



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

LUANA RUWER DAMKE

**APLICAÇÃO DO PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE UMA
SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP) UTILIZANDO ELETRODO DE FERRO
FUNDIDO**

CERRO LARGO

2016

LUANA RUWER DAMKE

**APLICAÇÃO DO PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE UMA
SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP) UTILIZANDO ELETRODO DE FERRO
FUNDIDO**

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

Orientador. Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO

2016

DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação

Damke, Luana Ruwer

Aplicação do processo Eletro-Fenton na remoção de uma solução de Ciprofloxacina (CIP) utilizando eletrodo de ferro fundido/ Luana Ruwer Damke. -- 2016.

42 f.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

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

1. Poluentes emergentes. 2. Ciprofloxacina (CIP). 3. Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs). I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

LUANA RUWER DAMKE

**APLICAÇÃO DO PROCESSO ELETRO-FENTON NA REMOÇÃO DE UMA
SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA (CIP) UTILIZANDO ELETRODO DE FERRO
FUNDIDO**

Trabalho de conclusão do curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharelado 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



Msc. Mateus Gustavo Sausen



Prof. Dr. Bruno M. Wenzel

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Lisméia Ruwer e Nelson Davi Damke, que sempre estiveram do meu lado, me apoiando em todas as decisões tomadas, fazendo com que esta etapa da minha vida fosse alcançada.

A minha irmã Victória Fernandes por fazer parte dessa fase da minha vida.

Ao meu companheiro Cleiton Luis Martiny que durante todo esse tempo, sempre esteve do meu lado me apoiando e incentivando.

Ao Prof. Dr. Fernando Henrique Borba pela orientação, incentivo e dedicação para a realização deste trabalho.

A todos os professores do curso de Engenharia Ambiental que durante a graduação passaram todos os seus conhecimentos.

Aos amigos Djonathan Lenz e Alexandre Schäffer pela amizade e auxílio.

As colegas de graduação e companheiras Jéssica Aguiar, Adriane Weyh, Mariana Jung, Francine Bueno, Camila Zorzo, Alexia Jung, Jéssica Deuschle, Letícia Kupski, Ariane Lyra. À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), seu corpo docente, direção, administração e equipe técnica pela oportunidade de estudo e formação superior.

E a todos os envolvidos direta ou indiretamente neste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura molecular da CIP..... | 14 |
| Figura 2 - Distribuição das espécies de CIP em função do pH. | 15 |
| Figura 3 – Diagrama de Pareto dos coeficientes das variáveis do processo EF..... | 30 |
| Figura 4 – Superfície de resposta da remoção de CIP, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D. | 31 |
| Figura 5 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos. | 32 |
| Figura 6 – Avaliação da concentração inicial de H ₂ O ₂ em função do tempo de eletrólise. (a) concentração de CIP (mg L ⁻¹), (b) [H ₂ O ₂] consumido (mg L ⁻¹), (c) pH da solução, (d) [Fe] dissolvido (mg L ⁻¹). | 33 |
| Figura 7 – Avaliação da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. (a) concentração de CIP (mg L ⁻¹), (b) [H ₂ O ₂] consumido (mg L ⁻¹), (c) pH da solução, (d) [Fe] dissolvido (mg L ⁻¹). | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Valores codificados e reais aplicados no DCCR | 24 |
| Tabela 2 – Caracterização da solução de Ciprofloxacina (25 mg L^{-1}) | 26 |
| Tabela 3 – Testes experimentais do processo EF na remoção da CIP | 27 |
| Tabela 4 – Corridas experimentais do DCCR na remoção da CIP em função do tempo de eletrólise de 3 min | 28 |

LISTA DE NOMENCLATURAS

| | |
|-------|--|
| CE | Célula eletroquímica |
| CIP | Ciprofloxacina |
| EF | eletro-Fenton |
| PEOAs | Processos eletro-oxidativo avançados |
| DCCR | Delineamento Central Composto Rotacional |
| MSR | Metodologia de Superfície de Resposta |
| FTD | Ferro Total Dissolvido |
| VIR | Variável Independente do Reator |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1 OBJETIVO | 12 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 13 |
| 2.1 MEDICAMENTOS | 13 |
| 2.2 DESCARTE DE MEDICAMENTOS | 13 |
| 2.3 CIPROFLOXACINA (CIP) | 14 |
| 2.4 PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS (PEOAS) | 15 |
| 2.4.1 Processo eletro-Fenton (EF) | 16 |
| 2.4.1.1 Influência do pH | 18 |
| 2.4.1.2 Influência da concentração do H ₂ O ₂ | 18 |
| 2.4.1.3 Influência da concentração do Fe ²⁺ | 19 |
| 2.4.1.4 Influência do O ₂ | 19 |
| 2.4.1.5 Influência da intensidade de corrente | 20 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 3.1 REAGENTES | 21 |
| 3.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS | 21 |
| 3.2.1 Determinação do pH | 21 |
| 3.2.2 Determinação da concentração de ferro total dissolvido (FTD) | 21 |
| 3.2.3 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio [H₂O₂] | 22 |
| 3.3 CIPROFLOXACINA (CIP) | 22 |
| 3.4 PERFORMANCE ELETRO-FENTON (EF) | 22 |
| 3.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) | 23 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 26 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIPROFLOXACINA (CIP) | 26 |
| 4.2 TESTES PRELIMINARES | 26 |
| 4.3 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR) | 28 |

| | |
|---|----|
| 4.4 CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS DO DCCR | 32 |
| 5 CONCLUSÃO | 36 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 37 |

RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a aplicação do processo eletro-Fenton (EF) na remoção de Ciprofloxacina em solução aquosa. Foi confeccionado um reator de escala laboratorial em sistema batelada, constituído a partir de um béquer de borosilicato composto por 4 placas de ferro fundido, com área efetiva entre placas de 152,22 cm². Os experimentos foram conduzidos em pH inicial da solução de 5,6 e as variáveis investigadas foram: intensidade de corrente (I) (A), [H₂O₂] (mg L⁻¹) e taxa de O₂ dissolvido (L min⁻¹). Em tempos de eletrólise de 0 a 90 minutos, foram retirados alíquotas da amostra para análise imediata de concentração de CIP, residual de H₂O₂, pH da solução e ferro total dissolvido (FTD). Aplicando a metodologia de superfície de resposta (MSR) foi possível avaliar as melhores condições experimentais do processo: I (0,4 – 0,8 A), [H₂O₂] (> 400 mg L⁻¹) e tempo de eletrólise de 3 minutos, obtendo uma remoção da CIP superior a 83%. Sugere-se que reações paralelas e/ou simultâneas de eletrocoagulação e eletro-oxidação podem estar ocorrendo no reator EF. Este fato pode estar associado com a presença de íons de Ferro dissolvido na solução em condições de pH ≈ 7 e com o consumo imediato da concentração inicial de H₂O₂, favorecendo reações via eletrocoagulação. No entanto, os princípios do processo EF perfazem que na presença de H₂O₂, íons de ferro e injeção de O₂ dissolvido no meio reacional, ocorre a geração de radical hidroxila (*OH), favorecendo reações de oxidação (degradação e/ou mineralização) da CIP. O processo EF foi eficiente na remoção da CIP, possibilitando a minimização dos impactos no meio ambiente e prevenção às alterações e/ou mutações na flora e fauna aquática, assim como na saúde humana.

Palavras-chave: Poluente Emergentes. Ciprofloxacina. Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs)

ABSTRACT

The following research aimed to evaluate the application of electro-Fenton (EF) process on the removal of Ciprofloxacin in aqueous solutions. A batch reactor on a laboratory-scale was developed, consisting on a borosilicate bequer composed of 4 molten iron plates, with effective area between plates of 152,22 cm². The experiments were conducted with an initial solution pH of 5,6 and the investigated variables were: current intensity (I) (A), [H₂O₂] (mg L⁻¹), rate of O₂ dissolved (L min⁻¹). At electrolysis time of 0 to 90 min, aliquots were removed from the samples for immediate analysis of CIP concentration, residual H₂O₂, solution pH and total dissolved iron (TDI). Applying a response surface methodology (RSM) it was possible to evaluate the best experimental conditions of the process: I (0,4 – 0,8 A), [H₂O₂] (> 400 mg L⁻¹) at electrolysis time of 3 min, acquiring a removal superior of 83% of the CIP. Suggestion is that parallel reactions and/or simultaneous electrocoagulation and electro-oxidation may be occurring at the EF reactor. This fact may be associated with the presence of iron ions dissolved on the solution at conditions of pH ~ 7 and immediate consume of the initial concentration of H₂O₂, favoring nevertheless reactions via electrocoagulation. However, the principles of EF process dictate that at the presence of H₂O₂, iron ions and dissolved O₂ injection at reactive environment occurs a hydroxyl radical ([•]OH) generation, concluding on oxidation reactions (degradation and/or mineralization) of CIP. The EF process was efficient on the CIP removal, enabling the declination of environment impacts and prevention regarding to the alterations and/or mutations on the aquatic fauna and flora, as well as on the human health.

Keywords: Emerging Pollutant. Ciprofloxacin. Advanced Electro-Oxidative Processes (AOPs).

1 INTRODUÇÃO

Problemas ambientais vêm sendo cada vez mais relatados em países desenvolvidos ou em desenvolvimento, devido ao uso inadequado dos recursos naturais, à ineficiência da legislação, à falta de conscientização ambiental, dentre outros. Atualmente, um grupo de contaminantes vem sendo identificado em mananciais superficiais, subterrâneos e águas destinadas ao abastecimento público, sendo conhecido e caracterizado como poluentes emergentes. Dentre estes, podemos destacar os compostos farmacêuticos, cosméticos, pesticidas, entre outros que são dispostos no meio ambiente de forma inadequada (MACHADO et al., 2016).

