



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

FRANCINE BUENO

DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO
PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CERRO LARGO- RS

2016

FRANCINE BUENO

**DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO
PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Trabalho de conclusão do curso de graduação
apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul,
como requisito para obtenção do título de Engenheiro
Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO - RS

2016

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Bueno, Francine

Descontaminação de uma solução de Ciprofloxacina pelo processo de Peroxidação Eletroquímica/ Francine Bueno.

-- 2016.

51 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

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

1. Ciprofloxacina. 2. Impactos Ambientais. 3. Peroxidação Eletroquímica. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

FRANCINE BUENO

**DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO
PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Trabalho de conclusão do curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental 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:
29/11/2016

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS/Cerro Largo-RS



Msc. Mateus Gustavo Sausen – UNIOESTE/Toledo-PR

À minha amada família, meu pai Sergio Domingues Bueno, mãe Idair Teresinha Bueno, por acreditar, incentivar e me apoiar em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir continuar evoluindo e estar presente em todos os momentos dessa caminhada.

Aos meus pais Sergio Domingues Bueno e Idair Teresinha Bueno por todo amor, incentivo e esforço dedicado à minha educação. À minha irmã Caroline Bueno, pelo carinho e apoio. Amo vocês incondicionalmente.

Ao professor Dr. Fernando Henrique Borba pela orientação, apoio, confiança e efetiva participação em minha formação.

Ao meu namorado Eduardo Wilhelm pela amizade, amor, carinho, incentivo e paciência.

Aos amigos pelo companheirismo diário, incentivo, momentos de descontração e ajuda em todas as horas.

À Universidade Federal da Fronteira Sul pela oportunidade de estudo, e a todos os professores pelos ensinamentos e apoio durante a graduação.

A toda equipe do laboratório da UFFS pelo apoio prestado neste tempo.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná campus Toledo-PR, pelo auxílio e disponibilidade da Central Analítica.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de Peroxidação Eletroquímica (PE) na descontaminação de Ciprofloxacina (CIP) em solução. A partir de uma condição de concentração inicial de 25 mg CIP L⁻¹ foram realizados ensaios experimentais para investigar a influência das variáveis do processo de PE, tais como: [Fe²⁺], intensidade de corrente, pH inicial da solução, [H₂O₂], injeção de ar dissolvido 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, com área efetiva equivalente a 152,2 cm². Em tempos de eletrólises de 0 a 90 min, foram monitoradas as concentrações residuais de CIP, pH da solução e temperatura. Nas melhores condições do processo de PE também foram identificadas concentrações de íons metálicos e residuais da [H₂O₂]. A maior eficiência de redução da [CIP] foi observada nas seguintes condições experimentais; intensidade de corrente 0,5 A, pH inicial da solução de 3, [100 mg L⁻¹ H₂O₂], taxa de 1,6 L ar min⁻¹ dissolvido e tempo de eletrólise de 30 minutos, obtendo uma [CIP] ~ 3 mg L⁻¹. Podemos destacar que o processo de PE pode ser considerado um método alternativo, aplicado como polimento final (terciário) em águas residuárias, minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado deste contaminante em corpos hídricos.

Palavras-chave: Ciprofloxacina. Impactos Ambientais. Peroxidação Eletroquímica.

ABSTRACT

This research had as objective to evaluate the efficiency of the Electrochemical Peroxidation (EP) process in the decontamination of Ciprofloxacin (CIP) in solution. From an initial concentration condition of 25 mg CIP L⁻¹, experimental tests were performed to investigate the influence of the PE process variables, like: [Fe²⁺], current intensity, pH initial of solution, [H₂O₂], injection of air dissolved and time of electrolysis. The experiments were conducted in a batch performance reactor, having as electrodes a set of 4 plates of stainless steel 304, with area effective equivalent to 152,2 cm². In times of electrolysis from 0 to 90 min, were evaluated concentrations residuary of CIP, pH of solution and temperature. In the best conditions of the PE process also were identified concentrations of metal ions and residues of [H₂O₂]. The higher efficiency of the reduction [CIP] was observed in the respective experimental conditions; Current intensity 0,5 A, pH initial of solution 3, [100 mg L⁻¹ H₂O₂], rate 1,6 L air min⁻¹ dissolved and time of electrolysis in 30 min., obtaining a [CIP] ~ 3 mg L⁻¹. However, we can highlight that the EP process can be considered an method alternative applied like polishing final (tertiary) in wastewater, minimizing the impacts environmental caused by the inappropriate discard of this contaminant in water bodies.

Keywords: Ciprofloxacin. Environmental Impacts. Electrochemical Peroxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vias de introdução de fármacos no meio ambiente.	16
Figura 2 - Estrutura química da Ciprofloxacina.	17
Figura 3 - Distribuição das moléculas de CIP em função do seu pH.	18
Figura 4 – Reator de PE utilizado na descontaminação de CIP em solução. (a) Eletrodo; (b) Recipiente cilíndrico, e (c) Fonte de corrente contínua.	30
Figura 5 - Avaliação preliminar da influência das variáveis no processo de PE, em função do tempo de eletrólise (min). (a) [CIP mg L ⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C).	32
Figura 6 - Avaliação preliminar da intensidade de corrente (A) do processo de PE, em função do tempo de eletrólise. (a) [CIP mg L ⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais: [500 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂], pH inicial ~ 5,7 e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	33
Figura 7 - Avaliação preliminar da [H ₂ O ₂ mg L ⁻¹] do processo de PE, em função do tempo de eletrólise. (a) [CIP mg L ⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais: intensidade de corrente (0,5 A), pH inicial ~ 5,7 e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	34
Figura 8 - Influência da [Fe ²⁺], em função do tempo de eletrólise (min). (a,b) [0,5 mg Fe ²⁺ L ⁻¹] e i (0,5 A); (c,d) [2,0 mg Fe ²⁺ L ⁻¹] e i (0,5 A); (e,f) [0,5 mg Fe ²⁺ L ⁻¹]. Condições experimentais de [100 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂], pH inicial da solução 3 e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	36
Figura 9 - Influência da intensidade de corrente, em função do tempo de eletrólise (min.). (a) [CIP mg L ⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais de [100 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂], pH inicial da solução de 3 e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	37
Figura 10 - Influência da [H ₂ O ₂], em função do tempo de eletrólise (min.). (a) [CIP mg L ⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais de intensidade de corrente 0,5 A, pH inicial da solução de 3 e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	39
Figura 11 - Influência do pH inicial da solução, em função do tempo de eletrólise (min.). (a) [CIP mg L ⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais de [100 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂], intensidade de corrente 0,5 A e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	41
Figura 12 - Condição ideal do processo de PE, em função do tempo de eletrólise (min). (a) [CIP] e Residual de H ₂ O ₂ mg L ⁻¹ . (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais de pH inicial da solução 3, [100 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂], intensidade de corrente 0,5 A e taxa de 1,6 L ar min ⁻¹ dissolvido.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Materiais comumente utilizados para a construção de eletrodos.	25
Tabela 2 – Determinações analíticas.	29
Tabela 3- Caracterização de íons metálicos da solução de CIP tratada pelo processo de PE. .	43

LISTA DE ABREVIATURAS

CE	Célula eletroquímica
CIP	Ciprofloxacina
EF	eletro-Fenton
EO	eletro-oxidação
FEF	fotoeletro-Fenton
I	Intensidade de corrente
$\cdot\text{OH}$	radical hidroxila
PE	Peroxidação Eletroquímica
PEOAs	Processos Eletro-Oxidativo Avançado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS GERAL	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 POLUENTES EMERGENTES	14
3.2 FÁRMACOS	15
3.3 CIPROFLOXACINA (CIP)	16
3.3.1 Especificação da molécula da CIP	17
3.4 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO APLICADOS EM CIP	19
3.5 PEOAs	20
3.5.1 pH inicial da solução	22
3.5.2 Oxigênio dissolvido	22
3.5.3 Intensidade de corrente	22
3.5.4 Temperatura	23
3.5.5 Concentração inicial de H₂O₂	23
3.5.6 Ferro Dissolvido	23
3.5.7 Condutividade elétrica	24
3.5.8 Radiação UVvis/Solar	24
3.5.9 Passivação e inversão na polaridade dos eletrodos	24
3.5.11 Natureza do eletrodo	25
3.5.12 Produção Eletroquímica de Cloro Ativo	25
3.6 CÉLULA ELETROQUÍMICA (CE).....	26
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA	28
4.2 REAGENTES	28
4.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA	28
4.4 REATOR DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (PE).....	29
4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA [CIP]	31
5.2 AVALIAÇÕES PRELIMINARES.....	31
5.3 TESTES EXPERIMENTAIS	35

5.3.1 Influência da [Fe²⁺]	35
5.3.2 Influência da Intensidade de corrente	37
5.3.3 Influência da [H₂O₂]	38
5.3.4 Influência do pH inicial da solução	40
5.4 CONDIÇÃO IDEAL DO PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (PE).	42
6 CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 INTRODUÇÃO

Compostos como os plastificantes, pesticidas, hormônios, farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais são conhecidos como poluentes emergentes. No Brasil, suas concentrações estão sendo detectadas em águas superficiais, subterrâneas e para o consumo humano. Suas propriedades físico-químicas são de difícil degradação, por isso, muitas vezes esses poluentes não são totalmente removidos por estações de tratamento de águas e esgotos, acarretando em efeitos adversos aos seres humanos, fauna e flora aquática, como por exemplo, o aumento da incidência de câncer de mama e próstata, e a feminilização de peixes machos, respectivamente (MACHADO et al., 2016).

Dentre os poluentes emergentes, destacam-se os fármacos que contemplam uma das maiores descobertas da história da medicina, tendo como consequência o avanço para a diminuição das taxas de mortalidade da população. O desenvolvimento destes produtos acarretou em diversos benefícios à sociedade, entretanto, podem vir a apresentar diversos impactos relacionados com o descarte inadequado e consequente contaminação do meio ambiente (PASQUALE; TAN, 2005).

Concentrações destes compostos são determinadas na ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$), podendo acarretar em efeitos cumulativos no meio ambiente. Dentre os fármacos podemos destacar a Ciprofloxacina (CIP), sendo este um composto amplamente utilizado no tratamento de infecções (TAVARES 1996).

O elevado custo e/ou baixa eficiência de processos de tratamento convencionais, vem incentivando a comunidade científica a buscar novas tecnologias para degradação e/ou remoção destes compostos, em águas superficiais, subterrâneas e potáveis, perfazendo a tolerância a níveis aceitáveis de disposição no meio ambiente, acarretando com isso na minimização e/ou eliminação dos prejuízos ambientais.

Dentre as novas tendências de processos eficientes na degradação de fármacos, podemos destacar os Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs), que tem dentre suas principais vantagens a produção “*in situ*” de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), perfazendo contudo a alta reatividade, elevado potencial de oxidação e baixa seletividade, tendo como subprodutos das reações, CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (SHEMER et al., 2006).

Dentre os PEOAs, podemos destacar o processo de Peroxidação Eletroquímica (PE), sendo este baseado na aplicação simultânea de uma concentração inicial de H_2O_2 e uma intensidade de corrente contínua aplicada através de um cátodo e ânodo no interior de uma célula eletroquímica (CE).

2 OBJETIVOS GERAL

Avaliar a aplicação do processo de Peroxidação Eletroquímica (PE) na descontaminação de Ciprofloxacina (CIP) em solução. Em uma CE foram testadas diferentes configurações do processo, como: concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (mg L^{-1}), taxa de ar dissolvido (L min^{-1}), pH inicial da solução, intensidade de corrente (A) e tempo de eletrólise (min). Nas melhores condições experimentais foram monitorados a temperatura, pH da solução, concentração da CIP e consumo de H_2O_2 na reação.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar a influências das variáveis do processo de PE, tais como: concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} (mg L^{-1}), taxa de ar dissolvido (L min^{-1}), pH inicial da solução, intensidade de corrente (A) e tempo de eletrólise (min), em função da descontaminação de CIP em solução;
- II. Verificar a influência e o comportamento do pH inicial da solução e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), em função do tempo de eletrólise (min);
- III. Determinar durante as melhores condições do processo de PE a concentração de H_2O_2 (mg L^{-1}) consumida na reação;
- IV. Identificar íons metálicos na solução de CIP, proveniente da dissolução dos elementos compostos do eletrodo de aço inoxidável 304.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão abordadas questões relacionadas a poluentes emergentes, fármacos e seus impactos ambientais, a problemática da CIP, e posteriormente suas formas de tratamento com ênfase na PE e suas variáveis.

3.1 POLUENTES EMERGENTES

No Brasil os poluentes comumente chamados de emergentes estão sendo detectados em águas superficiais, subterrâneas e nas destinadas ao consumo humano. Entre estes poluentes estão incluídos: os plastificantes, pesticidas, compostos antibacterianos, hormônios, farmacêuticos, produtos para cuidados pessoais, entre outros (MACHADO et al., 2016).

