E$  é a eficiência,  $C_0$  é a concentração inicial em mg L<sup>-1</sup> e  $C$  é a concentração final de CIP em mg L<sup>-1</sup>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa é abordada a caracterização inicial da CIP e avaliada a influência do pH inicial da solução, das concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e CIP e de diferentes fontes de irradiação.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIP

Foi realizada a caracterização físico-química e espectrométrica da solução de Ciprofloxacina, conforme apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Caracterização da solução de Ciprofloxacina 25 mg L<sup>-1</sup>.

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

Fonte: Elaborado pelo autor

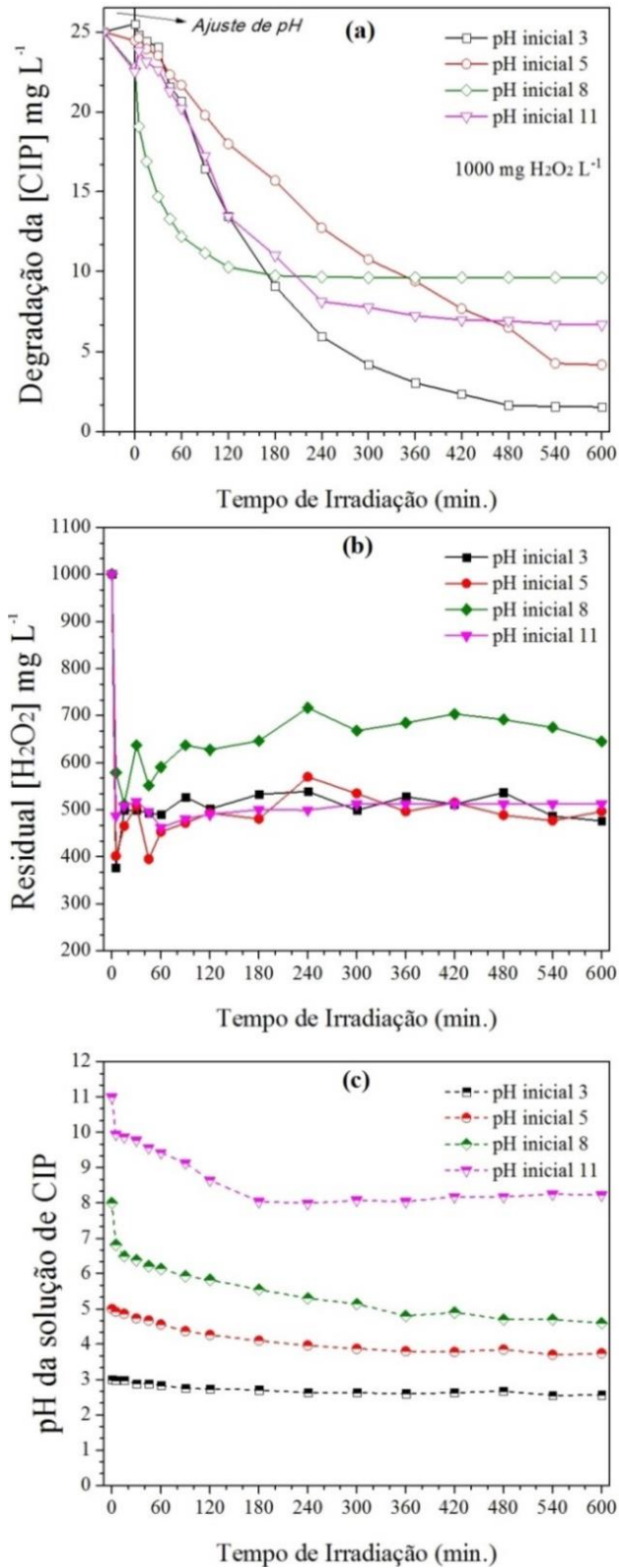
### 4.2 INFLUÊNCIA DO PH INICIAL DA SOLUÇÃO

Inicialmente, foi investigada a influência do pH inicial da solução, em condições de concentração inicial de 1000 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e 25 mg CIP L<sup>-1</sup>, 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH inicial da solução de 3, atingindo um residual 1,5 mg CIP L<sup>-1</sup> após 600 minutos de reação. Já em pH inicial de 8 e 11, as concentrações residuais da CIP permaneceram constantes após tempo de irradiação de 240 min, restando em solução 9,6 e 7,7 mg CIP L<sup>-1</sup>, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.1a.

Observa-se um comportamento semelhante do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em todas as faixas de pH investigadas, exceto para pH inicial 8, no qual também houve menor degradação de CIP. A variação do pH durante as reações foi pouco significativa para pH inicial 3, melhor condição observada (ver Figuras 4.1b e 4.1c).