Um dos antibióticos utilizados para combater bactérias, encontradas tanto de doenças humanas quanto veterinárias é a fluoroquinolona antimicrobiana, mais conhecida como Ciprofloxacina (CIP) (BONGAERTS et al., 1993). A molécula deste antibiótico será degradada em condições de pH da solução inferior a 7, devido a alta solubilidade nestas condições (JIANG et al., 2013).

As estações de tratamento de esgoto (ETEs) convencionais têm baixa eficiência na remoção destes compostos, acarretando na contaminação dos mananciais, alterando significativamente a qualidade da biota e oferecendo risco a saúde da população (NAIDU et al., 2016).

Atualmente as leis de âmbito nacional não estabelecem padrões que regulamentam a quantidade máxima permitida desses contaminantes no meio ambiente, encontrados em águas residuárias, oriundas de estações de tratamento de esgoto, efluentes industriais, efluentes domésticos entre outros.

Neste contexto, se faz necessário a aplicação de tecnologias alternativas na busca de remoção e/ou degradação destes compostos, devido à persistência destes no meio ambiente em virtude de sua baixa biodegradabilidade. A comunidade científica tem avaliado um grupo de processos capazes de mineralizar, degradar e/ou remover estes compostos, sendo conhecidos como processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs).

O processo eletro-Fenton é baseado na geração contínua de H_2O_2 a um cátodo alimentado com O_2 , juntamente com a adição de ferro, sendo capaz de produzir o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), aumentando a taxa de degradação dos poluentes (BRILLAS et al., 1998).

Nesta pesquisa foi utilizada a combinação de cátodo e ânodo de ferro fundido. Foram testadas concentrações do reagente Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (mg L^{-1})), assim como condições de taxa de O_2 dissolvido (L min^{-1}), pH inicial da solução, intensidade de corrente (A) e tempo de

eletrólise (min). Para determinar as condições ótimas do processo EF foi aplicado uma metodologia de superfície de resposta (MSR).

1.1 OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar a aplicação do processo eletro-oxidativo avançado, denominado eletro-Fenton (EF) na descontaminação de uma solução aquosa contendo Ciprofloxacina.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MEDICAMENTOS

Os antibióticos são de ampla utilização na medicina, a fim de tratar e prevenir doenças. A venda e utilização desses produtos farmacêuticos vêm aumentando ao longo do tempo, tendo como consequência as substâncias desses produtos sendo encontradas em efluentes de hospital, estações de tratamento de esgoto (ETEs), águas superficiais e subterrâneas, resultando em diferentes concentrações (LINDBERG et al., 2007; KUMMERER et al., 2001; MACHADO et al., 2016; NAIDU et al., 2016).

Os antibióticos são medicamentos com substâncias específicas capazes de eliminar ou impedir o aumento de bactérias causadoras de doenças e danosas ao organismo. O uso inadequado de antibióticos pode fazer com que as bactérias fiquem resistentes, conseguindo se defender dos medicamentos, causando complicações à saúde e ao meio ambiente (ANVISA).

Ambos os antibióticos metabolizados e não metabolizados, secretados através da urina e das fezes, foram detectados em estações de tratamento de águas residuais e águas superficiais. (MCARTHUR et al., 2000; MACHADO et al., 2016; NAIDU et al., 2016). Devido ao pouco conhecimento em termos de toxicidade, impactos e comportamentos dos medicamentos, estes devem ser monitorados adequadamente e regulamentados em leis (LAPWORTH et al., 2012).

Fick et al., (2009) investigaram a possível contaminação da água potável por antibióticos e outros produtos farmacêuticos em uma indústria de medicamentos, onde foram encontrados altos níveis de antibióticos, incluindo a ciprofloxacina, enoxacina, ofloxacina e trimetoprim em amostras de água. Com esse tipo de contaminação, os efluentes devem ser submetidos a tratamentos avançados, que possam remover com eficiência os medicamentos, ou em grande parte, melhorar a biodegradabilidade desses.

2.2 DESCARTE DE MEDICAMENTOS

O descarte inadequado de resíduos farmacêuticos e o uso de tratamentos convencionais de baixa eficiência em águas residuárias, têm causado efeitos adversos no ambiente aquático (HIRSCH et al., 1999; ZUCCATO et al., 2000; CUNNINGHAM et al., 2006). Se tratamentos convencionais limitam a eficácia em degradar os poluentes, novas

tecnologias devem ser consideradas (MASCOLO et al., 1995; LOPEZ et al., 1997), como processos de oxidação avançada (POAs), eletro-oxidação avançada (PEOAs), eletro-oxidação (EO), entre outros, que tem a capacidade de degradar compostos orgânicos e mineralizá-los parcialmente (GOGATE E PANDIT, 2004a; GOGATE E PANDIT, 2004b; PARSONS, 2005).

Estudos têm sido realizados sobre o risco ambiental que os produtos farmacêuticos causam no meio ambiente (HALLING-SORENSEN et al., 2000; GOLET et al., 2002; LINDBERG et al., 2007). Estes estudos relatam que medicamentos são encontrados em efluentes hospitalares, esgotamentos sanitários, passando pela estação de tratamento de esgoto (ETE) até atingir as águas superficiais (VASCONCELOS et al., 2009).

Estes poluentes afetam a qualidade da água e são considerados poluentes emergentes, uma vez que eles não são regulamentados, e assim tornam-se potencialmente tóxicos para os ecossistemas e os seres humanos (BRILLAS et al., 2015).

Vários antibióticos vêm contaminando águas superficiais no Mar do Sul da China. As concentrações dos antibióticos na água foram relacionadas com a demanda química de oxigênio e nitrato. Análises indicaram que o esgoto doméstico não tratado foi a principal fonte de poluição da região e que as fluoroquinolonas tiveram capacidade de adsorção em sedimentos e elevados riscos ao meio aquático (CHEN et al., 2015).

2.3 CIPROFLOXACINA (CIP)

A Ciprofloxacina (CIP) é uma fluoroquinolona antimicrobiana que é utilizado para combater as bactérias gram-positivas e gram-negativas, usadas contra doenças humanas e veterinárias (BONGAERTS et al., 1993), com uma estrutura molecular detalhada por Jalil et al., (2015) (ver Figura 1) e com a seguinte fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$:

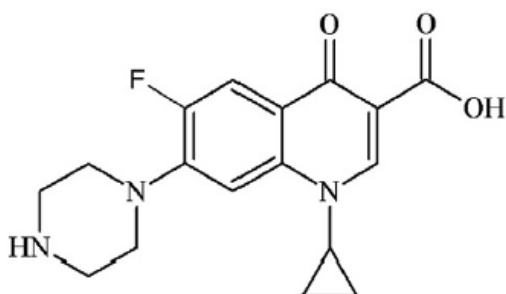
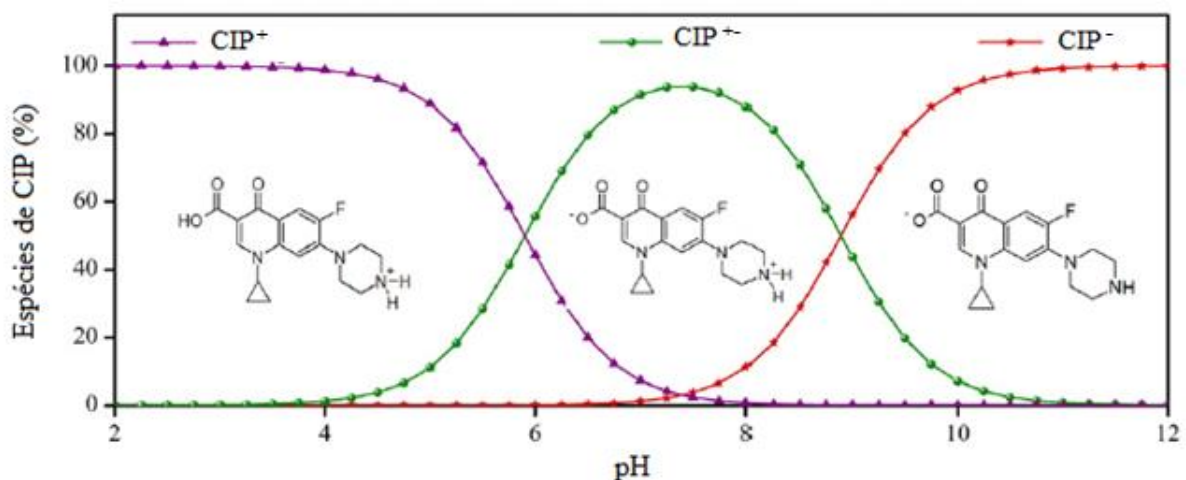


Figura 1 - Estrutura molecular da CIP.

A Ciprofloxacina tem uma elevada solubilidade aquosa sob várias condições de pH e uma maior estabilidade em sistemas de solo e águas residuárias (GOLET et al., 2003; VASUDEVAN et al., 2009). A molécula de CIP com pH inferior a 6,1 é considerada de íons positivos (cátions), já com pH de 6,1 a 8,7 são moléculas de íons dipolo, quando o pH é maior que 8,7, a molécula da CIP é um íon negativo (aniôn) (JIANG et al., 2013). A partir disso, é possível perceber que em moléculas com carga positiva tem alta solubilidade, a molécula de CIP será degradada em condições de pH da solução abaixo de 7 (ver Figura 2).

Figura 2 - Distribuição das espécies de CIP em função do pH.

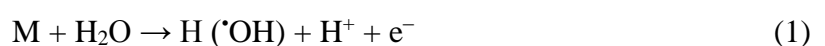


Fonte: Jalil et al., 2015.

O aumento das concentrações de antibióticos no meio ambiente pode causar mutação cromossômica das bactérias existentes, resultando na geração de fluoroquinolona resistentes (HALLING-SORENSEN et al., 1998), com isso, ocorre a difícil degradação da molécula de CIP.