A principal fonte de poluentes emergentes é via a destinação inadequada de esgoto sanitário, que acaba chegando às águas superficiais, e posteriormente para o consumo humano. A presença desses contaminantes é uma realidade Brasileira que revela a deficiência nos sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto (MACHADO et al., 2016).

Seus efeitos na água podem causar diversos distúrbios na saúde de seres humanos e animais, como a feminilização de peixes machos, mudanças no sistema imunológico podendo aumentar a incidência de câncer de mama, testicular e de próstata, além de causar infertilidade e endometriose (MACHADO et al., 2016).

Conforme Naidu et al. (2016), existem lacunas críticas no conhecimento acerca dos poluentes emergentes, incluindo: a falta de métodos analíticos precisos para sua identificação, falta de materiais de referência para muitos dos poluentes, falta de informação sobre o destino, toxicidade e comportamento desses compostos no ambiente, além da ausência de limites na legislação Brasileira relacionada ao controle de qualidade da água.

Machado et al. (2016) identificaram concentrações de cafeína (122 a 2769 ng L⁻¹) em águas na cidade de Porto Alegre-RS. Isso pode estar associado ao consumo de erva-mate na região, estando a cafeína em sua composição. Além disso, esta água é proveniente do abastecimento pelo Lago Guaíba, situado no centro da cidade e altamente impactado. Isto demonstra as deficiências de saneamento e no tratamento de água para remover estes poluentes. Também foram relatadas a presença de outros poluentes emergentes, como bisfenol, atrazina e compostos cosméticos.

3.2 FÁRMACOS

Atividades industriais, inevitavelmente, produzem águas residuárias que geralmente contêm em suas composições produtos químicos utilizados em seus processos industriais. Esses compostos podem causar contaminação ambiental, pois muitas vezes são resistentes a processos convencionais de tratamento. Os fármacos são compostos que se enquadram nessa categoria, por apresentarem em suas estruturas químicas elevadas complexidade e baixa razão de biodegradabilidade.

O uso intensivo de produtos farmacêuticos pelos seres humanos tem sido investigado por pesquisadores como Kummerer, (2009); Sirés et al. (2006) e Watkinson et al. (2007). Dentre os fármacos mais utilizados destacam-se os anti-inflamatórios, como o Diclofenaco, o Ibuprofeno, o Naproxeno e a Nimesulida. E dentre os antibióticos tem-se: a Ofloxacina, a Levofloxacina, a Esparfloxacina, a Gatifloxacina e a Ciprofloxacina (WACHTER, 2014).

Atualmente são conhecidos diversos tipos de antibióticos, como as Fluoroquinolonas, pertencentes à terceira geração das Quinolonas. Estes são aplicados no tratamento de infecções urinárias, infecções respiratórias, doenças sexualmente transmissíveis, dentre outras que apresentam elevada resistência aos fármacos tradicionais (ROCHA et al., 2011).

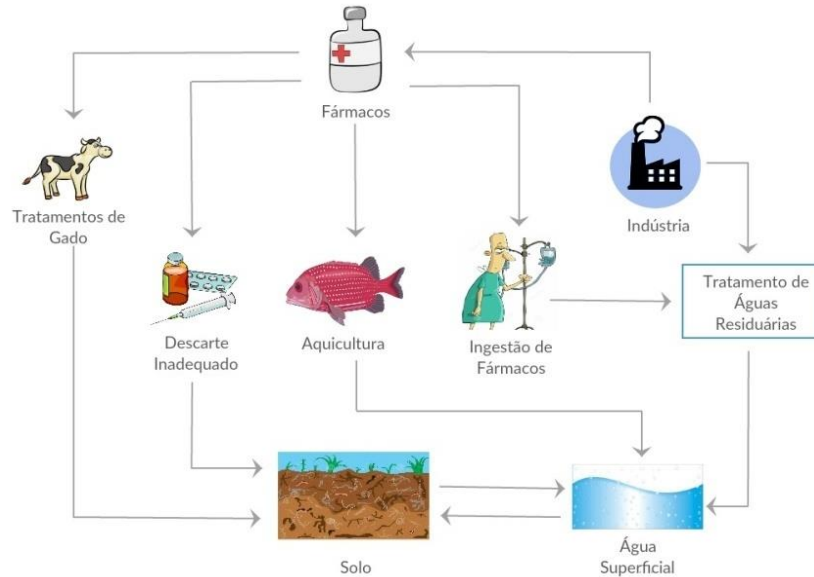
Compostos farmacêuticos são moléculas complexas com diferentes características físico-químicas e biológicas. Os mesmos são desenvolvidos e utilizados devido às suas funções e atividades biológicas específicas. A maioria destes compostos são polares, indicando sua vulnerabilidade ao serem excretados por organismos e com isso, suas baixas concentrações são frequentemente encontradas no meio ambiente aquático, acarretando em efeitos negativos na qualidade de águas superficiais e subterrâneas, além de contribuir para possíveis impactos nos ecossistemas e na saúde humana (KUMMERER, 2009).

Segundo Kolpin et al. (2002), usualmente são encontradas em ambientes aquáticos e no solo, concentrações de várias espécies de bactérias tratadas por Fluoroquinolonas. Isto é um problema, pois a exposição contínua a essas bactérias pode causar uma mutação cromossômica, tornando-as mais resistentes. Este problema está relacionado à necessidade do desenvolvimento de novos antibióticos, ou que possuam concentrações maiores para suprir esta resistência.

Segundo Boxall (2004), os fármacos são liberados e podem entrar no meio ambiente por diferentes vias (ver Fig. 1), como por meio da liberação de águas residuárias durante o processo de fabricação, após a excreção pelos seres humanos para o sistema de esgoto, pela aplicação de antibióticos para tratamentos na aquicultura; onde serão diretamente liberados

em águas superficiais, em medicamentos veterinários onde animais irão excretá-los nos solos ou águas superficiais, e ainda, através do descarte inadequado destes medicamentos.

Figura 1 - Vias de introdução de fármacos no meio ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os fármacos quando destinados as estações de tratamento de esgoto são usualmente submetidos a processos de tratamento biológicos convencionais. No entanto, muitas vezes estes sistemas de tratamento apresentam baixa eficiência na remoção de fármacos, devido a complexidade de sua estrutura química. A avaliação da eficiência desses processos depende de fatores como as tecnologias utilizadas para o tratamento e a resistência da molécula aos tratamentos convencionais adotados (MELO et al., 2009).

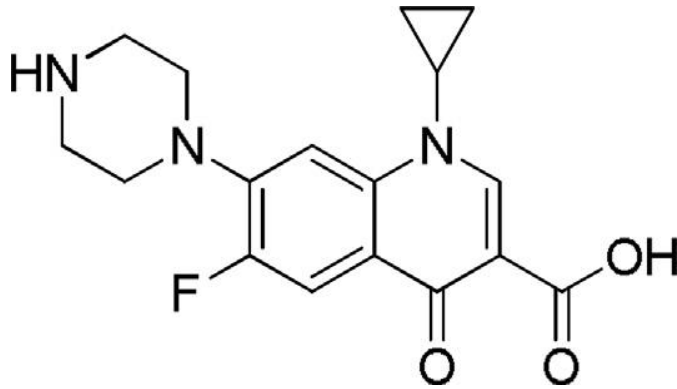
3.3 CIPROFLOXACINA (CIP)

O grande avanço no combate a agentes antibacterianos das Fluoroquinolas ocorreu na década de 70, sendo a Norfloxacin a primeira a apresentar um potencial comprovado contra atividades bacterianas (SOUZA et al., 2004; HUBICKA, 2013). A partir disso, pesquisadores vêm sintetizando e investigando diferentes antibióticos para o combate a infecções provocadas por bactérias.

Dentre eles destaca-se a Ciprofloxacina (1-ciclopropil-6-flúor-1,4-di-hidro-4-oxo-7-(1-piperazinil)-3-ácidoquinolina carboxílico), que possui em sua estrutura dois sítios protonados (ver Fig. 2). O primeiro sítio possui a presença de um grupo ácido carboxílico

(COOH), e o segundo um grupo básico composto por uma amina terciária ($R_1R_2R_3N$) (JALIL et al., 2015). Segundo Vieira (2007), a presença dos grupos amina e ácido carboxílico também estão relacionados à íons metálicos como o rutênio e cobre.

Figura 2 - Estrutura química da Ciprofloxacina.



Fonte: Jalil et al., (2015).

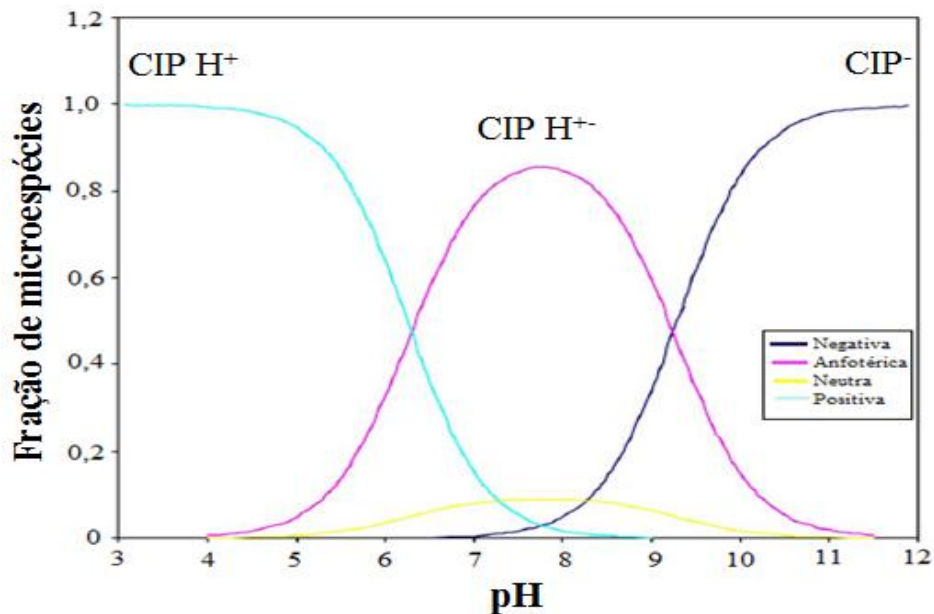
Este fármaco possui a fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ e uma massa molecular equivalente a $331,4 \text{ g mol}^{-1}$. Sendo amplamente utilizada no tratamento de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais e infecções de pele, ossos e articulações. Uma importante utilização da CIP é no combate ao antraz, doença infecciosa provocada pela bactéria *Bacillus anthracis*, transmitida pelo contato direto com animais infectados (TAVARES, 1996).

Segundo Tavares (1996), a CIP também é eficaz contra bactérias resistentes aos aminoglicosídeos, penicilinas, cefalosporinas, tetraciclina e outros antibióticos. Além de ser utilizada no tratamento de doenças relacionadas a bactérias Gram-positivas e Gram negativas, tais como: a *E. coli*, *Shigella*, *Salmonella*, *Citrobacter*, *Enterobacter*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Staphylococcus*, entre outras.

3.3.1 Especificação da molécula da CIP

Segundo Gu; Karthikeyan (2005), a estrutura da CIP apresenta um comportamento dependente do pH inicial da solução, estando relacionado diretamente com a sua capacidade de dissolução no meio. Este composto pode ser encontrado sob a forma de quatro micro espécies, tais como: positiva, negativa, neutra e a anfotérica, conforme apresentado na Figura 3 (LANGLOIS, 2005).

Figura 3 - Distribuição das moléculas de CIP em função do seu pH.



Fonte: Adaptado de Langlois (2005).

Verifica-se a predominância da micro espécie anfotérica na molécula da CIP, estando essa propriedade relacionada ao seu poder de reagir em duas condições opostas, como por exemplo, na forma ácida e básica. O pH inicial da solução possui uma relação direta com a solubilidade da CIP. Quando o meio está em pH ácido, as moléculas se apresentam na forma protonada (NH^+ , NH^{2+} , COOH) possuindo moléculas com carga (2^+), porém quando está em pH básico, suas moléculas se apresentam desprotonadas (N , NH , COO^-), mantendo as moléculas com carga (1^-). Em pH neutro, a CIP está na sua forma anfotérica (N , NH^{2+} , COO^-), com carga igual a 0 (BAPTISTUCCI, 2012; LANGLOIS, 2005).

De acordo com Trivedi; Vasudevan (2007) foi possível verificar que o pico de máxima absorção para os pHs da solução entre 3 e 5 não variam ($\lambda \sim 275$ nm). Em condições de pHs da solução entre 6 e 9 o pico de máxima absorção pode ser identificado em $\lambda \sim 270$.