Figura 4.1. Influência do pH inicial da solução em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da [CIP mg L<sup>-1</sup>]; (b) Residual de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mg L<sup>-1</sup>] e (c) pH da solução de CIP.



Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3 INFLUÊNCIA DO PH INICIAL DA SOLUÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A fim de comprovar a influência do pH na eficiência do processo foram investigadas também outras concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que variaram de 50 a 2000 mg L<sup>-1</sup>. Os experimentos foram realizados em pH inicial em 3, uma vez que este havia apresentado a melhor eficiência no teste anterior, e também em pH 8. Segundo Wachter (2014) a molécula da CIP apresenta suscetibilidade para ataques de  $\cdot\text{OH}$  em pHs alcalinos. Na figura 4.2 podem ser observados os resultados partindo de uma concentração de CIP de 25 mg L<sup>-1</sup>, em função do tempo de irradiação, com fonte de radiação UV-*vis*.

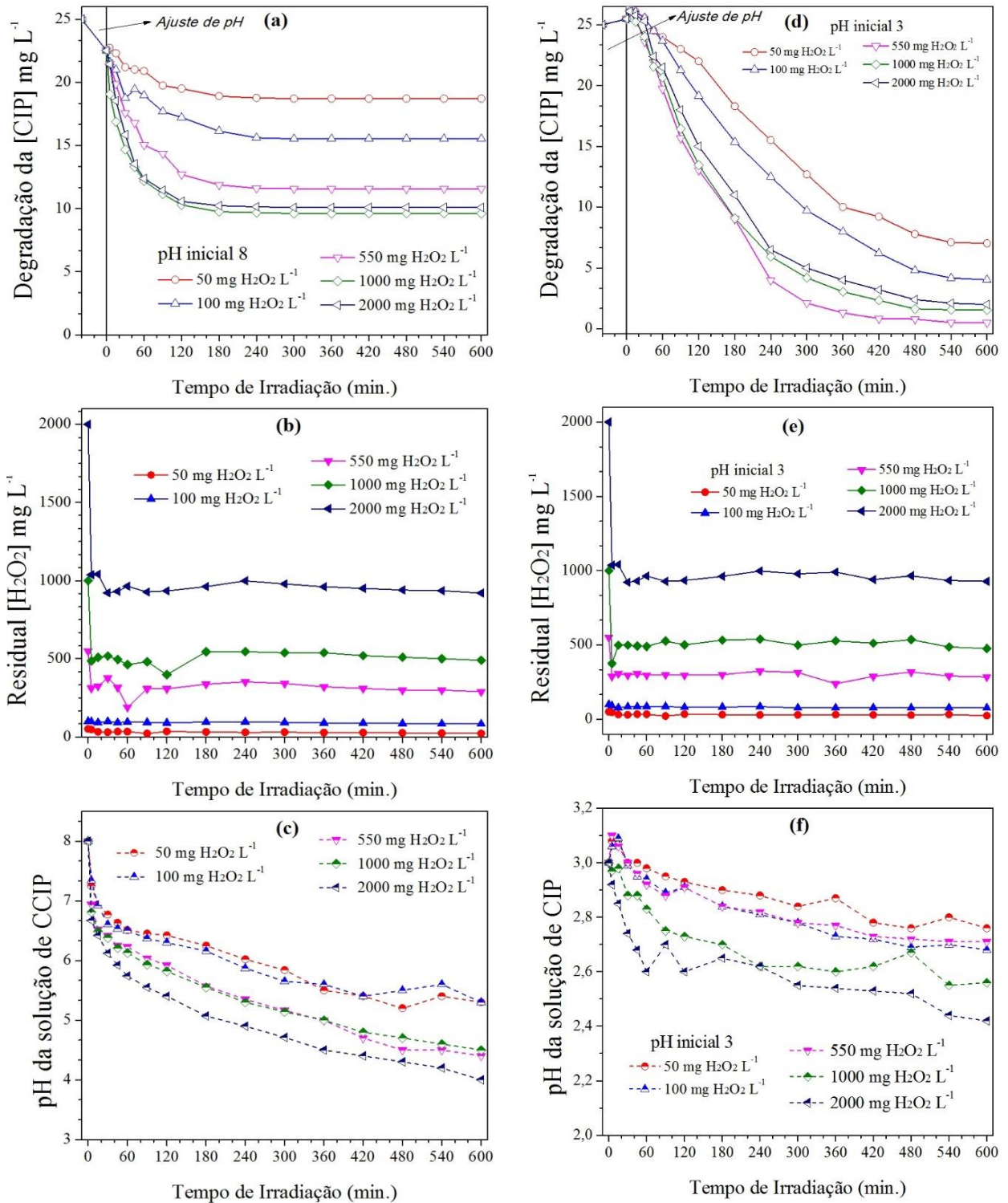
Observa-se uma maior eficiência de degradação da CIP pelo POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em condições de pH inicial da solução de 3 indo de encontro a resultados de estudos similares já publicados (LIN et al., 2016; SANTOS et al., 2015). Obteve-se uma concentração residual de 1,3 mg CIP L<sup>-1</sup> em concentração inicial de 550 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> em tempo de irradiação de 360 minutos (ver Fig. 4.2d). Em pH inicial da solução de 8, não foram observadas reduções satisfatórias de degradação da CIP, independente da condição inicial da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> investigada (ver Fig. 4.2a). Isso se deve ao fato de que em meio básico a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> forma o radical hidroperoxila OH<sub>2</sub> $\cdot$  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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi observado na reação para todas as concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> independente do pH inicial da solução. Para a concentração inicial de 550 mg L<sup>-1</sup> foi identificado um residual de aproximadamente 280 mg L<sup>-1</sup> em um tempo de irradiação inferior a 5 minutos (ver Fig. 4.2e). No entanto, é possível observar que a cinética de degradação da CIP continua ocorrendo, mesmo após a estabilização do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação. De acordo com Brillas et al., (2009), este fato pode estar associado à decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio ácido (pH~3), favorecendo a presença do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) 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<sup>+</sup> em solução, enquanto em pH 3 a variação é pouco significativa (ver Fig. 4.2c e 4.2f).