2.4 PROCESSOS ELETRO-OXIDATIVOS AVANÇADOS (PEOAS)

Os processos eletro-oxidativos avançados (PEOAs) geram *in situ* espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), podendo mineralizar a maioria dos compostos orgânicos. O mais comum dos PEOAs é a oxidação eletroquímica (OE), onde os compostos orgânicos são diretamente oxidados na superfície do ânodo (M) e mais rapidamente atacados pelo ($\cdot\text{OH}$), formando depois da oxidação da água em O_2 subprodutos intermediários, conforme apresentado na Equação 1 (FLOX et al., 2006; PANIZZA E CERISOLA, 2009).



O processo eletro-Fenton (EF) aumenta o poder de oxidação do H_2O_2 com a adição de uma quantidade de Fe^{2+} para produzir Fe^{3+} e $\cdot\text{OH}$ na reação Fenton (ver Equação 2) a um pH ótimo ≈ 3 (DIRANY et al., 2012). Outros PEOAs como Eletro-Foto-Fenton (EFF) UVA ou solar (EFFS) envolvem sistemas de irradiação UVA artificial e luz solar direta, respectivamente (FLOX et al., 2007). A irradiação promove: (i) a foto-redução de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ a Fe^{2+} com geração $\cdot\text{OH}$ (ver Equação 3) e (ii) a fotólise de $\text{Fe}(\text{OOOCR})^{2+}$ a partir de produtos de reação-carboxilato (ver Equação 4) (SIRÉS et al., 2014).



Antonin et al., (2015a) aplicaram os processos de eletro-oxidação avançada (eletro-Fenton, eletro-foto-Fenton, eletro-foto-Fenton solar) na remoção de CIP. As melhores condições avaliadas em ambos os processos, foram com intensidade de corrente igual a $66,6 \text{ mA cm}^{-2}$, pH inicial da solução igual a 3, tempo de eletrólise de 360 min. Os resultados apresentados foram satisfatórios, obtendo nessas condições uma remoção de 96% da CIP e 98% mineralizado (Carbono orgânico total).

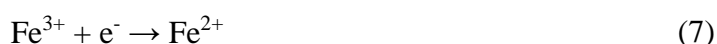
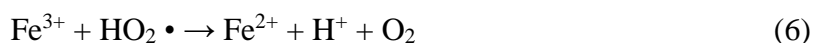
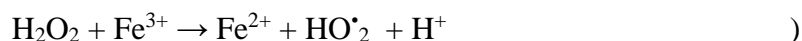
2.4.1 Processo eletro-Fenton (EF)

O processo EF é baseado na geração contínua de H_2O_2 a um cátodo alimentado com O_2 , juntamente com a adição de um catalisador de ferro, sendo capaz de produzir o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (ver Equação 5) (BRILLAS et al., 1998).



Dentre as principais vantagens, podemos destacar a produção *in situ* de H_2O_2 , aumentando, com isso, a taxa de degradação dos contaminantes. Também cabe destacar a dissolução de íons ferrosos a partir dos eletrodos, compostos por ferro fundido.

As Equações 6 a 8 apresentam a regeneração de compostos ferrosos, possibilitando uma maior eficiência do processo EF devido ao fato da solubilidade do Fe II em meio aquoso (ATMACA, 2009). Cabe ressaltar que em estado de Fe II, a reação Fenton é favorecida pela rápida produção do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (BRILLAS et al., 2009).



As reações químicas feitas no reator EF são extremamente complexas e de difícil controle, portanto a determinação do estado ótimo das condições de operação tem grande importância para aumentar a eficiência do processo (ATMACA et al., 2009).

Brillas et al., (1998) aplicaram os processos eletro-foto-Fenton, eletro-Fenton, fotocatalise e oxidação anódica na remoção da anilina. As melhores condições avaliadas foram no processo eletro-foto-Fenton, com intensidade de corrente de 100 mA, pH da solução igual a 3 e tempo de eletrólise de 30 min. Os resultados obtidos foram de total degradação da anilina.

Abdessalem et al., (2010) aplicaram os processos de eletro-foto-Fenton e eletro-Fenton no tratamento de uma mistura de três pesticidas (clortolurão, carbofurano e bentazona). As melhores condições avaliadas no processo foram: pH inicial da solução igual a 3, com concentração de H_2O_2 de 50mM. Os resultados apresentados foram de 93% de remoção do COT, e de degradação completa dos pesticidas clortolurão, carbofurano e bentazona após 90, 120 e 180 min, respectivamente.

Gozzi et al., (2016) aplicaram o processo de eletro-foto-Fenton na remoção dos pesticidas tebuthiuron e ametrina. As melhores condições avaliadas no processo foram utilizado intensidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , pH inicial da solução igual a 3 e temperatura de 35°C . Os resultados apresentados foram de remoção completa dos herbicidas (tebuthiuron e ametrina), no tempo de eletrólise de 240 e 120 min.

Boye et al., (2003) aplicaram os processos de eletro-foto-Fenton, eletro-Fenton e oxidação anódica na remoção do herbicida 2,4,5-triclorofácido. As melhores condições avaliadas no processo foram de intensidade de corrente igual a 100 mA cm^{-2} , pH inicial da solução igual a 3 e temperatura de 35 e 8°C . Os resultados apresentados foram mais satisfatórios com o processo eletro-foto-Fenton, o qual teve uma remoção de 64% COT e 98% mineralizado.

Flores et al., (2015) aplicaram os processos de eletro-foto-Fenton, eletro-Fenton e oxidação anódica na remoção do ácido trans-ferúlico em meio aquoso. As melhores condições foram intensidade de corrente de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e pH inicial da solução igual a 3. Os melhores resultados apresentados foram de 93% de mineralização após 120 min com o processo eletro-

foto-Fenton. Para o processo eletro-Fenton, foi observada uma remoção de 98% após 360 min.

2.4.1.1 Influência do pH

O pH inicial da solução é um parâmetro fundamental na eficiência do processo EF devido ao fato que, em condições de 2,5 a 4,0 o radical $\cdot\text{OH}$ apresenta uma maior estabilidade, perfazendo a não seletividade, e acarretando, com isso, em uma maior degradação dos contaminantes (BRILLAS et al., 2015; GHONEIM et al., 2011). Em condições de pH da solução alcalina, é observada uma ligeira redução da eficiência do processo EF, especialmente com $\text{pH} > 5$, isto é devido ao fato do H_2O_2 ser instável em solução básica. (WANG et al., 2001; SHEMER et al., 2006). O peróxido de hidrogênio se decompõem rapidamente com pH da solução próximo ou superior a neutralidade (WANG et al., 2001; SHEMER et al., 2006).

Se o pH da solução aumentar durante o processo EF os poluentes poderão ser removidos por atração eletrostática e/ou reações de complexação devido a conversão de Fe^{2+} e Fe^{3+} para $\text{Fe}(\text{OH})_n$ estruturas (MOLLAH et al., 2001).

2.4.1.2 Influência da concentração do H_2O_2

Para obter uma alta eficiência na eletrogeração de H_2O_2 , deve-se aumentar o contato entre cátodo, oxigênio e água. Além disso, a Equação 6 (seção 2.4.1) apresenta que o H_2O_2 em excesso pode gerar o radical hidroperoxila ($\text{HO}\cdot_2$), o qual exibe um poder de oxidação muito menor que o $\cdot\text{OH}$, podendo ser considerada uma reação parasitária que compete com a reação de Fenton (ver Equação 2, seção 2.4) (MOREIRA et al., 2017).

O excesso das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} pode acarretar em outras reações indesejáveis (ver Equação 9 e 10). Logo, para se obter uma maior eficiência do processo EF, se faz necessário e pertinente a aplicação de uma dosagem ideal destes reagentes (BOUAFIA-CHERGUI et al., 2010).



2.4.1.3 Influência da concentração do Fe²⁺

As melhores condições do ferro total dissolvido (FTD) no processo EF irão depender principalmente da concentração inicial de H₂O₂, capacidade do sistema para regenerar Fe³⁺ a Fe²⁺, por meio da redução catódica (ver Equação 11), reações térmicas e ocorrência de reações parasitárias (ver Equação 10, seção 2.4.1.2).



Sempre que eficiente e/ou possível, deve-se usar concentrações de FTD de acordo com os limites estabelecidos pela CONAMA 357/05 (MOREIRA et al., 2017).

2.4.1.4 Influência do O₂

O H₂O₂ pode ser gerado *in situ*, a partir da redução de dois elétrons de oxigênio (diretamente injetado) em meio ácido e/ou neutro, de acordo com a Equação 12 (FOLLER et al., 1995).



Para a possível eletrogeração de H₂O₂ em cátodo carbonosos, de acordo com a Equação 12, o oxigênio deve ser fornecido continuamente durante a eletrólise (BRILLAS et al., 2007). Em geral, altas taxas de fluxo de oxigênio são empregadas para vários tipos de cátodos carbonáceos, a fim de manter soluções saturadas de oxigênio, assegurando a máxima eletrogeração de H₂O₂ (ROSALES et al., 2009; GARCIA et al., 2013; LABIADH et al., 2015).

O gás oxigênio é frequentemente fornecido durante alguns minutos antes da eletrólise para saturar a solução aquosa (GARCIA et al., 2013; LABIADH et al., 2015; GALBAYY et al., 2010).

Taxas de fluxo de oxigênio extremamente elevadas não são recomendadas, pois causam alguns problemas operacionais, tais como: (i) a interrupção das bombas utilizadas para a circulação de líquidos, (ii) o preenchimento de compartimentos de líquidos de células de filtro-prensa com ar, diminuindo o contato entre solução e eletrodos ou mesmo obstruindo

a transferência de íons, e (iii) a redução do volume irradiado em PEOAs (MOREIRA et al., 2017).

2.4.1.5 Influência da intensidade de corrente

A corrente aplicada no processo EF é a força motriz capaz de reduzir o oxigênio, levando à geração de H₂O₂ no cátodo. Em intensidade de corrente mais elevada, é possível observar uma descarga de oxigênio no ânodo (ver Equação 13) e uma evolução de hidrogênio no cátodo (ver Equação 14).