Segundo Langlois (2005), em solução ácida (pH 3-5) a molécula da CIP possui a amina e o ácido carboxílico protonados, e em pH básico (pH 6-9), a molécula assume sua forma anfotérica. Com isso, observa-se que o deslocamento do comprimento de onda é influenciado pelo protonamento/desprotonamento da molécula de CIP, e que o pH da solução terá influência sobre os resultados nos picos de máxima absorção. Este fato não influenciará nos resultados de redução da concentração de CIP nesse estudo, uma vez que, embora se tenha esse deslocamento pelo efeito do pH da solução, a redução da concentração da CIP foi

calculada realizando uma comparação com o pico principal obtido no espectro de cada reação, em diferentes pHs.

3.4 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO APLICADOS EM CIP

Pesquisadores como Haddad; Kummerer (2014), Yahya et al. (2014), Lin; Wu (2014), Wang et al. (2016) e Perini et al. (2013) avaliaram diferentes processos aplicados para remoção e/ou degradação de CIP em solução.

Haddad; Kummerer (2014) aplicaram o processo de Fotólise (lâmpada de xenon) na degradação de CIP e foi observada em 120 minutos uma eficiência de 61% de degradação.

Yahya et al. (2014) avaliaram a degradação da CIP pelo PEOA denominado eletro-Fenton. Radicais hidroxilas foram gerados continuamente “*in situ*” durante o processo de tratamento. Os experimentos foram conduzidos utilizando uma célula eletroquímica com eletrodos construídos a partir de feltro de carbono. Os ensaios foram realizados em uma solução de 230 mL, sob agitação constante. Os parâmetros ideais encontrados para a célula eletroquímica foram: corrente de 400 mA, pH inicial da solução de 3,0 e concentração de Fe^{2+} de 0,1 mM. Em um tempo de eletrólise equivalente a 6 h foi observada uma mineralização da CIP superior a 94%. A mineralização destes compostos foi evidenciada devido à identificação de produtos intermediários estáveis determinados pelos equipamentos HPLC e LC-MS.

Lin; Wu (2014) avaliaram a eficiência do processo UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (peroxidissulfato) para degradação da CIP, sem realizar o ajuste do pH da solução. Os experimentos foram realizados em um foto-reator cilíndrico, contendo duas lâmpadas UV Philips (8W), como fonte de irradiação. O volume no reator foi de 3L, e os experimentos foram realizados a uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} de CIP. Foi avaliado o efeito da concentração do Persulfato de Sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) sobre a eficiência da degradação, utilizando-se concentrações de 0,24 a 3,84 g L^{-1} . A maior eficiência de degradação da CIP foi de 95% em 30 minutos utilizando uma concentração de 1,92 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ L^{-1} . Estes resultados apresentaram um alto potencial de degradação pelo processo UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Em excessos de concentrações do oxidante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, foi possível observar um decréscimo na eficiência do processo.

Wang et al. (2016) realizaram estudos sobre a degradação da CIP pela oxidação eletroquímica utilizando um eletrodo de óxido de estanho dopado com antimônio (SnO_2 -Sb/Ti). Foram analisados os parâmetros: densidade da corrente (10, 20, 30 e 40 mA cm^{-2}), concentração inicial da CIP (10, 30, 50 e 100 mg L^{-1}) e o pH inicial (3,0; 5,0; 7,0; 9,0; e 11,0). Os melhores resultados foram obtidos em densidade de corrente de 30 mA cm^{-1} e tempo de

eletrólise de 120 minutos alcançando 86% de remoção. Observou-se que o aumento da concentração da CIP inibiu a eficiência do processo, podendo ser ocasionado pela produção de intermediários durante o processo. Portanto, a maior eficiência obtida ocorreu em uma concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de CIP, e o pH inicial não teve efeito significativo sobre o processo.

Perini et al. (2013) aplicaram o processo foto-Fenton na degradação de CIP, em condições iniciais de 1 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹. Foram investigados diferentes concentrações de Fe²⁺ (2,6; 6,4 e 16 mmol L⁻¹), concentrações de H₂O₂ (0,13; 0,32 e 0,80 mmol L⁻¹) complexantes orgânicos (citrato de ferro e oxalato de ferro) e pHs iniciais da solução (2,5 a 6,5). As melhores condições do processo foram observadas em condições de [16 mmol Fe²⁺ L⁻¹], [0,8 mmol H₂O₂ L⁻¹], complexante de citrato de ferro e pH inicial da solução de 4,5, removendo 87% e 96% do COT e CIP, respectivamente.

3.5 PEOAs

Os PEOAs são processos baseados na produção “*in situ*” de radicais hidroxilas (·OH). Estas espécies apresentam um elevado potencial de oxidação, com características de não seletividade, degradação de compostos orgânicos e recalcitrantes, transformando-os em subprodutos, como CO₂, água e íons inorgânicos (SHEMER et al., 2006). Além disso, nas reações eletroquímicas o ânodo pode produzir espécies oxidantes como o cloro ativo (OLIVEIRA JR et al., 2006).

Os PEOAs baseiam-se na eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sendo fornecido continuamente para a solução a partir da redução de dois elétrons de O₂, conforme apresentado na Equação 1 (BRILLAS; CASADO, 2002).



Estes são aplicados em células eletroquímicas, podendo as reações ocorrer em três configurações principais. A primeira pode ser baseada na adição do reagente Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), na presença de um eletrodo inerte utilizado como ânodo de sacrifício. A segunda, perfazendo a adição externa de H₂O₂ na célula eletroquímica, sendo fornecidos íons de ferro a partir de ânodos de sacrifício. E por fim, ocorre a geração *in situ* de radicais hidroxilas (·OH) a partir da introdução de uma taxa de O₂ dissolvido na presença de íons ferrosos fornecidas por um ânodo de sacrifício (BRILLAS, 2004; BRILLAS et al., 2009).

Pesquisadores vêm investigando a aplicação de PEOAs na degradação de pesticidas (GOZZI et al., 2016), corantes têxteis (GARCIA-SEGURA; BRILLAS, 2016), curtumes (KURT et al., 2007) e fármacos, tais como: o antibiótico tetraciclina (OTURAN et al., 2013); antibiótico metronidazol (PÉREZ et al., 2015); paracetamol (ALMEIDA et al., 2011) e a CIP (YAHYA et al., 2014; PERINI et al., 2013; HUBICKA, 2013).

A possibilidade de reações simultâneas eletroquímicas e oxidativas tem atraído a comunidade científica a investigarem a eficiência dos PEOAs. Dentre esses processos, os mais comumente utilizados são: eletro-oxidação (EO), eletro-Fenton (EF), fotoeletro-Fenton (FEF) e Peroxidação Eletroquímica (PE) (MOREIRA et al., 2013; BRILLAS et al., 2009).

A EO compreende a oxidação de uma solução contaminada, contida em uma célula eletroquímica, geralmente operando em uma intensidade de corrente constante. A capacidade de gerar radicais hidroxilas para a oxidação do processo, depende da natureza do ânodo e as variáveis operacionais (concentração de reagentes, pH inicial da solução, temperatura, agitação e vazão) (SIRÉS; BRILLAS, 2012; FENG et al., 2013).

No processo EF, os radicais hidroxilas são produzidos eletro cataliticamente através do reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). O radical $\cdot\text{OH}$ pode ser produzido em todo o meio reacional, e não apenas no ânodo, elevando o potencial de oxidação desse processo. O pH inicial da solução recomendado é inferior a 3,5 (OTURAN et al., 2010). A eficiência do processo EF pode ser aumentada pela aplicação de irradiação UV ou luz visível, sendo assim denominado processo fotoeletro-Fenton (FEF) (SIRÉS et al., 2014; WANG et al., 2008). Esta melhoria deve-se à maior taxa de produção de $\cdot\text{OH}$ a partir da foto-redução de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e a foto decomposição nas reações de complexos de Fe^{3+} (ZUO; HOIGNE, 1992).

Usualmente nos processos de PE se faz uso de uma célula eletroquímica compostas por eletrodos de ferro, alumínio ou aço inoxidável. Perfazendo o uso da adição externa de H_2O_2 ou da taxa de ar dissolvido na solução, acarretando, todavia, na formação e/ou eletro-geração de $\cdot\text{OH}$. De acordo com Brillas et al. (2009), a reação de PE pode ser representada sucintamente pela Equação 2.



Impreterivelmente para garantir uma elevada eficiência do processo PE deve ser investigadas as variáveis de performance da CE, tais como: pH inicial da solução, concentração inicial de H_2O_2 , intensidade de corrente, tempo de eletrólise e taxa de ar dissolvido na solução (BRILLAS et al., 2009).

Para tanto, neste trabalho será abordada a investigação da PE na descontaminação (remoção e/ou degradação) de Ciprofloxacina em solução. A seguir serão apresentadas as principais variáveis do processo de PE que influenciam significativamente no meio reacional.

3.5.1 pH inicial da solução

O pH inicial da solução é um parâmetro fundamental para a eficiência do processo de PE. O desenvolvimento de reações a pHs indesejáveis, podem ter como resultado reações paralelas e menos eficientes, tais como a eletrocoagulação dos poluentes que serão removidos via atração eletrostática e/ou reações de complexação (MOLLAH et al., 2001).

De acordo com Sheng et al., (2010), quando a reação está em meio ácido ($\text{pH} < 4$) a reação tem um rendimento mais elevado na produção de H_2O_2 , porém em meio básico ($\text{pHs} > 4$), a eficiência é limitada devido ao fato de o H_2O_2 ser instável nesta faixa de pH, diminuindo seu poder oxidativo. Conforme Nidheesh; Gandhimathi (2012), os PEOAs apresentam maior eficiência da degradação em pHs ~ 3 .

3.5.2 Oxigênio dissolvido

A injeção de O_2 dissolvido diretamente na CE poderá contribuir na eficiência do processo de PE, favorecendo o aumento da produção de H_2O_2 *in situ*. Chen; Lin (2009) investigaram a eficiência do processo eletro-Fenton na remoção da Cor em efluentes com Dinitrotoluenos e Trinitrotoluenos (compostos explosivos). Para isso realizou-se a injeção de oxigênio, utilizando uma densidade de corrente de 68 A m^{-2} . Os resultados indicaram que ocorreu uma maior produção de H_2O_2 no meio quando utilizada uma vazão de oxigênio equivalente a $0,3 \text{ L min}^{-1}$, aumentando consideravelmente a eficiência na remoção do efluente.

3.5.3 Intensidade de corrente

Em intensidade de corrente mais elevada ocorre uma descarga de oxigênio no ânodo e uma evolução de hidrogênio no cátodo (MOLLAH et al., 2001).

Em geral, a taxa de degradação dos poluentes aumenta com o aumento de intensidade de corrente para todos os PEOAs, pois mais espécies oxidantes são formadas em um dado momento (GARCIA-SEGURA et al., 2014). No entanto, este parâmetro não pode ser

aumentado gradativamente, uma vez que a taxa de reações secundárias menos oxidativas podem ser promovidas, levando à diminuição da eficiência atual do processo. A determinação das melhores intensidades de correntes aplicadas deve considerar outros fatores, como: viabilidade da carga elétrica consumida e/ou consumo de energia para operação de células eletroquímicas em escala real (MOREIRA et al., 2017). Em intensidade de corrente elevadas ocorre o aumento da temperatura da solução, tendo como consequência a diminuição da eficiência do processo. Além disso, maiores intensidades de corrente têm como consequência um maior consumo e desgaste do eletrodo no processo (CHEN, 2004).

3.5.4 Temperatura

Altas temperaturas possuem dois efeitos negativos sobre a concentração de H_2O_2 durante a eletrólise, o primeiro está relacionado com a diminuição da solubilidade de O_2 dissolvido, e o segundo com a baixa estabilidade do H_2O_2 no meio (ÖZCAN et al., 2008).

3.5.5 Concentração inicial de H_2O_2

A concentração inicial de H_2O_2 é um parâmetro importante a ser investigado, pois dosagens indesejadas podem contribuir para a perda na eficiência do processo, devido à formação de produtos intermediários indesejados, tais como os radicais hidroperoxilas (HO_2^{\cdot}), sendo estes menos reativos e oxidativos que os radicais hidroxilas, conforme apresentado na Equação 3 (ATMACA, 2009).



A produção e estabilidade do H_2O_2 dependem de fatores tais como: configuração da célula eletrolítica, propriedades do ânodo e do cátodo e as condições de operação (pH inicial da solução, intensidade de corrente, temperatura e oxigênio dissolvido) (BRILLAS et al., 2009).

3.5.6 Ferro Dissolvido

Concentrações de Ferro no meio reacional podem tornar o processo mais eficiente, porém, para que se tenha uma maior produção de $\cdot OH$ é necessário a determinação de uma

quantidade ideal, uma vez que quando ocorre um excesso de íons Ferrosos no meio poderá ocorrer à geração de subprodutos indesejados.

Segundo Sanz et al. (2003), a perda na eficiência de processos que utilizam íons férricos pode estar relacionada a opacidade da solução. Esta hipótese ocorre principalmente em efluentes claros, como é o caso da solução de CIP. Além disso, a concentração ótima de Ferro no meio é dependente da concentração e características do poluente.