Figura 4. 2. Influência do pH inicial da solução e da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em função do tempo de irradiação. (a) e (d) Degradação da  $[\text{CIP mg L}^{-1}]$ ; (b) e (e) Residual de  $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ mg L}^{-1}]$  e (c) e (f) pH da solução de CIP.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.4 INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE CIP E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Com o intuito de avaliar a eficiência de concentrações iniciais menores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

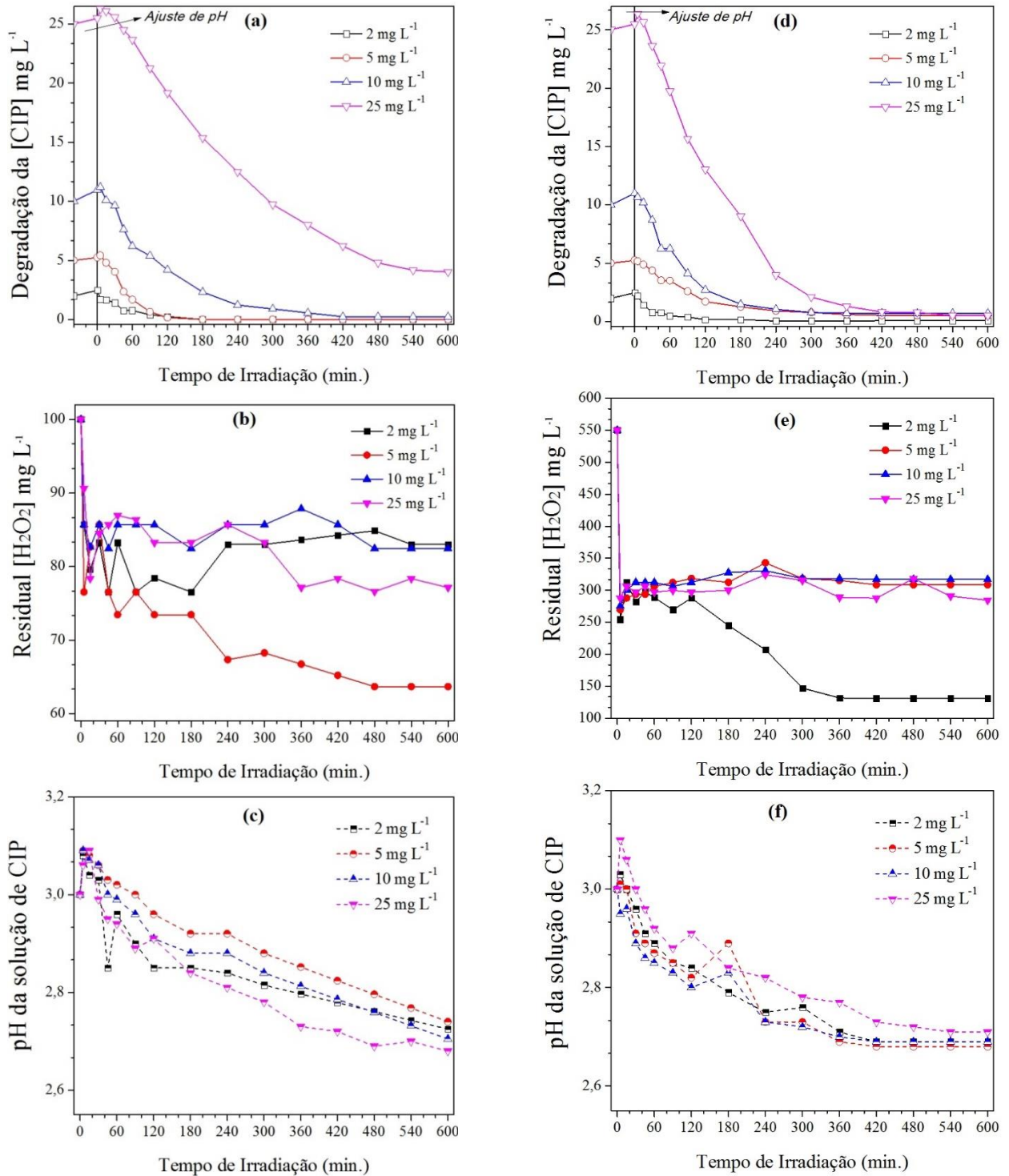
Nas figuras 4.3a e 4.3d podem ser observados os resultados para concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 100 e 550 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e diferentes concentrações iniciais de CIP. Percebe-se que na solução com concentração inicial de 5 mg CIP L<sup>-1</sup> e 550 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> 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 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> percebe-se que ocorreu o contrário, pois obteve-se melhor eficiência de degradação com a maior concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Partindo de 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 550 mg L<sup>-1</sup> foi alcançada a degradação de 97% do fármaco (ver Fig. 4.3a e 4.3d).