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; ANTONIN et al., 2015(b); FERNANDES et al., 2012). No entanto, este parâmetro não pode ser aumentado indefinidamente, uma vez que a taxa de reações parasitárias também é promovida, levando à diminuição da eficiência atual do processo.

Para escolher a melhor intensidade de corrente, é necessário levar em conta não apenas quando ocorre a degradação dos contaminantes, mas também a eficiência de corrente, isto é, a viabilidade em termos de carga elétrica consumida e/ou consumo de energia para operação de células eletroquímicas em grande escala (MOREIRA et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

A solução de Cloridrato de Ciprofloxacina ($C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ BAYER AG, M.M. $385,5 \text{ g mol}^{-1}$) foi preparada a partir da diluição em água destilada, apresentando M.M para Ciprofloxacina de $331,3 \text{ g mol}^{-1}$. O sal de Cloreto de Sódio (NaCl, Merck Milipore, P.M. $58,44 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho. 2,16 \text{ g cm}^{-3}$) foi adicionado para aumentar a condutividade elétrica da solução.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Merck Milipore, P.M. $34,01 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho. 1,45 \text{ g cm}^{-3}$) foi utilizado como oxidante na reação de EF. Para determinar a concentração de ferro total dissolvido, foi utilizado 1,10-fenantrolina (Merck Milipore, P.M. $180,21 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho. 1,31 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido ascórbico (Merck Milipore, P.M. $176,12 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho. 1,65 \text{ g cm}^{-3}$). Na determinação da concentração do residual de H_2O_2 , foi utilizado metavanadato de amônia (Merck Milipore, P.M. $116,98 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho. 2,33 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido acético (Merck Milipore, P.M. $60,05 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho. 1,05 \text{ g cm}^{-3}$).

3.2 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

3.2.1 Determinação do pH

O pH inicial da solução foi medido com auxílio de um pHmetro digital (HANNA, HI, 3221), através do método Potenciométrico. Para a calibração foram utilizado os padrões de pH inicial 4, 7 e 10 (DIGIMED).

3.2.2 Determinação da concentração de ferro total dissolvido (FTD)

Para a determinação de FTD foi utilizado o método Colorimétrico, de acordo com Standard Methods (APHA 2005). Para verificar a concentração de Fe II, foram realizadas leituras de absorvância em um espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220, Thermo Scientific) num comprimento de onda de 510 nm. Em seguida adicionou-se ácido ascórbico e fez-se a leitura da absorvância novamente, para verificar a concentração de Fe III.

3.2.3 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio [H₂O₂]

A determinação da concentração residual de peróxido de hidrogênio foi realizada a partir do método do metavanadato de amônia, descrito por Nogueira et al. (2005). As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220, Thermo Scientific) em comprimento de onda de 450 nm.

3.3 CIPROFLOXACINA (CIP)

Foi preparada uma solução de CIP com concentração de 25 mg L⁻¹, em pH inicial da solução de 5,6. A solução foi acondicionada em bombona de polietileno (Newsul, NTF 50-C) com capacidade máxima de 50 L, em temperatura ambiente. Após o preparo da solução de CIP, foi ajustada a condutividade inicial da solução para 1389,4 µs cm⁻¹, com o auxílio de um condutivímetro (DIGIMED/DM-32).

A partir da concentração inicial de CIP, foram preparadas diluições em concentrações de 0,1 a 25 mg L⁻¹. Baseado nas diluições, foi construída uma reta de calibração, obtendo um R² no valor de 0,997. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV/Vis (Evolution 201/220, Thermo Scientific) em comprimentos de onda de 200 a 400 nm. No pH inicial da solução (5,6), foi possível observar a banda de maior intensidade em comprimentos de onda de 272 a 277 nm. De acordo com Trivedi et al. (2007), o pico de intensidade máxima da CIP pode alterar de acordo com as condições iniciais do pH da solução, perfazendo entre as bandas espectrais de 272 a 277 nm. As concentrações de CIP foram obtidas sempre através do pico de maior intensidade, emitido pelo espectrofotômetro UV/Vis na região de 272 a 277 nm.

3.4 PERFORMANCE ELETRO-FENTON (EF)

Um reator de escala laboratorial em sistema batelada foi utilizado para a remoção da CIP pelo processo de EF. O reator foi constituído a partir de um béquer de borosilicato com volume de 1000 mL (h = 14,3 cm e R = 12 cm). Foi inserido no béquer um eletrodo de ferro fundido, composto por 4 placas em dimensões 11,9 x 5,9 x 0,2 cm, instaladas em paralelo, com distância entre placas de 1,5 cm e área efetiva entre placas de 152,22 cm². O arranjo dos eletrodos foi confeccionado juntamente com 4 placas de acrílico (7,5 x 6,0 x 0,2), isoladamente, para evitar um curto circuito. Os eletrodos foram arranjados de maneira bipolar

em terminais positivos e negativos, perfazendo as condições de cátodo e ânodo. Os mesmos foram conectados em uma fonte de corrente contínua (BK PRECISION / 1687B (20 V/10 A).

Inicialmente um volume de 700 mL da solução de CIP foi adicionada no reator EF. Subsequente, foi acionada a injeção de O₂ dissolvido (1,6 L min⁻¹), a fonte de corrente contínua na intensidade de corrente prevista (0,1 – 2,5 A), e adicionada uma concentração inicial desejada H₂O₂ (146,4 – 853,6 mg L⁻¹). Para todos os experimentos, a condição do pH inicial da solução foi de 5,6. Em tempos de eletrólise de 0, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60 e 90 min., foi retirada uma alíquota de 7 mL da amostra, submetendo-se a centrifugação (3000 rpm/120 s), e imediatamente determinadas as análises de concentração de CIP, residual de H₂O₂ e FTD. Todas as determinações analíticas foram realizadas em duplicatas. Nestes intervalos de tempo de eletrólise pré-determinados também foram monitorados o pH e a temperatura da solução. A cada 15 minutos de eletrólise foi realizada a inversão de polaridade dos eletrodos, minimizando com isso a passivação das placas e a redução da eficiência do processo EF.

Para avaliar a influência da concentração inicial de H₂O₂ (mg L⁻¹), intensidade de corrente (A), taxa de O₂ dissolvido (L min⁻¹) e pH inicial da solução no processo EF, foram realizados oito testes preliminares, no qual foi possível avaliar a influência das variáveis intensidade de corrente, [H₂O₂] e taxa de O₂ dissolvido. Posteriormente, foram selecionados os parâmetros operacionais do processo EF, assim como as concentrações e/ou valores para possível identificação das condições ótimas do processo via a aplicação de uma metodologia de superfície de resposta (MSR).

3.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

Para determinar as melhores condições do processo EF na remoção da CIP dentro das faixas e/ou valores avaliados foi aplicado uma MSR. Inicialmente foi proposto um Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) para avaliar a influência das variáveis independentes intensidade de corrente (A) e [H₂O₂] mg L⁻¹ do reator EF, sobre a dependente (% de remoção da CIP em 3 minutos). Para verificar a significância dos coeficientes (q₁ e q₂) e suas interações, foi proposto um modelo polinomial de 2^a ordem (ver Equação 16). O DCCR foi desenvolvido a partir de três repetições nas condições centrais e quatro pontos axiais (±1,41), totalizando onze ensaios, conforme observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores codificados e reais aplicados no DCCR

| Exp. | Condições Operacionais do processo EF | | | |
|------|---------------------------------------|------|--|-------|
| | (q ₁) | | (q ₂) | |
| | Intensidade de corrente (A) | | [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) | |
| | Codificada | Real | Codificada | Real |
| 1 | -1 | 0,3 | -1 | 200 |
| 2 | 1 | 0,7 | -1 | 200 |
| 3 | -1 | 0,3 | 1 | 800 |
| 4 | 1 | 0,7 | 1 | 800 |
| 5 | -1,41 | 0,22 | 0 | 500 |
| 6 | 1,41 | 0,78 | 0 | 500 |
| 7 | 0 | 0,5 | -1,41 | 75,7 |
| 8 | 0 | 0,5 | 1,41 | 924,3 |
| 9 | 0 | 0,5 | 0 | 500 |
| 10 | 0 | 0,5 | 0 | 500 |
| 11 | 0 | 0,5 | 0 | 500 |

Fonte: Elaborado pelo autor

Foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), dentro do intervalo de confiança de 95% (p-valor < 0,05), para verificar a validação do modelo proposto, subsequente para avaliar a influência dos coeficientes lineares (q₁ e q₂), quadráticos ((q₁)² e (q₂)²) e suas interações, fez-se a Estimativa de efeitos.

A partir da análise do diagrama de Pareto (ver Figura 6, seção 4.3), é possível visualizar os efeitos das variáveis do processo. Para a variável dependente, foi apresentada uma superfície de resposta (3-D), delineando a influência da intensidade de corrente em função da [H₂O₂]. O ajuste dos valores observados (*experimental*) da remoção de CIP em função dos valores preditos (*modelo polinomial*) também foi avaliado (ver Figura 7, seção 4.3).

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i q_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} q_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j a_{ij} q_i q_j \quad (16)$$

Considerando R a resposta experimental, q_i e q_j o conjunto das variáveis independentes do reator (VIR) EF, a_0 a constante, a_i é o conjunto de coeficientes dos termos lineares, e a_{ij} o conjunto de coeficientes de ponderação que representa os vários tipos de interação entre os valores das VIR.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CIPROFLOXACINA (CIP)

Foi realizada a caracterização físico-química e espectrométrica da solução de Ciprofloxacina em concentração de 25 mg L^{-1} , conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização da solução de Ciprofloxacina (25 mg L^{-1})

| Análise | Parâmetro | Valor |
|---------------------------------|--|----------------|
| Físico-Química | pH | $5,6 \pm 0,2$ |
| | Oxigênio Dissolvido (mg L^{-1}) | $2,9 \pm 0,2$ |
| | Condutividade elétrica ($\mu\text{s cm}^{-1}$) | $28,7 \pm 0,9$ |
| Espectrométrica (EAM UV-vis) | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) | 275,0 |
| | Abs (u.a.) | 2,6 |

Fonte: Elaborado pelo autor

A condutividade elétrica obtida inicialmente na solução de CIP foi de $28,7 \mu\text{s cm}^{-1}$, sendo insuficiente para a passagem de intensidade de corrente durante o processo EF. Com isso, se fez necessária a adição de NaCl para aumentar a condutividade, atingindo $1389,4 \mu\text{s cm}^{-1}$.