3.5.7 Condutividade elétrica

É comum a adição de eletrólitos na solução para aumentar a condutividade elétrica, uma vez que melhora o fluxo de elétrons no meio. Como exemplo de eletrólitos tem-se o NaCl e o Na₂SO₄. Quanto maior for à concentração desses íons na solução, maior será a sua capacidade de condução de corrente elétrica no meio reacional (SIRÉS; BRILLAS 2012).

3.5.8 Radiação UVvis/Solar

De acordo com Sirés; Brillas (2012), a incidência de irradiação acarreta em uma maior taxa de regeneração de Fe²⁺ pela fotólise redutora de hidróxido de ferro (Fe (OH)²⁺). Quando Fe³⁺ está em sua forma iônica a um pH ~ 3, íons de Fe²⁺ regeneram-se rapidamente, produzindo mais [•]OH através da foto redução.

3.5.9 Passivação e inversão na polaridade dos eletrodos

Segundo Crespilho; Rezende (2004), a passivação dos eletrodos ocorre quando a região próxima ao cátodo possui excesso de OH⁻, fazendo com que a superfície seja atacada por ânions, acarretando na formação de um filme passivo. Este filme passivo poderá comprometer a eficiência do processo, pois aumentará a resistividade do eletrodo.

Para que isso não ocorra, comumente realiza-se a inversão de polaridade para transformar o cátodo em ânodo e vice-versa, forçando o processo a desprender o material resistido ou aderido. Essa inversão aumentará a vida útil do eletrodo e ele passará a liberar mais íons do seu material em solução para formar mais radicais hidroxilas (MOLLAH et al., 2001).

3.5.11 Natureza do eletrodo

A seleção do material do eletrodo é fundamental para o desempenho do processo, pois ele determinará os íons e espécies que serão liberadas na solução. Normalmente são utilizados materiais, tais como: grafite, carbono, carbono-felt, aço inoxidável, alumínio, Ferro, titânio, entre outros. A Tabela 1 apresenta os materiais de cátodos e ânodos normalmente utilizados.

Tabela 1- Materiais comumente utilizados para a construção de eletrodos.

Cátodo	Ânodo	Autor
Carbono-felt	Aço inoxidável	SALVADOR, et al., (2012)
Oxigênio difuso	Diamante dopado com boro	GARCIA-SEGURA, et al., (2014)
Ferro	Ferro	BORBA, (2012)
Aço	Aço	ARIENZO, et al., (2001)

Fonte: Elaborado pelo autor.

No presente trabalho foi utilizado um cátodo e o ânodo de Aço inoxidável 304. Este material pertence aos aços inoxidáveis austeníticos, sendo este os mais utilizados por representarem uma maior resistência à corrosão.

De acordo com o Manual técnico do Aço Inoxidável, os aços austeníticos são ligas não magnéticas de Ferro, Cromo e Níquel, contendo boas propriedades mecânicas e uma boa soldabilidade. Outros elementos também são adicionados, como: Alumínio, Cobre e o Manganês, com finalidade de aumentar a solubilidade do nitrogênio (WIJESINGHE; BLACKWOOD, 2007). Este Aço é utilizado na fabricação de válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças de tubulações e para indústrias, etc.

3.5.12 Produção Eletroquímica de Cloro Ativo

No meio eletroquímico podem ocorrer diversas reações secundárias, devido à adição de reagentes, variedades de compostos presentes no material do eletrodo e as características das moléculas do poluente a ser removido e/ou degradado. A produção “*in situ*” de íons cloro durante processos eletroquímicos envolve soluções aquosas contendo NaCl, KCl ou HCl.

A utilização de materiais para a confecção dos eletrodos, como o aço inoxidável, e a adição de NaCl e HCl, produzem hidrogênio, que ao se misturar com o cloro presente na solução produzirá gás cloro (Cl₂) e conseqüentemente espécies de hipoclorito (SILVA, 2012).

O termo “cloro ativo” refere-se à somatória do cloro ácido hipocloroso (HClO) e do ânion hipoclorito (ClO⁻), sendo eles formados a partir do contato entre o cloro e a água, conforme apresentado na Equação 4 (OLIVEIRA JR et al., 2006).



A presença de espécies como o cloro ativo está relacionada com a capacidade destes elementos oxidarem poluentes orgânicos em solução. Segundo Baptistucci (2012), a degradação da CIP ocorre mais facilmente na presença de Cl⁻, favorecendo sua oxidação direta.

A produção eletrolítica de cloro depende de parâmetros como a natureza do eletrodo, reagentes, eletrólitos, temperatura e intensidade de corrente. Sua principal desvantagem está relacionada à possível formação de compostos organoclorados durante a eletrólise, resultando na formação de produtos tóxicos para solução. Para que estes elementos não formem produtos e reações indesejáveis durante o processo, é necessário investigar a dependência da velocidade do cloro ativo com a solução a ser tratada, assim como, o material do eletrodo e a concentração de eletrólitos utilizados (OLIVEIRA JR et al., 2006).

3.6 CÉLULA ELETROQUÍMICA (CE)

As CE são construídas por um eletrodo composto do mesmo ou de diferentes materiais, em que um potencial é aplicado por uma fonte de corrente contínua, para que o material do ânodo seja oxidado e o cátodo fique sujeito à redução do seu eletrodo. O material do eletrodo dissolvido no meio depende do pH e da intensidade de corrente utilizada, acarretando em uma acumulação de lodo na CE (BRILLAS et al., 2009).

A confecção da CE pode ser realizada com eletrodos monopolares, tanto em conexões paralelas (processo em batelada) quanto em série (processo contínuo). Em série, requer uma diferença de potencial mais elevada, pois os eletrodos terão uma resistência maior. Este é um sistema similar a uma única pilha com eletrodos e interconexões. Em paralelo, a corrente é dividida entre todos os eletrodos da célula, e sistemas assim alcançam um maior desempenho em seus processos. Em um arranjo monopolar, cada par de eletrodos é conectado ao outro de

uma forma que não tenham contato entre placas (MOLLAH et al., 2001). Além disso, existe a possibilidade de utilizar eletrodos bipolares em paralelo, neste caso os eletrodos de sacrifício serão colocados entre os dois eletrodos em paralelo sem conexão elétrica. Durante a eletrólise, no lado positivo haverá uma reação anódica, e no negativo uma reação catódica (LIMA, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentadas as etapas de preparo da solução de CIP, determinações analíticas, performance da CE e procedimentos experimentais do processo de PE na descontaminação de CIP em solução aquosa. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Efluentes, Águas e Ecotoxicologia, da Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo/RS.

4.1 SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA

Foi realizada a solubilização da CIP (BAYER AG, M.M. CIP (HCl) 331,34 g mol⁻¹) em água destilada, a uma concentração de 25 mg L⁻¹. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético (CAMA, 15/CENTAURO), e armazenada em uma bombona de polietileno (Newsul, NTF 50-C) com capacidade máxima de 50 litros, à temperatura ambiente.

4.2 REAGENTES

Para o ajuste do pH da solução foram utilizados os reagentes hidróxido de sódio (NaOH - Alphatec, P.M. 40,0 g mol⁻¹; ρ . 2,1 g cm⁻³) e ácido clorídrico (HCl – Alphatec, P.M. 36,40 g mol⁻¹; ρ . 1,19 g cm⁻³). O Cloreto de sódio (NaCl –Merck Milipore, P.M. 58,44 g mol⁻¹; ρ . 2,16 g cm⁻³) foi adicionado para aumentar a condutividade elétrica da solução. Os reagentes Fenton utilizados foram peróxido de hidrogênio (H₂O₂ – Merck Milipore, P.M. 34,01 g mol⁻¹; ρ . 1,45 g cm⁻³), e sulfato de Ferro hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O, Vetec, P.M. 278,05 g mol⁻¹; ρ . 1,90 g cm⁻³). Metavanadato de amônia (Merck Milipore, P.M. 116,98 g mol⁻¹; ρ . 2,33 g cm⁻³) foi utilizado para avaliar a concentração residual de H₂O₂.

4.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos da solução de CIP tratada e não tratada foram realizadas de acordo com a Tabela 2. A determinação da concentração residual de H₂O₂ foi realizada em uma banda de intensidade com comprimento de onda máximo em 450 nm.

Tabela 2 – Determinações analíticas.

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
pH/Temperatura (°C)	Potenciométrico	HH 3221	APHA, 2005.
FXRT (mg L ⁻¹)	Espectrométrico	S2 PB	Espinoza-Quiñones, 2015.
Condutividade (µs cm ⁻¹)	Condutivimétrico	DM-32/Digimed	APHA, 2005.
CIP (mg L ⁻¹)	Espectrométrico	TSE 201	Americo et al 2008
Residual de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Espectrométrico	TSE 201	Nogueira et al 2005

FXRT: Fluorescência de raios-X por Reflexão Total, TSE 201: Thermo-Scientific – Evolution 201, HH 3221: Hanna, HI 3221, S2 PB: S2 Picofox Bruker.

Fonte: Elaborado pelo autor.

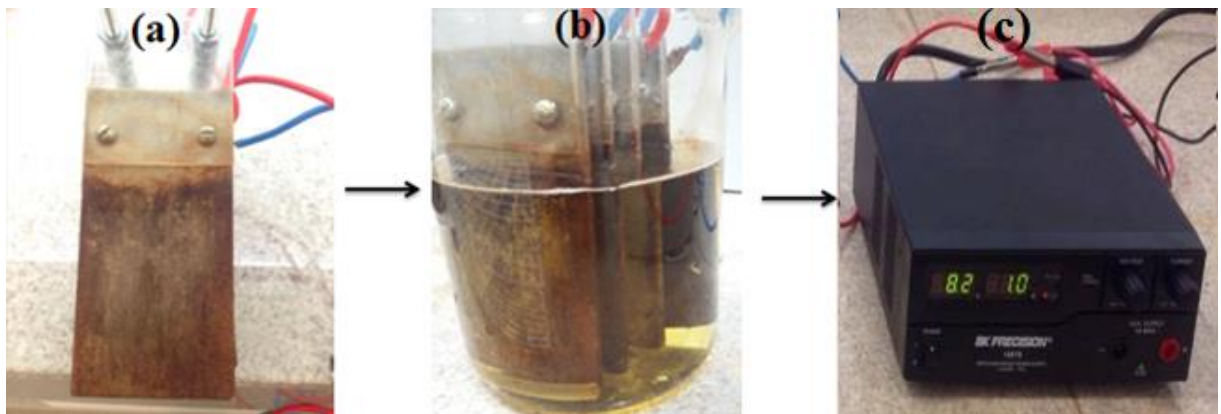
Em condições de pH inicial da solução de 3, 5, 6 e 9 foram preparadas concentrações iniciais de 25 mg CIP L⁻¹. Foram realizadas diluições de 0,1 a 25 mg L⁻¹, e estabelecida uma reta de calibração, com ajuste de correlações lineares (r^2) > 0,99. A determinação da concentração de CIP foi identificada em banda de intensidade com comprimentos de onda máximos de 270 a 278 nm, de acordo com o pH final da amostra.

No Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PEQ) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) foram realizadas as análises da técnica de espectrometria de alta sensibilidade e Fluorescência de raios-X por Reflexão Total.

4.4 REATOR DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (PE)

Para investigar a descontaminação de CIP em solução, foi utilizado um reator de PE em sistema fechado e batelada (ver Fig. 4). O eletrodo foi composto por um conjunto de 4 placas de aço inoxidável 304, mantidos a uma distância fixa de 1,5 cm entre placas, com área efetiva equivalente a 152,2 cm². De acordo com Manual Técnico do Aço Inoxidável os eletrodos apresentam 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. 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 x 0,2 x 6 cm, e duas barras de aço com 16 cm de comprimento, auxiliando na conexão bipolar entre as placas (ver Fig. 4a).

Figura 4 – Reator de PE utilizado na descontaminação de CIP em solução. (a) Eletrodo; (b) Recipiente cilíndrico, e (c) Fonte de corrente contínua.



Fonte: Elaborado pelo autor.

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 (ver Fig. 4b). 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), conforme apresentado na Figura 4 c.

4.5 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Criteriosamente todos os ensaios experimentais do processo de PE na descontaminação de CIP em solução foram realizados de acordo com as respectivas etapas. 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 e simultaneamente adicionados os reagentes ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), injeção de taxa de ar dissolvido, sob condições de intensidade de corrente pré-estabelecidas.

Para determinar as melhores condições experimentais do processo de PE foram investigadas as concentrações de 0,5 a 2,0 mg $\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e 25 a 1000 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, intensidade de corrente de 0,3 a 2,5 A e pH inicial da solução de 2,5 a 9,0. Em tempo de eletrólise de 0 a 90 minutos foram retirados alíquotas de 5 mL, submetendo-se a centrifugação (3000 rpm/120s), e após realizados os procedimentos analíticos descritos na Tabela 2, seção 4.3. 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.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos. Inicialmente é apresentada a caracterização inicial da CIP, em sequência foram realizados os testes preliminares, e investigados as influências das variáveis do reator, tais como: intensidade de corrente (A), $[H_2O_2]$, taxa de ar dissolvido, pH inicial da solução, $[Fe^{2+}]$ e tempo de eletrólise. Por fim, é apresentada a condição ideal do processo de PE e avaliadas a concentração CIP, residual de H_2O_2 e elementos de íons metálicos presentes na solução.