Sugere-se que quando houve um excesso de peróxido de hidrogênio, os radicais hidroxila (<sup>•</sup>OH) acabaram reagindo e formando o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Este, porém, apresenta um menor potencial de redução prejudicando o processo de degradação. Analogamente concentrações muito baixas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ver Fig. 4.3c e 4.3f).

Figura 4. 3. 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.



Fonte: Elaborado pelo autor

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



#### 4.5 INFLUÊNCIA DO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E DA IRRADIAÇÃO UV-VIS

A fim de avaliar o desempenho da técnica UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a influência da irradiação UV e do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados testes no módulo experimental UV-*vis* sem adição de oxidante e outros em local fechado e escuro (sem a presença de radiação UV-*vis*), com condição inicial de 25 mg CIP L<sup>-1</sup>. Foram usadas as melhores condições verificadas nos testes anteriores, isto é, pH 3 e concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg L<sup>-1</sup>.

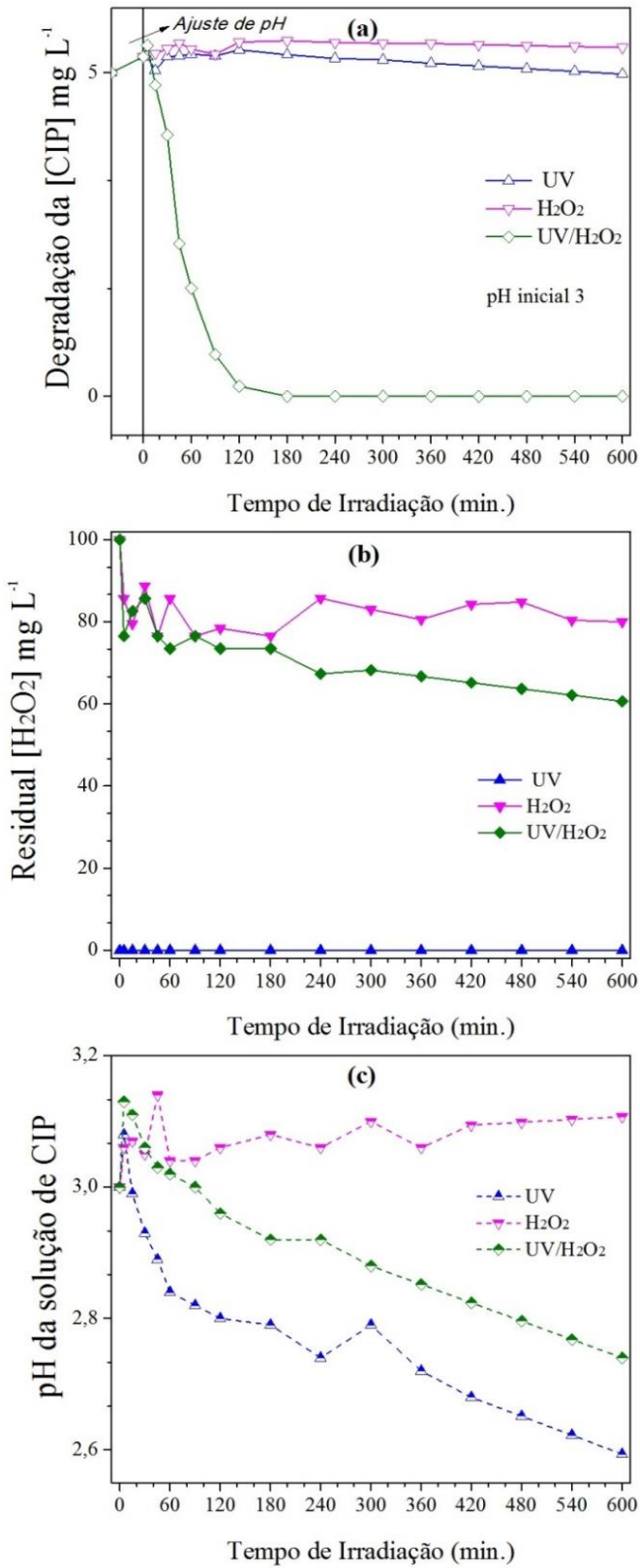
Na ausência de radiação e somente com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não houve degradação significativa da CIP em 600 minutos. Já na solução exposta à radiação, porém sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi observada degradação de 7% no mesmo período. A Figura 4.4a apresenta os resultados de UV (sem adição de oxidante) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sem a presença de radiação) em comparação com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A combinação de radiação e oxidante provou ser a mais eficiente. O resultado era esperado, pois de acordo com Brillas et al., (2009) o poder oxidante do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> deve ser maximizado para que haja eficiência, o que foi realizado utilizando o oxidante em combinação com radiação UV-*vis*. Resultados semelhantes também foram observados por Lin et al. (2016), comprovando que a maior eficiência é alcançada com a presença do oxidante e da irradiação no processo.

Pode ser observado na Figura 4.4b que na ausência de radiação há pouco consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Por consequência, o seu poder oxidativo não é estimulado, o que leva a uma baixa eficiência da reação. A variação do pH é pouco significativa em todos os casos, porém ocorre minimamente quando há degradação de CIP, em função das liberação de íons H<sup>+</sup> em solução (ver Fig. 4.4c).



Figura 4. 4. Influência do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e da irradiação UV-vis, em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da  $[\text{CIP mg L}^{-1}]$ ; (b) Residual de  $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ mg L}^{-1}]$  e (c) pH da solução de CIP.



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.6 INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO (COMPRIMENTO DE ONDA E INTENSIDADE)

Foram realizados experimentos com as melhores condições iniciais obtidas anteriormente (pH 3, 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> e 5 mg CIP L<sup>-1</sup>), 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 W m<sup>-2</sup>.
- (ii) Lâmpada UV-A (365 nm): 1,4 W m<sup>-2</sup>.
- (iii) Reator UV-*vis* (3 lâmpadas): 1,5 W m<sup>-2</sup>.
- (iv) Radiação solar média: 35 W m<sup>-2</sup>.