4.2 TESTES PRELIMINARES

Para verificar a influência dos parâmetros operacionais do processo EF na remoção de CIP, foram realizados testes experimentais, investigando as melhores condições do processo para a aplicação da MSR.

Inicialmente, os testes experimentais foram realizados em pH inicial da solução de 5,6 e na ausência da adição de concentração inicial de Fe^{2+} . Todavia, foi possível identificar que em 5 minutos ocorreu uma redução da concentração da CIP para $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ (ver Tabela 3, Exp. 3).

Em todos os experimentos realizados foi possível de observar que ocorre variações nos resultados obtidos da concentração de CIP (mg L^{-1}), nos tempos de eletrólises determinados, isso devido aos erros analíticos que ocorrem durante os experimentos

Tabela 3 – Testes experimentais do processo EF na remoção da CIP

| Condições Operacionais do processo EF | | | | * Concentração de CIP (mg L ⁻¹) | | | | | | |
|---------------------------------------|------------|---|---------------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Exp. | I (A) | H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) | O ₂ (L min ⁻¹) | Tempo de eletrólise (min) | | | | | | |
| | | | | 0 | 5 | 15 | 30 | 45 | 60 | 90 |
| 1 | 0,5 | - | - | 25,0 | 20,9 | 19,8 | 18,7 | 16,1 | 14,3 | 10,0 |
| 2 | 2,5 | - | - | 25,0 | 21,2 | 18,2 | 14,2 | 13,7 | 14,2 | 15,9 |
| 3 | 0,5 | 500 | 1,6 | 25,0 | 0,9 | 0,6 | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,8 |
| 4 | 0,5 | 500 | - | 25,0 | 22,1 | 18,8 | 13,7 | 11,1 | 10,4 | 7,6 |
| 5 | 0,5 | - | 1,6 | 25,0 | 19,3 | 11,8 | 11,4 | 8,6 | 5,9 | 2,1 |
| 6 | - | 500 | 1,6 | 25,0 | 23,7 | 24,1 | 23,7 | 23,1 | 22,2 | 22,7 |
| 7 | 0,3 | 500 | 1,6 | 25,0 | 2,8 | 2,1 | 2,0 | 1,9 | 2,0 | 2,1 |
| 8 | 0,1 | 500 | 1,6 | 25,0 | 3,5 | 2,8 | 2,8 | 2,08 | 2,08 | 2,08 |

* Valores médios das concentrações de CIP, obtendo desvio padrão inferior a 5%

* Experimentos realizados em pH igual a 5,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível identificar a necessidade de injeção da taxa de O₂ dissolvido (1,6 L min⁻¹) na reação EF. Quando comparados os Exp. 3 e 4, foi possível observar uma maior eficiência de redução da CIP em condições submetidas à injeção de O₂ dissolvido (Exp. 3), alcançando uma concentração de 0,9 mg L⁻¹ em 5 minutos.

Da mesma forma, é possível observar a necessidade da adição de H₂O₂ (mg L⁻¹) e da aplicação de uma intensidade de corrente (A). Observa-se que na ausência de uma destas variáveis, a eficiência de redução da CIP é inferior (ver Tabela 2, Exp. 5 e 6) quando comparado ao Exp. 3.

Dentro desta pesquisa, foi possível identificar que as variáveis intensidade de corrente (A), concentração de H₂O₂ (mg L⁻¹) e taxa de O₂ dissolvido (L min⁻¹) influenciam diretamente na eficiência do processo EF na remoção e/ou degradação de CIP. Para tanto, foram consideradas nos ensaios experimentais do DCCR na MSR.

4.3 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (MSR)

Nas corridas experimentais do DCCR foram considerados constantes a condição inicial da taxa de O₂ dissolvido (1,6 L min⁻¹) e o pH inicial da solução (5,6). Foi investigadas a influência dos parâmetros intensidade de corrente (A) e [H₂O₂] (mg L⁻¹) na eficiência do processo EF na remoção da CIP.

A remoção da CIP foi verificada em tempos de eletrólise de 3 a 60 min (ver seção 4.4). Na MSR foram consideradas as porcentagens de remoção em tempo de eletrólise de 3 minutos, devido ao fato de que em tempos de eletrólise superiores o comportamento da remoção da CIP foi semelhante, implicando, com isso, na falta de significância dos parâmetros intensidade de corrente (0,22 – 0,78 A) e [H₂O₂] (75,7 – 924,3 mg L⁻¹) investigados, conforme apresentado na tabela 4.

Tabela 4 – Corridas experimentais do DCCR na remoção da CIP em função do tempo de eletrólise de 3 min

| E. | Variáveis Independentes | | Variável Dependente |
|----|--|---|-----------------------------|
| | Intensidade de Corrente (A) (q ₁) | [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) (q ₂) | (% remoção de CIP) 3 min |
| 1 | 0,3 | 200 | 0 |
| 2 | 0,7 | 200 | 50,1 |
| 3 | 0,3 | 800 | 0 |
| 4 | 0,7 | 800 | 83,2 |
| 5 | 0,22 | 500 | 0 |
| 6 | 0,78 | 500 | 83,9 |
| 7 | 0,5 | 75,7 | 40,2 |
| 8 | 0,5 | 924,3 | 78,1 |
| 9 | 0,5 | 500 | 79,0 |
| 10 | 0,5 | 500 | 77,7 |
| 11 | 0,5 | 500 | 80,3 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que a eficiência do processo EF variou de 0 a 83,9%. Em condições de intensidade de corrente ($A \leq 0,3$) foi observado que o processo EF não apresenta remoção da concentração inicial da CIP, independente da concentração inicial de H_2O_2 (200, 500 e 800 mg L^{-1}), conforme apresentado na Tabela 4.

Os resultados obtidos com a análise de variância (ANOVA) ($p\text{-valor} < 0,5\%$) apresentaram um $F_{\text{calculado}} > F_{\text{estatístico}}$, levando em consideração os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise de Variância (ANOVA)

| Parâmetro | Fontes de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Média dos Quadrados | F | | p-valor |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------|--------|---------|
| | | | | | Calc. | Estat. | |
| % remoção CIP | Regressão | 12477,26 | 5 | 2495,45 | 19,49 | 5,05 | <0,05 |
| | Resíduos | 640,21 | 5 | 128,04 | | | |
| | Total | 13117,47 | 10 | | | | |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dentro destas condições, o modelo quadrático proposto (ver Equação 16, seção 3.4) foi validado para a interpretação dos efeitos significativos das variáveis intensidade de corrente (A) e $[H_2O_2] \text{ mg L}^{-1}$ do processo EF.

Para avaliar o nível de influência das variáveis q_1 e q_2 foi aplicado a estimativa de efeitos, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Estimativas de efeitos para o DCCR

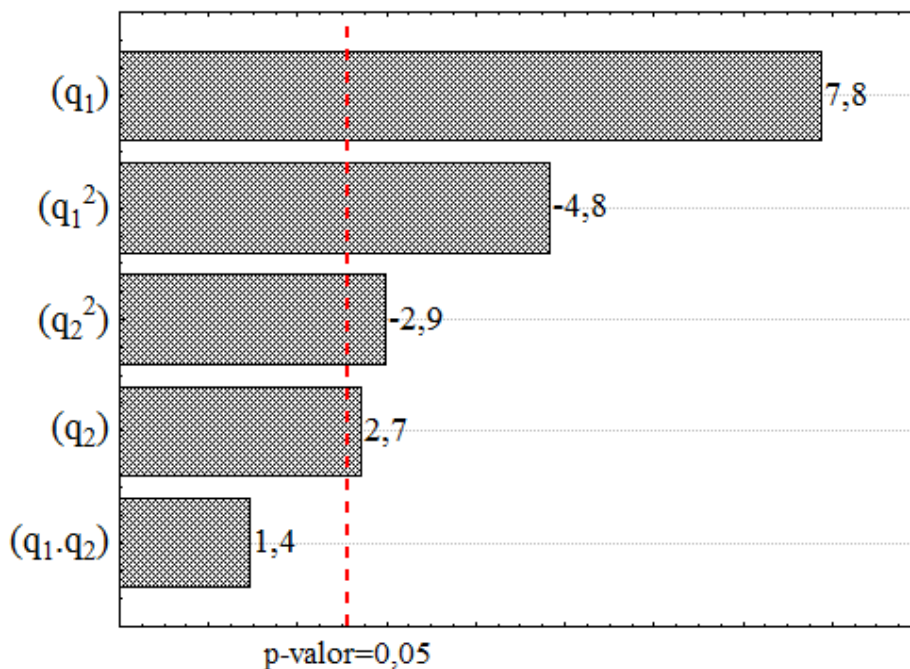
| Parâmetros | Coef. | Erro Padrão Coef. | p-valor |
|-----------------|-------|-------------------|---------|
| Média/Interc. | 79,1 | 6,53 | < 0,01 |
| (q_1) | 31,7 | 4,02 | < 0,01 |
| (q_1^2) | -23,3 | 4,83 | < 0,01 |
| (q_2) | 10,8 | 4,00 | 0,04 |
| (q_2^2) | -14,1 | 4,75 | 0,03 |
| $q_1 \cdot q_2$ | 8,3 | 5,66 | 0,20 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme apresentado na Tabela 6, foi possível verificar que os efeitos dos termos lineares e quadráticos da intensidade de corrente (q_1 e q_1^2) apresentaram maior efeito (p-valor $< 0,01$) na remoção da CIP, seguido dos termos lineares e quadráticos da $[H_2O_2]$ (q_2 e q_2^2). Já a interação entre os coeficientes ($q_1 \cdot q_2$), não foi considerada significativa, obtendo um p-valor $> 0,5$.