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA [CIP]

Em concentração inicial de 25 mg CIP L^{-1} , verificou-se um pH da solução de $5,7 \pm 0,2$, condutividade de $28,7 \mu\text{s cm}^{-1}$, e uma banda de absorção máxima em $\lambda \sim 275 \text{ nm}$, com uma absorbância de 2,6 u.a. A condutividade foi ajustada para uma condição inicial de $1389,4 \mu\text{s cm}^{-1}$, para aumentar a condutividade elétrica do processo de PE.

5.2 AVALIAÇÕES PRELIMINARES

Aleatoriamente, foram realizadas avaliações preliminares para investigar a influência do comportamento das variáveis do processo de PE, tais como: intensidade de corrente, $[H_2O_2]$, taxa de ar dissolvido, em pH inicial da solução $\sim 5,7$ na descontaminação de CIP.

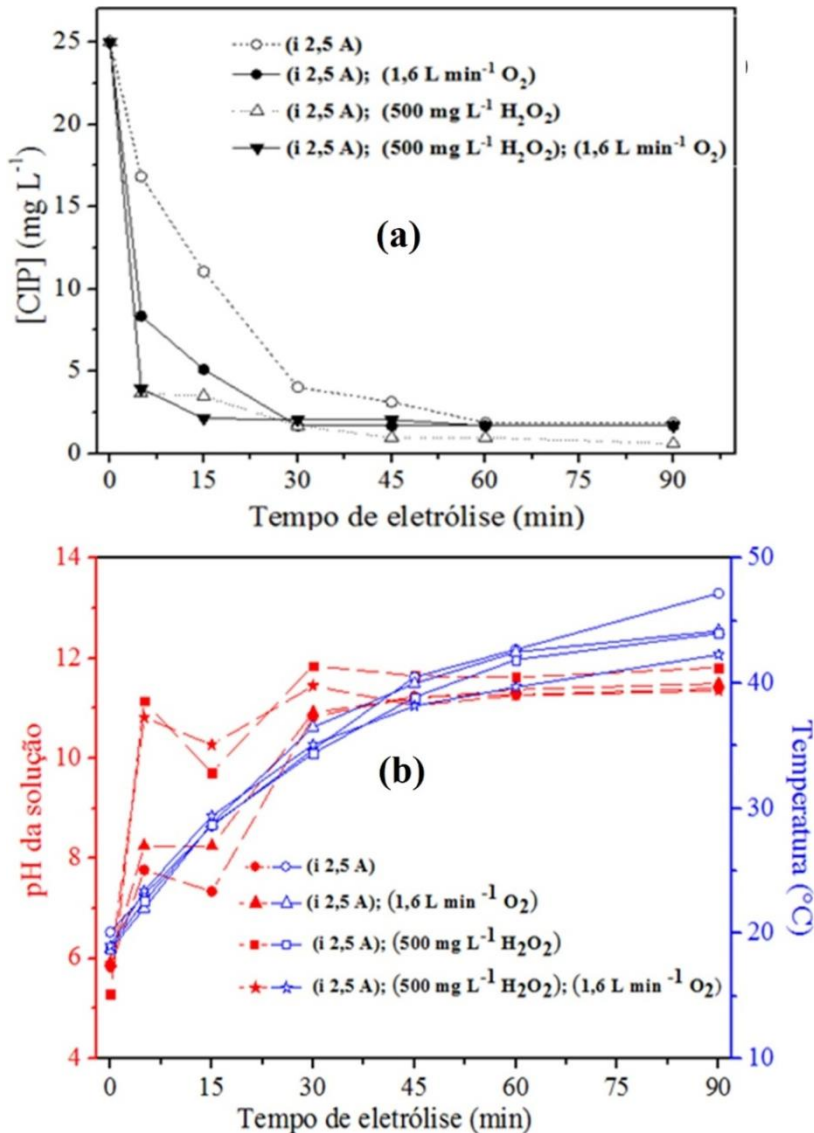
As melhores condições experimentais foram observadas, quando aplicada uma intensidade de corrente de 2,5 A, $[500 \text{ mg } H_2O_2 \text{ L}^{-1}]$ e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido, em tempo de eletrólise de 15 minutos, obtendo-se uma concentração residual de $1,7 \text{ mg CIP L}^{-1}$ na solução, conforme apresentado na Figura 5a.

Comportamentos semelhantes do aumento da temperatura da solução foram observados, alcançando em 90 minutos valores superiores a $42 \text{ }^\circ\text{C}$ (descrito na seção 3.5.3). Houve um aumento do pH da solução (~ 11), permanecendo constante até 90 minutos de eletrólise, conforme apresentado na Figura 5b. Todavia, este aumento do pH da solução pode estar vinculado com ao consumo de H^+ , proveniente das reações entre o cátodo e ânodo.

Foi possível identificar a necessidade de aplicação simultânea da variável intensidade de corrente, $[H_2O_2]$ e taxa de ar dissolvido, sugerindo que a interação dessas variáveis pode

acelerar a produção de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) na solução, aumentando a rápida descontaminação da CIP e uma maior eficiência do processo.

Figura 5 - Avaliação preliminar da influência das variáveis no processo de PE, em função do tempo de eletrólise (min). (a) [CIP mg L^{-1}], (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$).



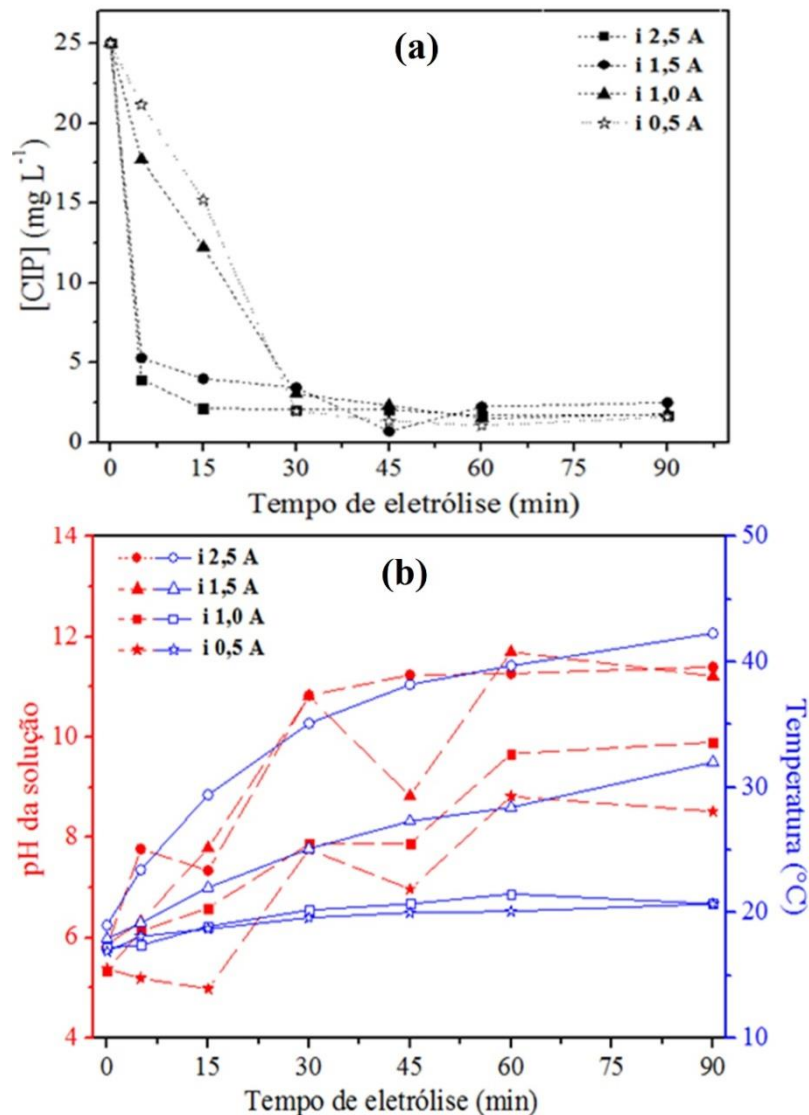
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 6, foi observado que em intensidade de corrente de 2,5 A ocorreu uma maior redução da concentração de CIP em solução, aos 5 minutos de eletrólise. No entanto, em intensidade de corrente de 0,5 A resultados semelhantes foram observados com 30 minutos de eletrólise, obtendo-se uma concentração residual de 2,4 mg CIP L^{-1} (ver Fig. 6a).

Na Figura 6b, foi observado um maior aumento do pH da solução e da temperatura, em consonância às maiores intensidades de correntes investigadas. Ressalta-se a importância

de intensidades de corrente $< 1,0$ A, para que não ocorra uma grande passivação e dissolução do eletrodo na solução, além de um gasto excessivo com energia. Segundo Vasudevan (2014), elevadas intensidades de corrente ($> 1,5$ A) podem ocasionar o aumento da temperatura, perfazendo a ineficiência do processo de PE.

Figura 6 - Avaliação preliminar da intensidade de corrente (A) do processo de PE, em função do tempo de eletrólise. (a) [CIP mg L⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais: [500 mg L⁻¹ H₂O₂], pH inicial ~ 5,7 e taxa de 1,6 L ar min⁻¹ dissolvido.

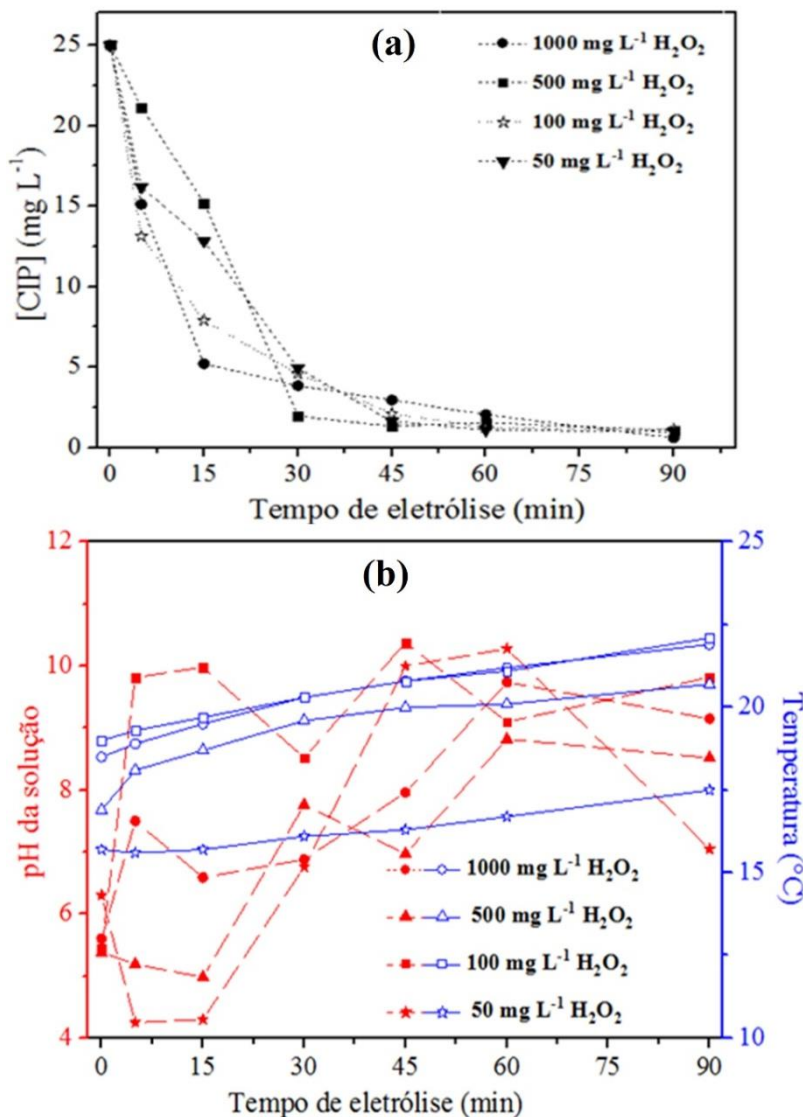


Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram investigadas concentrações iniciais de 50 a 1000 mg H₂O₂ L⁻¹ (ver Fig. 7). Foi possível observar resultados semelhantes da redução da [CIP] para ambas as concentrações iniciais de H₂O₂, obtendo-se um residual ~ 4 mg CIP L⁻¹, em 30 minutos de eletrólise,

conforme apresentado na Figura 7a. Em Fig 7b, comportamentos de aumento da temperatura semelhantes foram observados ($T \sim 18$ a 22 °C) para as diferentes concentrações de H_2O_2 , assim como, o pH da solução (~ 7 a 9), em tempo de eletrólise de 90 minutos.