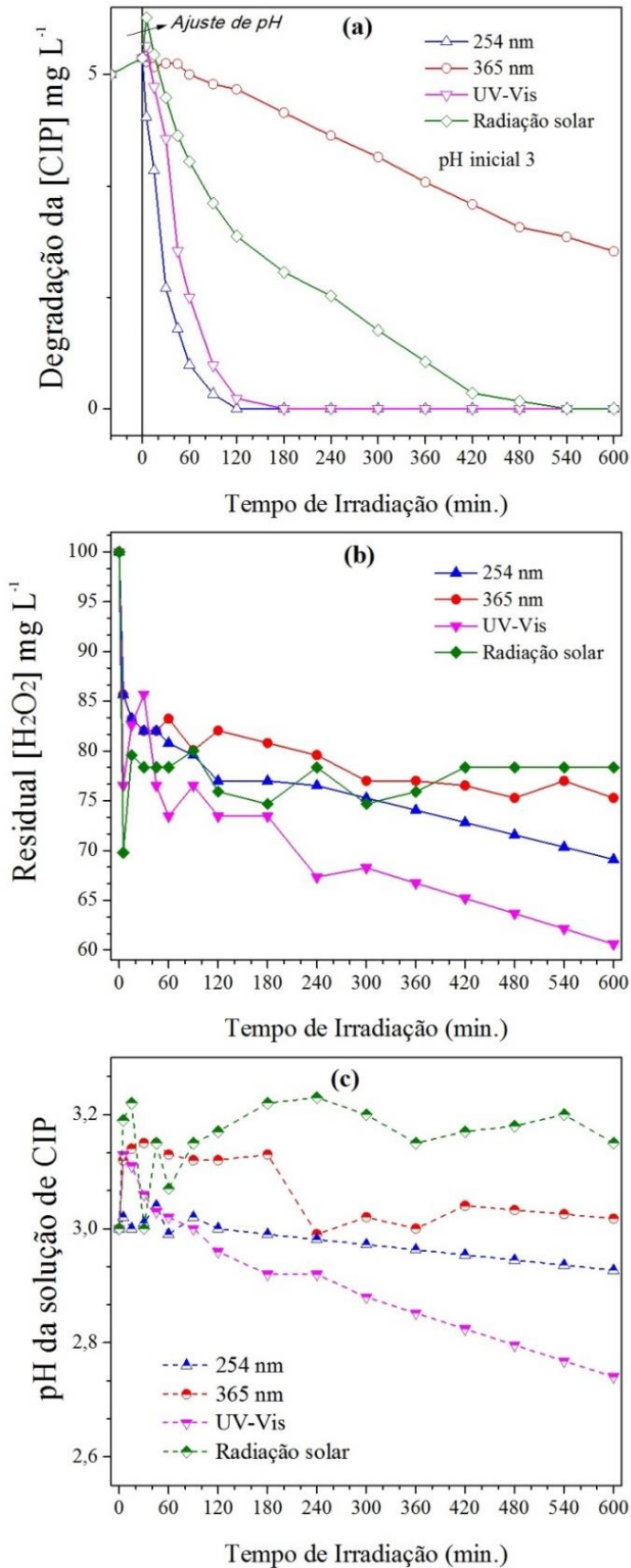
A radiação solar, que apresentou uma intensidade de radiação elevada em relação às demais formas de irradiação, alcançou uma degradação de 100% da CIP apenas em 540 minutos. É importante destacar, todavia, que a intensidade da radiação solar não se mantinha constante, alternando períodos onde eram medidos 15 W m<sup>-2</sup> e outros em que se mediu até 49 W m<sup>-2</sup>, 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<sup>-1</sup> nas condições ótimas de pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> encontradas nos testes preliminares, alcançando 100% de degradação após 180 minutos (Figura 4.5a).

Nos casos onde houve maior consumo de oxidante, também ocorreu acidificação constante da solução em função da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém não houve variação acentuada (Figuras 4.5b e 4.5c).

Figura 4. 5. Influência do comprimento de onda e da intensidade, em função do tempo de irradiação. (a) Degradação da [CIP mg L<sup>-1</sup>]; (b) Residual de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mg L<sup>-1</sup>] e (c) pH da solução de CIP.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Tendo em vista os resultados apresentados, pode-se afirmar que o POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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  $\cdot\text{OH}$ , a maior eficiência de reação ocorre em pH~3.

Foi observada a importância da relação entre concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 ( $\lambda$  254nm) apresentou uma maior eficiência em relação às demais fontes investigadas. Verificou-se, no entanto, que o rápido consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não indica necessariamente a degradação da CIP, pois pode haver degradação mesmo quando o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não estiver mais ocorrendo, devido à presença de  $\cdot\text{OH}$  em solução causada pela decomposição do oxidante nos primeiros minutos da reação.

Sugere-se para trabalhos posteriores a utilização de concentrações menores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que foi verificado que mesmo quando a degradação de 100% de CIP era alcançada havia um residual de aproximadamente 50% do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial na solução, podendo impossibilitar o seu descarte em corpos hídricos. Para minimizar a concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são sugeridos testes de ecotoxicidade com populações de bactérias.

Também pode ser realizado um planejamento experimental quando faixas de concentração de oxidante e contaminante com as quais será trabalhado forem minimamente conhecidas. Outro ponto que pode ser abordado na sequência da pesquisa é o preparo de soluções de CIP com águas de rio, com o propósito de avaliar o comportamento da mesma em contato com outros compostos orgânicos e possíveis adsorventes.

Portanto, o POA-UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 306, de 7 de Dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde, 2004.