Para contextualizar a significância (p-valor $< 0,05$) dos efeitos das variáveis do processo EF, foi elaborado o diagrama de Pareto (ver Figura 3), perfazendo possível a confirmação positiva da influência das variáveis do processo EF na % remoção de CIP.

Figura 3 – Diagrama de Pareto dos coeficientes das variáveis do processo EF.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Equação 17 foram considerados apenas os coeficientes q_1 , q_1^2 , q_2 e q_2^2 , que apresentaram intervalo de confiança superior a 95% (p-valor $< 0,05$). Para prescrever a resposta dependente (% remoção de CIP), deverão ser considerados os valores codificados, previstos na Tabela 1 (seção 3.4).

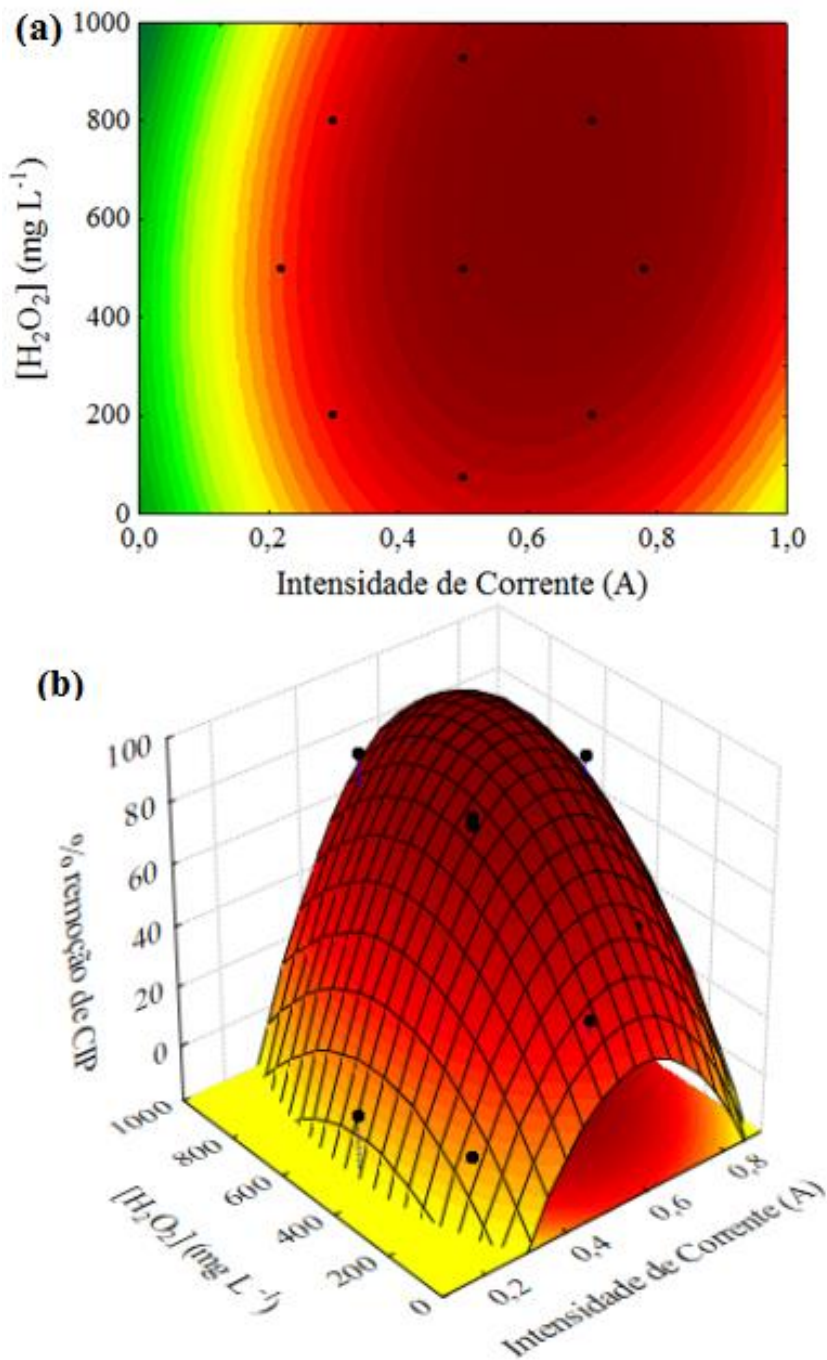
$$\% \text{ remoção de CIP} = 79,1 + 31,7q_1 - 23,3 q_1^2 + 10,8 q_2 - 14,1 q_2^2 \quad (17)$$

Os valores experimentais, assim como as tendências das melhores condições do processo EF podem ser melhores visualizados pelas representações gráficas 2-D e 3-D, sendo

consideradas a intensidade de corrente (A) e $[H_2O_2]$ ($mg L^{-1}$) em função da % remoção de CIP, conforme apresentado na Figura 3.

Na Figura 4, observa-se que as melhores condições do processo EF são encontradas em intensidades de corrente de 0,4 a 0,8A e em concentrações iniciais de H_2O_2 superiores a 400 $mg L^{-1}$, obtendo remoções de CIP superiores a 83%.

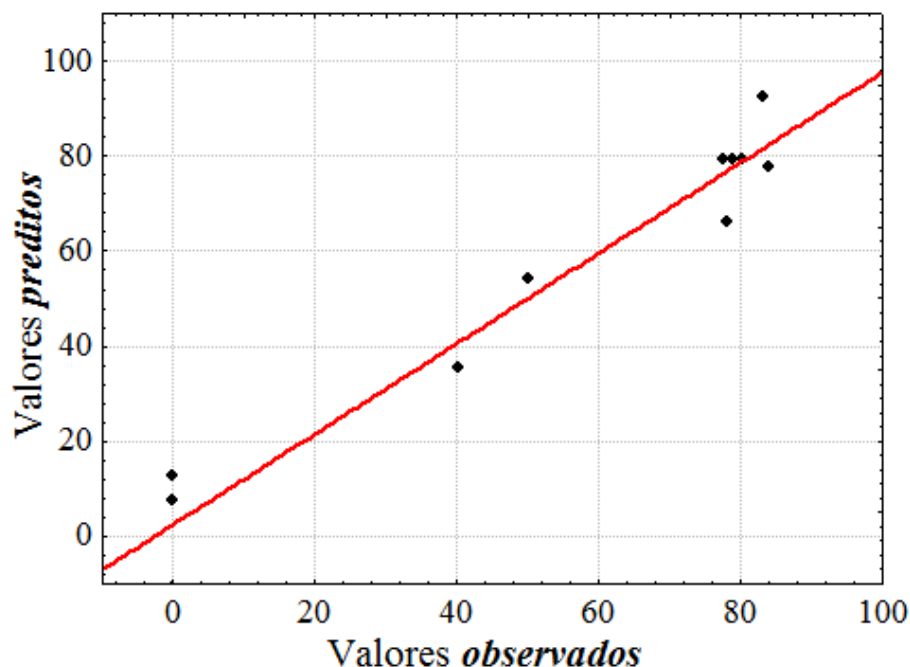
Figura 4 – Superfície de resposta da remoção de CIP, em função das variáveis independentes do reator. (a) 2-D, (b) 3-D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A reprodutibilidade dos resultados experimentais foi confirmada de acordo com o bom ajuste do modelo para a remoção de CIP, apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Correlação entre os valores observados e os valores preditos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