Figura 7 - Avaliação preliminar da $[H_2O_2 \text{ mg L}^{-1}]$ do processo de PE, em função do tempo de eletrólise. (a) $[CIP \text{ mg L}^{-1}]$, (b) pH da solução e temperatura (°C). Condições experimentais: intensidade de corrente ($0,5 \text{ A}$), pH inicial $\sim 5,7$ e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As avaliações preliminares da eficiência das variáveis do processo de PE apresentaram resultados satisfatórios na redução da $[CIP]$ na solução, assim como, sugeriram a importância da aplicação simultânea da intensidade de corrente, $[H_2O_2]$ e injeção de uma taxa de ar dissolvido (ver Fig. 5). Consideráveis eficiência do processo de PE em intensidades de

corrente < 1 A (ver Fig. 6), e a necessidade de apenas concentrações ≤ 100 mg H_2O_2 L^{-1} (ver Fig. 7) para se alcançar resultados eficientes na descontaminação de CIP em solução.

5.3 TESTES EXPERIMENTAIS

Nesta seção foram investigadas a influência das variáveis $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, intensidade de corrente, pH inicial da solução e tempo de eletrólise, para verificar as melhores condições do processo de PE na descontaminação de CIP em solução. Em todos os experimentos foram monitorados a [CIP], exceto na seção 5.3.1 (absorbância), pH da solução e temperatura.

5.3.1 Influência da $[\text{Fe}^{2+}]$

Foram investigadas a influência das concentrações de 0,5 e 2 mg Fe^{2+} L^{-1} no processo de PE, utilizando as condições iniciais de intensidade de corrente (0,5 A), exceto Fig. 8e,f, $[100$ mg L^{-1} $\text{H}_2\text{O}_2]$, pH inicial da solução de 3 e taxa de 1,6 L ar min^{-1} dissolvido.

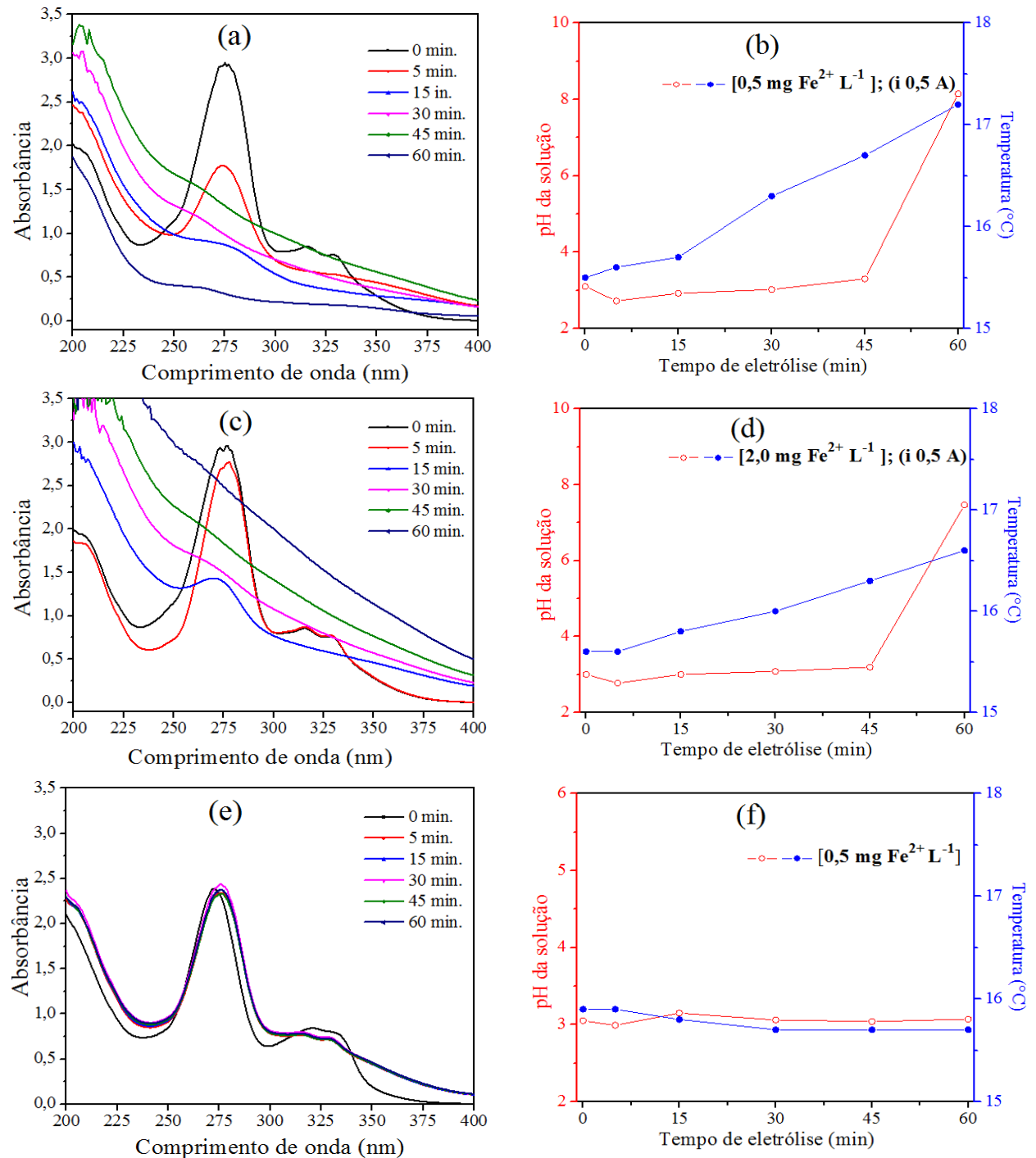
Para as condições experimentais que simultaneamente se baseava na presença de adição de $[\text{Fe}^{2+}]$ e intensidade de corrente, não foram possíveis a determinação da concentração residual da CIP em solução em tempos de eletrólises superiores a 5 min., conforme apresentado na Figura 8 (a.c). Nestas, foi possível identificar um comportamento atípico em comprimentos de onda de 400 a 200 nm, sugerindo, contudo, a complexação do Ferro total dissolvido com elementos dos eletrodos liberados e a molécula da CIP em solução.

Na presença de $[0,5$ mg Fe^{2+} $\text{L}^{-1}]$ e na ausência de intensidade de corrente o comportamento do espectro (400 a 200 nm) não apresentou alterações significativas na banda de intensidade de λ 275 nm, conforme apresentado na Figura 8e.

Na Figura 8 (b.d) o pH da solução permanece em meio ácido (pH $< 3,5$) em tempos de eletrólise inferiores a 45 min, perfazendo contudo, a condição ideal para baixa seletividade e estabilidade do $\cdot\text{OH}$ e da degradação da CIP via processo de PE (BRILLAS et al., 2009).

Salienta-se que em intensidades de corrente próximas a 0,5 A não ocorre um acréscimo significativo da temperatura da solução (ver Fig. (b.d.f)), não ocasionando autodecomposição do H_2O_2 pelo efeito de temperaturas elevadas ($T > 50$ °C) (BRILLAS et al., 2009).

Figura 8 - Influência da $[\text{Fe}^{2+}]$, em função do tempo de eletrólise (min). **(a.b)** $[0,5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}]$ e i (0,5 A); **(c.d)** $[2,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}]$ e i (0,5 A); **(e.f)** $[0,5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}]$. Condições experimentais de $[100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2]$, pH inicial da solução 3 e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

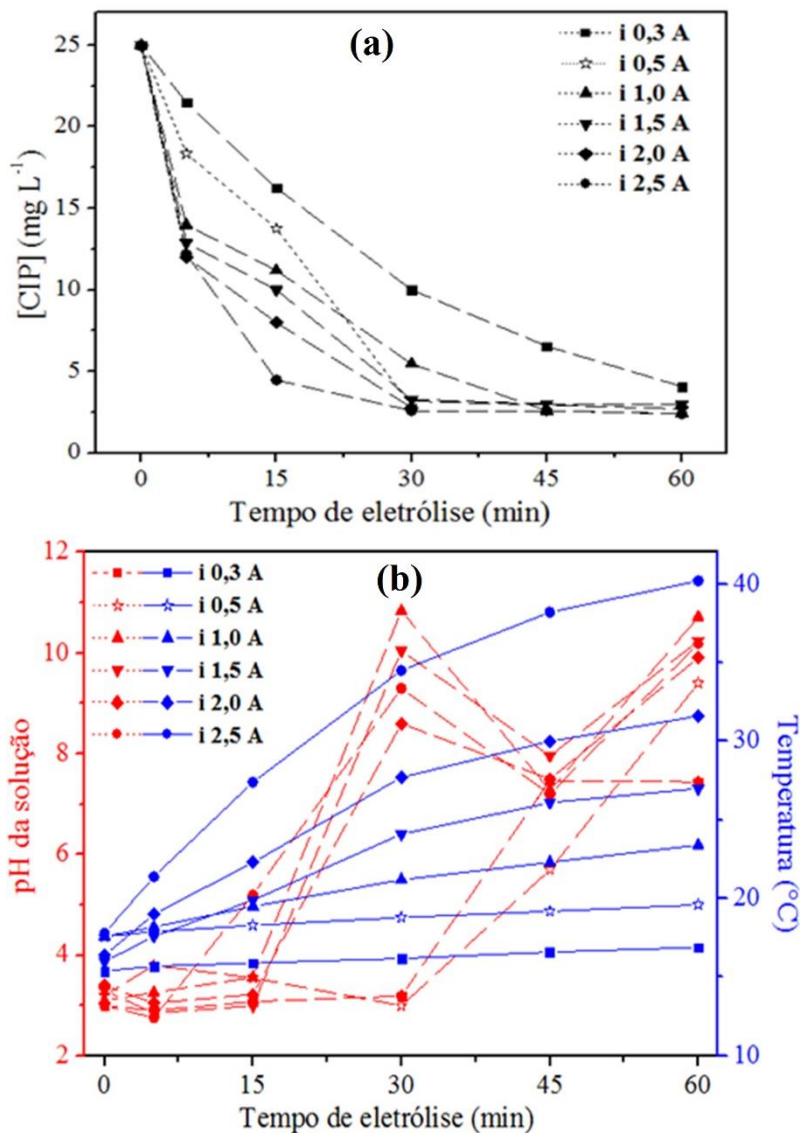
Na Figura 8f, não foi evidenciado a alteração do pH da solução, podendo esta possibilidade ser proveniente do não consumo de H^+ na solução, devido a ausência de

intensidade de corrente aplicada. Foi possível verificar que a adição de $[\text{Fe}^{2+}]$ não contribuiu com a eficiência do processo de PE, sendo esta variável excluída dos próximos experimentos.

5.3.2 Influência da Intensidade de corrente

Foram investigadas diferentes intensidades de corrente de 0,3 a 2,5 A. Comportamentos semelhantes de redução da [CIP] foram observados para as intensidades de corrente $\geq 0,5$ A, em tempo de eletrólise de 30 minutos (ver Figura 9a).

Figura 9 - Influência da intensidade de corrente, em função do tempo de eletrólise (min.). (a) [CIP mg L^{-1}], (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Condições experimentais de $[\text{100 mg L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2]$, pH inicial da solução de 3 e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Da mesma forma, para condições de intensidade de corrente superiores a 1,0 A foi possível verificar um aumento do pH da solução ($\text{pH} > 7$), favorecendo reações paralelas indesejáveis, como a eletrocoagulação. Um aumento significativo da temperatura também foi observado em intensidades de corrente $> 1,0$ A, conforme apresentado na Figura 9b.

A aplicação de intensidades de correntes elevadas pode acarretar além da passivação dos eletrodos, a dissolução dos elementos que perfazem a composição deste material, aumentando a transferência de massa para a fase líquida. Com uma maior dissolução de materiais dissolvidos no meio aquoso pode ocorrer uma maior geração de lodo no processo de PE.

Condições satisfatórias da eficiência do processo de PE foram observadas em intensidade de corrente de 0,5 A em tempos de eletrólise de 30 minutos, obtendo-se uma concentração residual de aproximadamente 3 mg CIP L^{-1} , conforme apresentado na Figura 9a.