AMÉRICO, J.; TORRES, N.; AMÉRICO G. ; CARVALHO S. Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. **SaBios: Rev. Saúde e Biologia**, v.8, n.2, p.59-72, mai./ago., 2013.

AMÉRICO, M. A.; MOSSIN, S. A. G.; NISHIYAMA, P. Perfil de fármacos por espectrofotometria no ultravioleta. **Rev. bras. anal. clin.**, v. 40, n. 4, p. 257-259, 2008.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDOREÄ, 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.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.

APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

BATT, L.A., BRUCE, B.I., AGA, S.D. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. **Environ. Pollut.**, v. 142, p. 295–302, 2006.

BEL, E.; JANSSEN, C.; DE SMET, S.; LANGENHOVE, H.V.; DEWULF, J. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 184-189, 2011.

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

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente . Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasil, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 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. Brasil, 2011.

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.

CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1241-1248, 2003.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCATO, E. Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 357-363, 2006.

CHO, J. Y.; CHUNG, B. Y.; LEE, K. B.; LEE, G. H.; HWANG, S. A. Decomposition reaction of the veterinary antibiotic ciprofloxacin using electron ionizing energy. **Chemosphere**, v. 117, p. 158-163, 2014.

CONDE, T. T.; STACHIW, R.; FERREIRA, E. Aterro sanitário como alternativa para a preservação ambiental. **Revista Brasileira de Ciências da Amazônia**, Porto Velho, v. 3, n. 1, p. 69-80, 2014.

DAUGHTON, C.C., TERNES, T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environ. Health Persp.**, v. 107, p. 907-938, 1999.

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 2327-2331, 2010.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2 p. 122-159, 2006.

FLOATE, K., WARDAUGH, K., BOXALL, A.B.A., SHERRATT, T. Fecal residues of veterinary parasiticides: non-target effects in the pasture environment. **Annu. Rev. Entomol.**, v. 50, p. 153-179, 2005.

GAD-ALLAH, T.A.; ALI, M.E.M.; BADAWEY, M.I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 751-755, 2011.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; ANFRUNS, A.; GONZALES-OLMOS, R.; RODRIGUEZ-MOZAC, S.; COMAS, J. Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Characterization of its transformation products and ecotoxicological Implications. **Chemosphere**, v. 147, p. 451-459, 2016.

GAVRILESCU, M., DEMNEROVA, K., AAMAND, J., AGATHOS, S., FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnol.**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.

GIGER, W. Produits chimiques : facteurs de risque pour l'environnement et la sante. **EAWAG news**, v. 53, n. 1, p. 3-5, 2002.

GIRARDI, C., GREVE, J., LAMSHOFT, M., FETZER, I., MILTNER, A., SCHAFFER, A., KASTNER, 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.

GOLET, E.M.; ALDER, A.C.; GIGER, W. Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland. **Environmental Science Technology**, v. 36, p. 3645-3651, 2002.

GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. **Analytical Chemistry**, v. 73 (15), p. 3632-3638, 2001.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H. F. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal Chromatography**, v. 1160, n. 1-2, p. 34-43, 2007.

HADDAD, T.; KUMMERER, K. Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap. **Chemosphere**, v.115, p.40-46, 2013.

HAMSCHE G., SCZESNY S., HÖPER H., NAU H. Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 74, p. 1509 – 1518, 2002.

HENZE, M.; HARREMOES, P.; LA COUR, J. J.; ARVIN, E. Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, ed. 3; **Springer-Verlag**: Berlin, Alemanha, 2002.

HIRSCH, R., TERNES, T.A., MEHLING, A., BALLWANZ, F., KRATZ, K.-L., HABERER, K. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 815, p. 213–223, 1998.

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.

JIANG, W., CHANGA, P., WANGA, Y., TSAIA, Y., JEANA, J., LI, Z., KRUKOWSKI, K. Removal of ciprofloxacin from water by birnessite. **Journal of Hazardous Materials**, n. 362– 369, 2013.

JOHNSON, A.C.; KELLER, V.; DUMONT, E.; SUMPTER, J.P. Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 747-755, 2015.

JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A.C.; GÖBEL, A.; MCARDELL, C.S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 39, p.3139-3152, 2005.

KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocáticas no tratamento de águas residuárias**.2015.p. 98. UFFS, Cerro Largo, 2015.

LAVELLE, N., AIT-AISSA, S., GOMEZ, E., CASELLAS, C., PORCHER, J.M. Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes. **Toxicology**, v. 196, p. 41-55, 2004.

LIN, C.C.; LIN, H.Y.; HSU, L.J. Degradation of ofloxacin using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in a large photoreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 57–61, 2016.