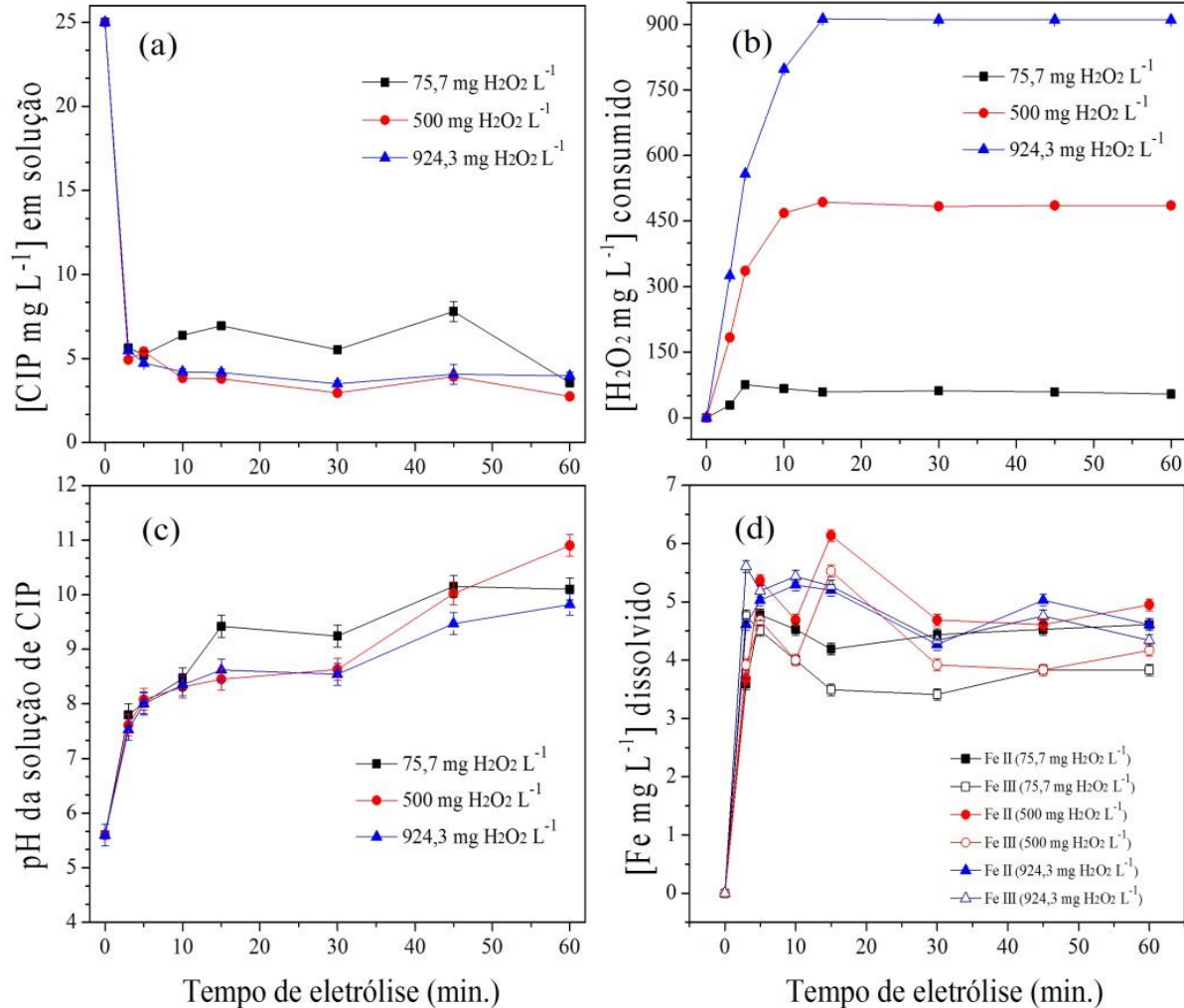
Com a aplicação da MSR foi possível verificar a influência e os efeitos de significância das variáveis do processo EF (intensidade de corrente (q_1) e $[H_2O_2]$ (q_2)) investigadas na % de remoção e/ou degradação de CIP. Para que se obtenha experimentalmente resultados satisfatórios deve-se considerar simultaneamente a necessidade de aplicação de uma corrente contínua no processo superior a 0,4 A, assim como, a adição externa de uma concentração inicial de H_2O_2 superior a 400 mg L^{-1} .

4.4 CINÉTICA DOS EXPERIMENTOS DO DCCR

A partir dos experimentos realizados na MSR, através do DCCR, foi possível analisar a influência do tempo de eletrólise de 3 a 60 min. Nos ensaios experimentais foram avaliados o comportamento da remoção da concentração inicial da CIP (25 mg L^{-1}), $[H_2O_2]$ (mg L^{-1}) consumido, pH da solução e $[Fe]$ (mg L^{-1}) dissolvido.

Inicialmente, foram investigadas as concentrações iniciais de H_2O_2 de 75,7, 500 e $924,3 \text{ mg L}^{-1}$, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Avaliação da concentração inicial de H_2O_2 em função do tempo de eletrólise. (a) concentração de CIP (mg L^{-1}), (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ consumido (mg L^{-1}), (c) pH da solução, (d) $[\text{Fe}]$ dissolvido (mg L^{-1}).



* Condições experimentais do processo EF: O_2 dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$ e intensidade de corrente de 0,5 (A).
Fonte: Elaborado pelo autor.

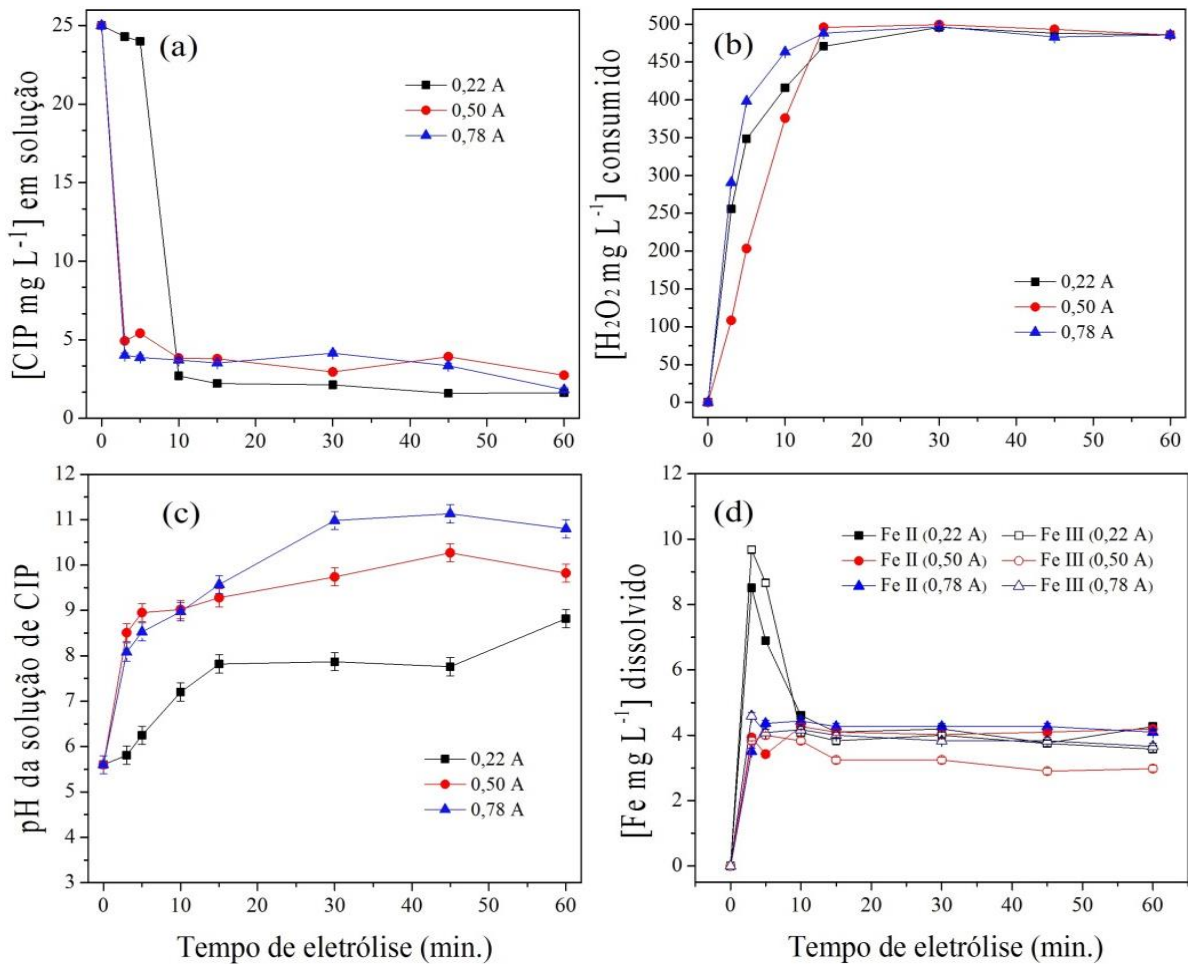
Observa-se que a partir de 3 minutos a remoção da CIP permanece praticamente constante para todas as $[\text{H}_2\text{O}_2]$ avaliadas (ver Figura 6a). Na Figura 6b, é possível verificar que as $[\text{H}_2\text{O}_2]$ iniciais foram praticamente consumidas em 15 min. O comportamento do pH inicial da solução foi semelhante para todas as concentrações iniciais de H_2O_2 investigadas, visto que em 3 minutos já foi possível observar uma evolução do pH da solução para aproximadamente 8 (ver Figura 6c). Consideravelmente, foi observada uma concentração entre 4 a 6 mg L^{-1} de Fe II e Fe III dissolvido na solução (ver Figura 6d).

Dentro destas condições, podemos verificar que o processo EF é eficiente em tempo de eletrólise de 3 min. O rápido aumento do pH inicial da solução e do consumo de H_2O_2

pode desfavorecer as reações de EF e prevalecer reações de eletrocoagulação química, pois de acordo com Wang et al. (2001) e Shemer et al. (2006), em pHs > 5 o H_2O_2 tem características de instabilidade, seletividade e rápida decomposição.

Na Figura 7, foram avaliadas as intensidades de corrente de 0,22, 0,5 e 0,78 A. Observa-se que em 3 minutos as melhores remoção da CIP foram para intensidades de corrente de 0,5 e 0,78 A, permanecendo praticamente constante até 60 minutos (ver Figura 7a).

Figura 7 – Avaliação da intensidade de corrente em função do tempo de eletrólise. (a) concentração de CIP (mg L^{-1}), (b) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ consumido (mg L^{-1}), (c) pH da solução, (d) $[\text{Fe}]$ dissolvido (mg L^{-1}).



* Condições experimentais do processo EF: O_2 dissolvido de $1,6 \text{ L min}^{-1}$ e concentração de H_2O_2 de 500 mg L^{-1} .
Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi observado, para estas condições de intensidade de corrente, um rápido consumo do H_2O_2 (ver Figura 7b). Observa-se que ocorre um maior aumento do pH inicial da solução em maior intensidade de corrente aplicada, o que pode estar associado com o consumo de H^+ para

a solução, de acordo com as equações 1, 6 e 7 (seção 2.4 e 2.4.1). Na Figura 7d é possível observar um comportamento atípico para a intensidade de corrente de 0,22 A em tempo de eletrólise de 3 e 5 minutos. Este fato pode estar relacionado com a baixa intensidade de corrente aplicada (0,22 A), não prevalecendo de imediato a ocorrência de reações de coagulação-floculação, visto que a concentração de CIP nestas condições não foram reduzidas (ver Figura 7a), sugerindo, contudo, que em tempos de eletrólises superiores pode ter ocorrido complexação do Ferro dissolvido com a CIP (pH ~ 7), para posterior precipitação e remoção parcial da CIP em solução.