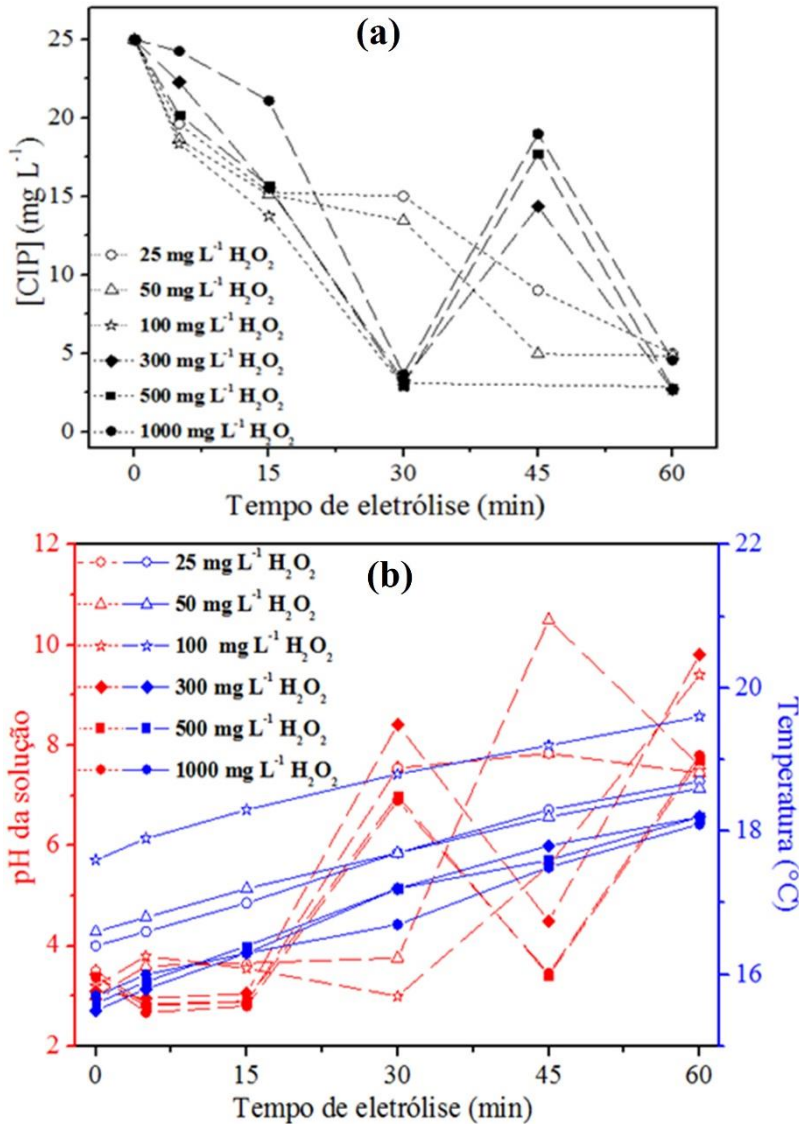
5.3.3 Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$

Concentrações iniciais de 25 a $1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ foram investigadas no processo de PE. Foi possível observar uma performance similar em $[\text{H}_2\text{O}_2 \geq 100 \text{ mg L}^{-1}]$, obtendo-se um residual de $\sim 3 \text{ mg CIP L}^{-1}$, em 30 minutos de eletrólise, conforme apresentado na Figura 10.

Um comportamento atípico foi identificado em $[300, 500 \text{ e } 1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}]$ em tempo de eletrólise de 45 minutos, ocasionando um aumento da [CIP] na solução. Este fator pode estar associado à presença de HCl e NaCl na solução, perfazendo na combinação destes elementos, a formação de espécies oxidantes de cloro ativo (WACHTER (2014)), que por sua vez podem estar reagindo com a molécula da CIP e formando neste período (45 minutos) compostos secundários indesejáveis (ATMACA, 2009).

Um fator importante na reação de PE é a permanência do pH da solução em meio ácido ($\text{pH} \sim 3,5$) para as condições de $[100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}]$ e tempo de eletrólise de 30 minutos (ver Fig. 10b), perfazendo novamente uma elevada eficiência da redução da $[\text{CIP} \sim 3 \text{ mg L}^{-1}]$, sugerindo neste período a possibilidade de degradação do composto investigado, conforme já abordado no Item 5.3.2.

Figura 10 - Influência da $[H_2O_2]$, em função do tempo de eletrólise (min.). (a) $[CIP\text{ mg L}^{-1}]$, (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}C$). Condições experimentais de intensidade de corrente 0,5 A, pH inicial da solução de 3 e taxa de $1,6\text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Comportamentos semelhantes foram observados no aumento da temperatura em ambas as condições iniciais $[H_2O_2]$ investigadas (ver Fig. 10 b). Dentro deste pressuposto, podemos destacar que a $[H_2O_2]$ não influencia no aumento da temperatura, sendo esta alterada em função do tempo de eletrólise para intensidades de correntes $> 1,5\text{ A}$ (ver. Item 5.3.2).

5.3.4 Influência do pH inicial da solução

O pH inicial da solução pode ser considerado um dos fatores mais importante a ser investigado no processo de PE na descontaminação da CIP em solução. Além de afetar diretamente na produção do $\cdot\text{OH}$, estabilidade e seletividade do H_2O_2 , capacidade de oxidação da molécula, e neste caso também no comportamento da molécula de CIP.

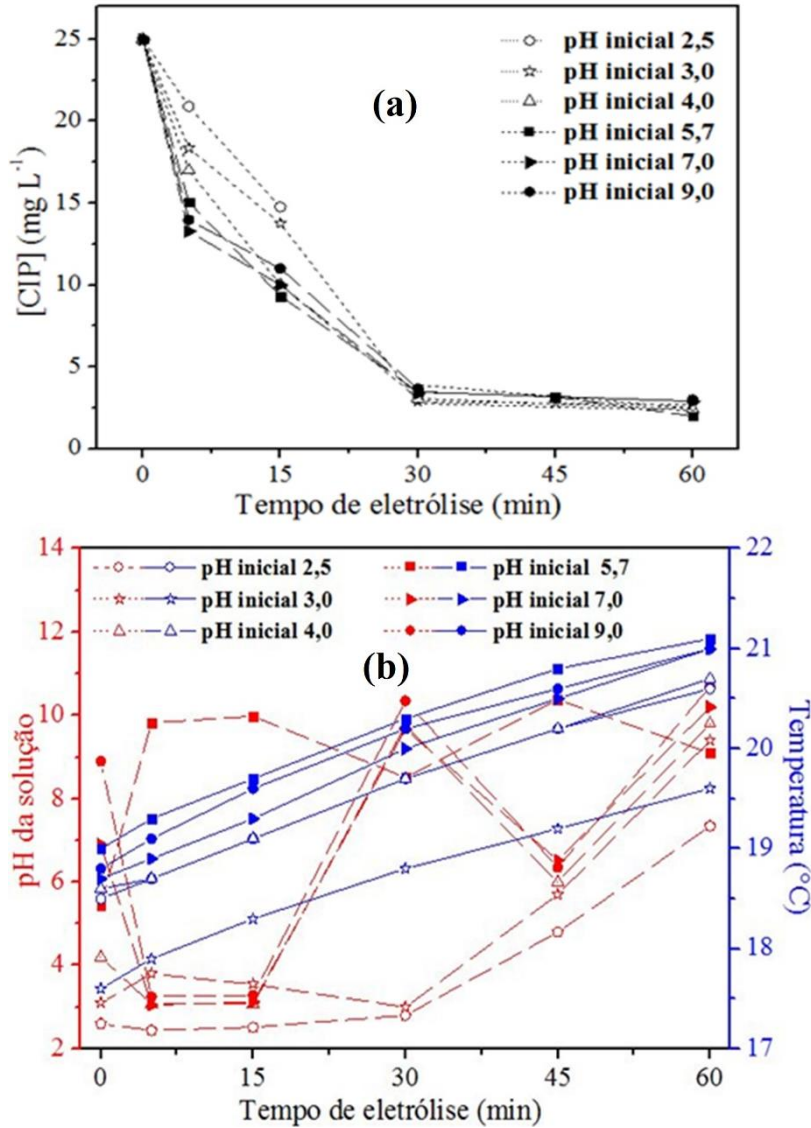
Foram investigadas determinadas condições de pHs iniciais da solução de 2,5 a 9. Comportamentos semelhantes foram observados na redução da $[\text{CIP} \sim 3 \text{ mg L}^{-1}]$ para as diferentes condições de pH inicial da solução investigada, em tempo de eletrólise de 30 minutos, conforme apresentado na Figura 11.

Considerando apenas a redução da $[\text{CIP}]$ na solução, poderíamos enfatizar a desnecessidade do ajuste do pH inicial da solução (pH 3), certificando contudo, a suscetibilidade da molécula da CIP por ataques de $\cdot\text{OH}$ em condições de pHs alcalinos (WACHTER, 2014). No entanto, Ghanbari e Moradi (2015) afirmam que em pHs básicos e alcalinos não se perfaz eficiente uma reação de oxidação, devido a baixa probabilidade de presença de $\cdot\text{OH}$ no meio, e ligeira instabilidade do H_2O_2 , perfazendo reações secundárias (coagulação/flotação/precipitação) ao invés de reações desejadas de oxidação (degradação e/ou mineralização) do composto (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

Em pH inicial da solução de 2,5 não foi possível a identificação da $[\text{CIP}]$ via técnica de espectrometria em tempos de eletrólise superiores a 15 minutos (ver Fig. 11a). Este fato pode estar relacionado com uma maior concentração de HCl utilizada na acidificação da CIP, sugerindo a presença do ânion (Cl^-), que por sua vez pode ser caracterizado pela coloração amarelada da solução (SILVA, 2012).

O comportamento de oscilação do pH durante o tempo de eletrólise pode estar vinculado com a transição de espécies de cloro ativo na solução. De acordo com Amaral (2012), Cl_2 e o ácido hipocloroso (HClO) encontram-se em pH 3, os íons hipoclorito (ClO^-) predominam em meios alcalinos ($\text{pH} > 7$), e HClO também é encontrado em pHs $< 7,0$.

Figura 11 - Influência do pH inicial da solução, em função do tempo de eletrólise (min.). (a) [CIP] mg L^{-1} , (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Condições experimentais de 100 mg L^{-1} H_2O_2 , intensidade de corrente $0,5 \text{ A}$ e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido.



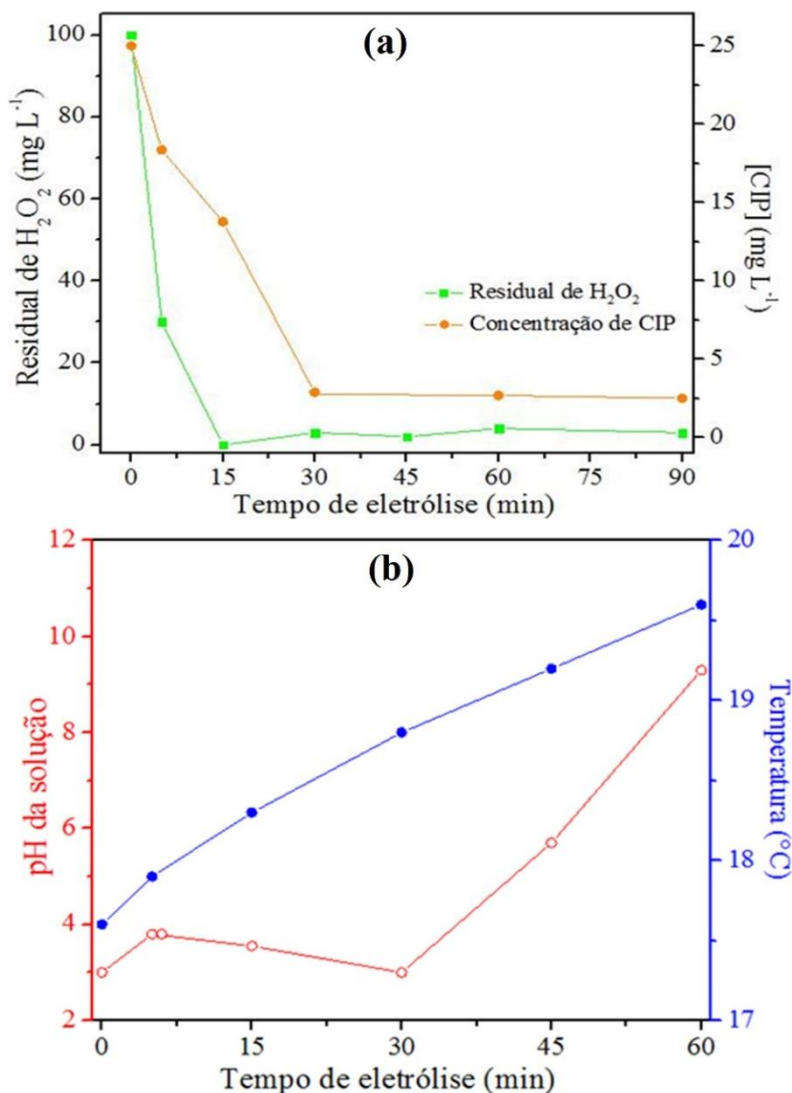
Fonte: Elaborado pelo autor.

A diminuição de pHs em determinados tempos de eletrólise pode estar associado a formação de ácidos orgânicos a partir da oxidação da CIP em solução (BAPTISTUCCI, 2012), visto que podem estar ocorrendo reações simultâneas entre as espécies de cloro ativo, elementos dissolvidos pelo eletrodo e a molécula da CIP. Outro fator que pode colaborar com as alterações de pHs durante a eletrólise é a protonação/desprotonação da CIP, visto que espécies de H^+ são liberados continuamente para a solução (WACHTER, 2014).