LINDBERG, R. H; OLOFSSON, U.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Behavior of Fluoroquinolones and Thrimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. **Environmental Science Technology**, v. 40, n. 3, p.1042-1048, 2006.

MACHADO, K.C; GRASSI, M.T.; VIDAL, C.; PESCARA, I.C.; JARDIM, W. F., FERNANDES, A.N.; SODRÉ, F.F.; ALMEIDA, F.V.; SANTANA, J.S.; CANELA, M.C. NUNES, C.R.O.;BICHINHO, K.M.; SEVERO, F.J.R. 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.

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.

MANAGAKI, S.; MURATA, A.; TAKADA, H.; BUI, C.T.; CHIEM, N.H. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong Delta. **Environmental Science Technology**, v. 41, p. 8004-8010, 2007.

MUNA, S., Y., OTURAN, N., EL KACEMI, K., EL KARBANE, M., ARAVINDAKUMAR, C. T., OTURAN, M. A. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products. **Chemosphere**, v. 117, p. 447–454, 2014.

NAIDU, R.; ESPANA, V.A.A; LIU; Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350-357, 2016.

NAIDU, R., WONG, M. Contaminants of emerging concern. **Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 1077-1078, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. **Quimica Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.



NOGUEIRA R.F.P; OLIVEIRA, M.C, PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NUNES, B. Fármacos no ambiente: implicações ecotoxicológicas. CAPTAR: **Ciência e Ambiente pra todos**, v. 2, n. 1, p. 9-20, 2010.

OU, H.-s.; YE, J.-s; MA, S.; WEI, C.-h.; GAO, N.-y.; HE, J.-z. Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 391–401, 2016.

PASCOE, D., KARNTANUT, W., MUELLER, C.T. Do pharmaceuticals affect freshwater invertebrates? A study with the cnidarian *Hydra vulgaris*. **Chemosphere**, v. 51, 521-528, 2003.

PERINI, J.A.L.; MOYA, M.P.; NOGUEIRA, R.F.P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 259, p. 53-58, 2013.

POYNTON, H.C., VULPE, C.D. Ecotoxicogenomics: emerging technologies for emerging contaminants. *J. Am. Water Resour. Assoc.*, v. 45, p. 83-95, 2009.

RQI, REVISTA QUÍMICA INDUSTRIAL. Contaminantes Emergentes. Disponível em: <[www.abq.org.br/rqi/dl.php?arquivo=2013/738/RQI-738](http://www.abq.org.br/rqi/dl.php?arquivo=2013/738/RQI-738)>. Acesso em 12 de julho de 2016.

SANTOS, L.V.S; MEIRELES, A.M.; LANGE, L.C. Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Management*, v. 154, p. 8-12, 2015.

SCHWABE, U.; PAFFRATH, D. **Arzneiverordnungs – Report 2011**. New York. Springer, 2011.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. - Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120 – 131, 2015.

SOUZA, A. R. C. Remoção do Fármaco cloridrato de Ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação. 2016, 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Toledo, 2016.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant. **Science Total Environmental**. v. 329, 99-113, 2004.

STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, FEDERICA.; PRETALI, L.; PROFUMO, A.; FASANI, E.; ALBINI, A.; MIGLIAVACCA, R.; NUCLEO, E. Photodegradation of

fluoroquinolones in surface water and antimicrobial activity of the photoproducts. **Water Research**, v. 46, p. 5575-5582, 2012.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

UEDA J.; TAVERNARO R.; VICTOR M. ; PAVAN W.; Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da Conscientização da população a respeito do problema. **Ciências do Ambiente On-Line**, v. 5, n. 1, p. 1-6, 2009.

VASUDEVAN, D.; BRULAND, G.L.; TORRANCE, B.S.; UPCHURCH, V.G.; MACKAY, A.A. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. **Geoderma**, v. 151, p. 68–76, 2009.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: lodos ativados. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 4, 1997.

ZHANG, C., GUO, X., LI, B., WANG, Y. Biodegradation of ciprofloxacin in soil. **Journal of Molecular Liquids**, v. 173 p. 184–186, 2012.

ZHANG, Z.; GROVER, D. P.; ZHOU, J. L. Monitoring Pharmaceuticals residues in sewage effluents. **Handbook of Water Purity and Quality**, p. 315–342, 2009.

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.

WITTE, B.; LANGENHOVE, H.V.; DEMEESTERE, K.; SAERENS, K.; WISPELAERE, P.; DEWULF, J. Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of Ph and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemosphere**, v. 78, p. 1142-1147, 2010.