5 CONCLUSÃO

Baseado na aplicação do processo EF na remoção de CIP, foi possível concluir que os poluentes emergentes estão continuamente presentes em águas superficiais, subterrâneas e potáveis, perfazendo a necessidade de se aplicar processos alternativos de elevada eficiência para descontaminação destas águas.

O processo EF apresentou elevada eficiência na remoção de CIP em solução aquosa, alcançando uma remoção da concentração inicial da CIP de 79 a 84 %, em 3 minutos de eletrólise.

A MSR foi eficaz na determinação das melhores condições de intensidade de corrente (A) e concentração inicial de H_2O_2 , assim como avaliar os efeitos significativos (p-valor < 0,05) destas variáveis e de suas interações na influência da eficiência do processo EF.

Reações paralelas e/ou simultâneas de eletrocoagulação (remoção) e eletro-oxidação (degradação) podem estar ocorrendo no reator de EF. Este fato pode estar associado com a presença de íons de Ferro dissolvido na solução em condições de pH ~ 7 e consumo imediato da concentração inicial de H_2O_2 , favorecendo contudo reações via eletrocoagulação. No entanto, os princípios do processo EF perfazem que na presença de H_2O_2 , íons de ferro e injeção de O_2 dissolvido no meio reacional, ocorre a geração de radical hidroxila ($\cdot OH$), perfazendo reações oxidação (degradação e/ou mineralização) da CIP.

Embora exista a presença de íons de ferro dissolvido na solução, estas concentrações não extrapolam os limites máximos estabelecidos pela CONAMA 357/05.

Para finalizar, pode-se destacar que o processo EF foi eficiente na remoção da CIP (remoção e/ou degradação), possibilitando, contudo, a investigação mais detalhada das variáveis do processo para posteriormente aplicação em escala real, como proposta de pós-tratamento (terciário) de águas de abastecimento, residuárias, dentre outras. Com isso, é possível minimizar os impactos no meio ambiente e prevenir alterações e/ou mutações na flora e fauna aquática, assim como na saúde humana.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDESSALEM, A. K.; BELLAKHAL, N.; OTURAN, N.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M. A. **Treatment of a mixture of three pesticides by photo-and electro-Fenton processes.** *Desalination*, v. 250, n. 1, p. 450-455, 2010.

ANTONIN, V. S.; ANTONIN, V. S.; SANTOS, M. C.; GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. **Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix.** *Water research*, v. 83, p. 31-41, 2015(a).

ANTONIN, V. S.; GARCIA-SEGURA, S.; SANTOS, M. C.; BRILLAS, E. **Degradation of Evans Blue diazo dye by electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 747, p. 1-11, 2015(b).

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. O que devemos saber sobre MEDICAMENTOS. Brasília - DF, 2010. Disponível em: <http://www.pharmako.com.br/cartilha/cartilha_anvisa2012.pdf>. Acesso em 04 de abril de 2016.

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.

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

BONGAERTS, G. P.; HOOBKAMP-KORSTANJE, J. A. **In vitro activities of BAY Y3118, ciprofloxacin, ofloxacin, and fleroxacin against gram-positive and gram-negative pathogens from respiratory tract and soft tissue infections.** *Antimicrobial agents and chemotherapy*, v. 37, n. 9, p. 2017-2019, 1993.

BOUAFIA-CHERGUI, S.; OTURAN, N.; KHALAF, H.; OTURAN, M. A. **Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺] and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41.** *Journal of Environmental Science and Health Part A*, v. 45, p. 622-629, 2010.

BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E. **Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 557, p. 135-146, 2003.

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

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

BRILLAS, E.; MUR, E.; SAULEDA, R.; SANCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X.; CASADO, J. **Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, n. 1, p. 31-42, 1998.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I. **Electrochemical removal of pharmaceuticals from water streams: Reactivity elucidation by mass spectrometry.** *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 70, p. 112-121, 2015.

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

CHEN, Hui et al. **Antibiotics in the coastal environment of the Hailing Bay region, South China Sea: Spatial distribution, source analysis and ecological risks.** *Marine pollution bulletin*, v. 95, n. 1, p. 365-373, 2015.

CUNNINGHAM, V. L.; BUZBY, M.; HUTCHINSON, T.; MASTROCCO, F.; PARKE, N.; RODEN, N. **Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: next steps.** *Environmental science & technology*, v. 40, n. 11, p. 3456-3462, 2006.

DIRANY, A.; SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OZCAN, A.; OTURAN, M.A. **Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution.** *Environmental science & technology*, v. 46, n. 7, p. 4074-4082, 2012.

FERNANDES, A; PACHECO, M. J; CIRÍACO, L; LOPES, A. **Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode.** *Journal of hazardous materials*, v. 199, p. 82-87, 2012.

FICK, Jerker.; et al. **Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 28, n. 12, p. 2522-2527, 2009.

FLORES, N.; SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. **Degradation of trans-ferulic acid in acidic aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton.** *Journal of hazardous materials*, 2015.

FLOX, C.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. **Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with a boron-doped diamond anode.** *Chemosphere*, v. 64, n. 6, p. 892-902, 2006.

FLOX, C.; GARRIDO, J.A.; RODRÍGUEZ, R.M.; CABOT, P.L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. **Mineralization of herbicide mecoprop by photoelectro-Fenton with UVA and solar light.** *Catalysis Today*, v. 129, n. 1, p. 29-36, 2007.

FOLLER, P. C.; BOMBARD, R. T. **Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen.** *Journal of applied electrochemistry*, v. 25, n. 7, p. 613-627, 1995.

GALBAVY, E; RAM, K; ANASTASIO, C. **2-Nitrobenzaldehyde as a chemical actinometer for solution and ice photochemistry.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 209, p. 186-192, 2010.

GARCÍA, O; ISARAIN-CHÁVEZ, E; GARCIA-SEGURA, S; BRILLAS, E; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. **Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-Fenton/BDD processes using a pre-pilot plant.** *Electrocatalysis*, v. 4, p. 224-234, 2013.

GARCIA-SEGURA, S; CAVALCANTI, E. B; BRILLAS, E. **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.

GHONEIM, Mohamed M.; EL-DESOKY, Hanaa S.; ZIDAN, Naglaa M. **Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions.** *Desalination*, v. 274, n. 1, p. 22-30, 2011.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3, p. 501-551, 2004 (a).

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3, p. 553-597, 2004 (b).

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, n. 17, p. 3645-3651, 2002.

GOLET, E. M.; XIFRA, I.; SIEGRIST, H.; ALDER, A.C.; GIGER, W. **Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil.** *Environmental science & technology*, v. 37, n. 15, p. 3243-3249, 2003.

GOZZI, F.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; OLIVEIRA, S. C.; JUNIOR, A. M.; BRILLAS, E. **Treatment of single and mixed pesticide formulations by solar photoelectro-Fenton using a flow plant.** *Chemical Engineering Journal*, 2016.

HALLING-SORENSEN, B.; et al. **Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin.** *Journal of antimicrobial chemotherapy*, v. 46, n. suppl 1, p. 53-58, 2000.

HALLING-SORENSEN, B.; NORS NIELSEN, S.; LANSKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. **Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review.** *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L.; **Occurrence of antibiotics in the aquatic environment.** *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1, p. 109-118, 1999.

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, Wei-Teh.; et al. **Removal of ciprofloxacin from water by birnessite.** *Journal of hazardous materials*, v. 250, p. 362-369, 2013.

KÜMMERER, Klaus. **Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review.** *Chemosphere*, v. 45, n. 6, p. 957-969, 2001.

LABIADH, L; OTURAN, M. A; PANIZZA, M; HAMADI, N. B; AMMAR, S. **Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-Fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst.** *Journal of hazardous materials*, v. 297, p. 34-41, 2015.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; et al. **Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence.** *Environmental pollution*, v. 163, p. 287-303, 2012.

LINDBERG, R. H. et al. **Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants.** *Water research*, v. 41, n. 3, p. 613-619, 2007.

LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; TIRAVANTI, G.; PASSINO, R. **Degradation of herbicides (ametryn and isoproturon) during water disinfection by means of two oxidants (hypochlorite and chlorine dioxide).** *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 129-136, 1997.

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.

MASCOLO, G.; LOPEZ, A.; FOLDENYI, R.; PASSINO, R.; TIRAVANTI, G. **Prometryne oxidation by sodium hypochlorite in aqueous solution: kinetics and mechanism.** *Environmental science & technology*, v. 29, n. 12, p. 2987-2991, 1995.

MCARTHUR, J. V.; TUCKFIELD, R. Cary. **Spatial patterns in antibiotic resistance among stream bacteria: effects of industrial pollution.** *Applied and Environmental Microbiology*, v. 66, n. 9, p. 3722-3726, 2000.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. **Electrocoagulation (EC)—science and applications.** *Journal of hazardous materials*, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MOREIRA, F. C., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., VILAR, V. J. P. **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, 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.

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

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. **Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants.** *Chemical reviews*, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.

PARSONS, Simon. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.** *Water Intelligence Online*, v. 4, 2005.

ROSALES, E; PAZOS, M; LONGO, M. A; SANROMÁN, M. A. **Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 62-67, 2009.

SHEMER, Hilla; LINDEN, Karl G. **Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment.** *Journal of hazardous materials*, v. 136, n. 3 p. 553-559, 2006.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. **Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 14, p. 8336-8367, 2014.

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

VASCONCELOS, T. G.; et al. **Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses.** *Journal of hazardous Materials*, v. 169, n. 1, p. 1154-1158, 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, n. 3, p. 68-76, 2009.

WANG, Q.; LEMLEY, A. T. **Kinetic model and optimization of 2, 4-D degradation by anodic Fenton treatment.** *Environmental science & technology*, v. 35, n. 22, p. 4509-4514, 2001.

ZUCCATO, E.; CALAMARI D.; NATANGELO M.; FANELLI R.; **Presence of therapeutic drugs in the environment.** *The lancet*, v. 355, n. 9217, p. 1789-1790, 2000.