5.4 CONDIÇÃO IDEAL DO PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (PE)

As avaliações preliminares e a investigação das variáveis do processo de PE foram fundamentais para identificar a melhor condição do processo na descontaminação da CIP em solução. Em condições experimentais de pH inicial da solução 3, $[100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2]$, intensidade de corrente 0,5 A, taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido e tempo de eletrólise de 30 minutos, foi possível alcançar um residual da $[CIP] \sim 3 \text{ mg L}^{-1}$, permanecendo constante até 60 minutos, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Condição ideal do processo de PE, em função do tempo de eletrólise (min). **(a)** $[CIP]$ e Residual de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ mg L}^{-1}$. **(b)** pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Condições experimentais de pH inicial da solução 3, $[100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2]$, intensidade de corrente 0,5 A e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar o consumo da $[H_2O_2]$ residual após 30 minutos (ver Fig. 12ab) em meio reacional de pH da solução $< 3,5$, sugerindo a oxidação parcial da CIP.

Para estas mesmas condições do processo de PE, também foram realizadas análises dos íons metálicos, alumínio (Al), Cloro (Cl), Cálcio (Ca), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Níquel (Ni) e Cobre (Cu), para verificar a possibilidade de dissolução dos elementos contidos na composição do eletrodo de aço inoxidável 304. Na Tabela 3 está apresentada a caracterização da solução de CIP tratada pelo processo de PE em tempos de eletrólise de 5 a 90 min.

Tabela 3- Caracterização de íons metálicos da solução de CIP tratada pelo processo de PE.

Tempo de eletrólise (min)	Íons metálicos ($mg L^{-1}$)							
	Al	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
5	6,7	201,7	9,10	6,37	0,54	22,57	4,23	9,04
15	18,0	128,68	9,31	7,83	0,84	28,85	6,27	0,17
30	11,1	193,8	3,71	0,45	0,50	1,75	1,67	0,43
45	0	126,4	11,07	5,22	2,02	33,13	9,19	0
60	17,1	103,58	7,01	0,21	2,16	1,86	7,56	0
90	9,3	107,32	3,25	0,62	3,24	3,50	8,65	0
CONAMA (Água doce/Classe III)	0,2	250	-	0,05	0,5	5	0,025	0,013

Fonte: Elaborado pelo autor.

A presença de cálcio em solução pode ser explicada pela utilização deste elemento na confecção dos eletrodos de aço inoxidável, uma vez que tem em sua finalidade aumentar a resistência a corrosão, acelerar a velocidade de formação de um filme para aumentar a liberação de Ferro e Níquel e retardar a liberação de Cromo para a solução (ver Tabela 3).

Inicialmente a CIP apresenta uma condição inicial de $0,095 mg Cloro L^{-1}$, no entanto é observado um aumento da concentração para $201,7 mg Cloro L^{-1}$ em 5 minutos, posteriormente um decréscimo ocorre para tempos de eletrólise > 5 minutos, este fato pode sugerir a presença de oxidação no meio reacional, uma vez que o cloro está sendo consumido.

Para a aplicação do processo de PE é recomendado um tempo de eletrólise de apenas 30 minutos, visto que são identificados concentrações de íons metálicos em tempos de eletrólise superiores.

6 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento desta pesquisa, foi possível identificar que as variáveis do processo de PE perfizeram uma excelente performance na descontaminação da CIP na solução.

O processo de PE apresentou um melhor desempenho quando simultaneamente foram utilizados $[H_2O_2]$, injeção de ar dissolvido, intensidade de corrente e pH da solução em meio ácido (próximo a 3). Em condições de pH da solução > 6 , pode favorecer reações secundárias indesejadas (coagulação/floculação/precipitação), não ocorrendo contudo a degradação da molécula da CIP.

A adição de uma $[Fe^{2+}]$ dificultou a identificação da CIP via técnica de espectrometria, sugerindo a complexação de íons de Ferro dissolvido na presença da molécula de CIP em meio básico e/ou alcalino.

Intensidade de correntes $> 1,5$ A podem comprometer o princípio fundamental do processo de PE, visto que, ocorre um aumento na temperatura da solução ($T > 40$ °C), perfazendo, contudo a rápida decomposição do H_2O_2 , convertendo em radicais hidroperoxilas ($OH\cdot_2$), sendo estes mais seletivos e menos oxidativos.

Sugere-se que o processo de PE foi favorecido em suas reações de oxidação, pela produção eletroquímica de espécies cloro ativo. No entanto, quando aplicados em condições iniciais elevadas de $H_2O_2 > 300$ mg L^{-1} , corroboram com a dissolução dos elementos do material do eletrodo, maximizando na interferência da determinação da CIP via espectrometria.

Embora o processo da PE tenha apresentado uma ótima performance da descontaminação da CIP em solução [~ 3 mg L^{-1}], foi possível identificar concentrações de íons metálicos superiores aos limites máximos estabelecidos pela CONAMA n° 357/2005 (BRASIL, 2005).

Outra evidência da degradação da CIP foi observada no consumo da $[H_2O_2]$ em tempos de eletrólise inferiores a 30 minutos, em condições de pH ácido (pH ~ 3).

Contudo, podemos destacar que o processo de PE pode ser considerado um método alternativo aplicado como polimento final (terciário) em águas residuárias hospitalares, dentre outras, minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte deste contaminante em corpos hídricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, Lucio Cesar et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1, p. 21-30, 2011.

AMARAL, Bruno Rochetti. **Degradação Eletroquímica de desreguladores endócrinos: o hormônio metiltestosterona**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

AMÉRICO, Marcos Antônio; MOSSIN, Simone Aparecida Galerani; NISHIYAMA, Paula. Perfil de fármacos por espectrofotometria no ultravioleta. **Rev. bras. anal. clín.**, v. 40, n. 4, p. 257-259, 2008.

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

ARIENZO, M. et al. Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP). **Chemosphere**, v. 44, n. 6, p. 1339-1346, 2001.

ATMACA, Eyup. Treatment of land fill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109-114, 2009.

BAPTISTUCCI, Cintia Bardauil. **Degradação do antibiotic Ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BORBA, Fernando Henrique. **Aplicação do processo Eletro-Fenton no tratamento de efluente de curtume**. 2012. 152 f. Tese de Doutorado (Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

BOXALL, A. B. A. The environmental side effects of medication. **EMBO reports**, v. 5, n. 12, p. 1110-1116, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

BRILLAS, Enric. Catalytic effect of Fe 2+, Cu 2+ and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. **New Journal of Chemistry**, v. 28, n. 2, p. 314-322, 2004.

BRILLAS, Enric; CASADO, Juan. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 47, n. 3, p. 241-248, 2002.

BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi; OTURAN, Mehmet A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, Wen-Shing; LIN, Sheng-Zi. Destruction of nitrotoluenes in wastewater by electro-Fenton oxidation. **Journal of hazardous materials**, v. 168, n. 2, p. 1562-1568, 2009.

CRESPILHO, Frank Nelson.; REZENDE, Maria Olimpia Oliveira. Eletroflotação: Princípios e Aplicações, **Editora Rima**, São Carlos, 1ª Ed., 96 p, 2004.

ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R. et al. Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 3, p. 1-12, 2015.

FENG, Ling et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical engineering journal**, v. 228, p. 944-964, 2013.

GARCIA-SEGURA, Sergi et al. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton: From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 588-598, 2014.

GARCIA-SEGURA, Sergi; BRILLAS, Enric. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 681-691, 2016.

GHANBARI, Farshid; MORADI, Mahsa comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 499-506, 2015.

GOZZI, Fábio et al. Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

GU, Cheng; KARTHIKEYAN, K. G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 23, p. 9166-9173, 2005.

HADDAD, Tarek; KÜMMERER, Klaus. 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, 2014.

HUBICKA, Urszula. Photodegradation assessment of ciprofloxacin, moxifloxacin, norfloxacin and ofloxacin in the presence of excipients from tablets by UPLC-MS/MS and DSC. **J Chem Cent**, v. 7, p. 1-12, 2013.

JALIL, M. Eugenia Roca; BASCHINI, Miria; SAPAG, Karim. 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.

KOLPIN, Dana W. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental science & technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KÜMMERER, Klaus. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.

KURT, Ugur; APAYDIN, Omer; GONULLU, M. Talha. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. **Journal of hazardous materials**, v. 143, n. 1, p. 33-40, 2007.

LANGLOIS, Marie-Hélène et al. Protonation equilibrium and lipophilicity of moxifloxacin. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 37, n. 2, p. 389-393, 2005.

LIMA, Cláudia Maria Russo Lima. **Aplicabilidade da eletrocoagulação, eletrocoagulação seguida de reativo de Fenton e eletro-Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2010. 129 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

LIN, Chia-Chang; WU, Min-Shan. Degradation of ciprofloxacin by UV/S 2 O 8 2- process in a large photoreactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 285, p. 1-6, 2014.

MACHADO, Kelly C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016.

Manual Técnico de Aço Inoxidável. Disponível em <<http://kloecknermetals.com.br/pdf/3.pdf>>. Acesso em: 05 de Agosto de 2016.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, p. 188-197, 2009.

MOLLAH, M. Yousuf A. et al. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MOREIRA, Francisca C. et al. Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142, p. 877-890, 2013.

MOREIRA, Francisca C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

NAIDU, Ravi et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350-357, 2016.

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, Raquel F. Pupo; OLIVEIRA, Mirela C.; PATERLINI, Willian C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

OLIVEIRA JR. Renato Prado; MARTINS, Davi Evandro Amorim; DE OLIVEIRA, Maria Auxiliadora Silva. Produção Eletroquímica de Cloro Ativo, uma alternativa viável para Processos de Desinfecção. **Anais do 12º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XII ENCITA**. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2006.

OTURAN, Nihalet al. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, p. 92-97, 2013.

OTURAN, Nihal; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes: a kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 39, p. 10605-10611, 2010.

ÖZCAN, Ali et al. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 616, n. 1, p. 71-78, 2008.

PASQUALE, Timothy R.; TAN, James S. Nonantimicrobial effects of antibacterial agents. **Clinical infectious diseases**, v. 40, n. 1, p. 127-135, 2005.

PÉREZ, Tzayamet al. Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 173-181, 2015.

PERINI, João Angelo; PEREZ-MOYA, Montserrat; NOGUEIRA, Raquel F. Pupo. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 259, p. 53-58, 2013.

ROCHA, Diego Pessoa et al. Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana. **Química Nova**, v. 34, p. 111-118, 2011.

SALVADOR, Terezinha; MARCOLINO JR, Luiz H.; PERALTA-ZAMORA, Patricio. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANZ, J et al. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p.45-50. 2003.

SHEMER, Hilla; KUNUKCU, Yasemin Kacar; LINDEN, Karl G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.

SHENG, Yiping et al. Degradation of acid fuchsin by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 4, p. 547-554, 2010.

SILVA, Jaime Rodrigues. **Desenvolvimento de Metodologia para eletrodegradação de ciprofloxacina por agentes oxidantes gerados in situ**. 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão (SE), 2012.

SIRÉS, Ignasi; BRILLAS, Enric. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment international**, v. 40, p. 212-229, 2012.

SIRÉS, Ignasi et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

SIRÉS, Ignasi et al. Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation: comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica acta**, v. 52, n. 1, p. 75-85, 2006.

SOUZA, Marcus VN et al. Ciprofloxacina, uma importante fluorquinolona no combate ao antraz. **Rev. Bras. Farm**, v. 85, n. 1, p. 13-18, 2004.

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

TERNES, Thomas; JOSS, Adriano. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances-the challenge of micropollutants in urban water management. **Water Intelligence Online**, v. 5, p. 9781780402468, 2006.

TRIVEDI, Paras; VASUDEVAN, Dharni. Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 9, p. 3153-3158, 2007.

VASUDEVAN, Subramanyan. An efficient removal of phenol from water by peroxi-electrocoagulation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 53-57, 2014.

VIEIRA, Lígia Maria Mendonça. **Síntese e caracterização de complexos de paládio (II), platina (II), zinco (II) e cobre (II) com ligantes do grupo fluorquinolonas**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2007.

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.

WANG, Aimin. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3, p. 393-399, 2008.

WANG, Ying et al. The electrochemical degradation of ciprofloxacin using a SnO₂-Sb/Ti anode: Influencing factors, reaction pathways and energy demand. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 79-89, 2016.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water research**, v. 41, n. 18, p. 4164-4176, 2007.

WIJESINGHE, TL Sudesh L.; BLACKWOOD, Daniel John. Real time pit initiation studies on stainless steels: the effect of sulphide inclusions. **Corrosion Science**, v. 49, n. 4, p. 1755-1764, 2007.

YAHYA, MunaSh et al. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: kinetics and oxidation products. **Chemosphere**, v. 117, p. 447-454, 2014.

ZUO, Yuegang; HOIGNE, Juerg. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 1014-1022, 1992.