

II-085 – DESCONTAMINAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA PELO PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

Francine Bueno⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista. Programa de Pós Graduação em Ambiente e tecnologias sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo/RS.

Mariana Jung⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista.

Luana Damke⁽³⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista. Programa de Pós Graduação em Ambiente e tecnologias sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo/RS.

Junior Staudt⁽⁴⁾

Engenheiro Ambiental e Sanitarista. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), campus Toledo/PR.

Fernando Henrique Borba⁽⁵⁾

Doutor em Engenharia Química. Programa de Pós Graduação em Ambiente e tecnologias sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo/RS.

Endereço⁽¹⁾: Rua São Cristóvão, 599 – Santo Ângelo - RS - CEP: 90807-182 - Brasil - Tel: (55) 98166-7590 - e-mail: francine.bueno@hotmail.com

RESUMO

Os fármacos são compostos que através de ações químicas promovem alterações na função biológica de seres humanos e animais, sendo estas substâncias consumidas em todo o mundo diariamente. A molécula do fármaco tende a interagir com o organismo receptor, após isso, essas moléculas são parcialmente metabolizadas e excretadas, para então serem dispostas no meio ambiente. Quando dispostos no meio ambiente estes compostos podem causar impactos nos solos, recursos hídricos e para saúde pública, uma vez que possuem efeitos adversos como a toxicidade aquática, aumento da resistência bacteriana e distúrbios endócrinos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo de Peroxidação Eletroquímica (PE) na descontaminação de uma solução contendo o fármaco Ciprofloxacina (CIP). Para isso, utilizou-se um efluente sintético em uma condição de concentração inicial de 25 mg CIP L⁻¹, o qual foi utilizado para realizar os ensaios experimentais e 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, utilizando como eletrodos um conjunto de 4 placas de aço inoxidável 304. As determinações analíticas da concentração de CIP foram realizadas por um espectrofotômetro UV/Vis. As concentrações residuais de CIP, pH da solução e temperatura foram monitorados em tempos de eletrólise de 0 a 90 minutos. A maior eficiência de redução da concentração de CIP foi observada nas seguintes condições experimentais: intensidade de corrente (0,5 A), pH inicial da solução de 3, [100 mg H₂O₂ L⁻¹], taxa de 1,6 L ar min⁻¹ dissolvido e em um tempo de eletrólise equivalente a 30 minutos, resultando em uma concentração de aproximadamente 3 mg CIP L⁻¹. Com isso, o processo de PE utilizado foi considerado um método eficiente para o tratamento de fármacos minimizando os impactos ambientais em corpos hídricos ocasionados pelo seu descarte inadequado.

PALAVRAS-CHAVE: Fármacos, Ciprofloxacina, Impactos Ambientais, Peroxidação Eletroquímica.

INTRODUÇÃO

Segundo Machado *et al.*, (2016), no Brasil, concentrações de poluentes emergentes podem ser detectadas em águas superficiais, subterrâneas e para o consumo humano. Os poluentes emergentes mais conhecidos são: os plastificantes, pesticidas, hormônios, farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais. Essas substâncias quando dispostas no meio ambiente podem causar efeitos adversos aos seres humanos, fauna e flora aquática, tais como: aumento da incidência de câncer de mama, câncer de próstata e a feminilização de peixes machos.

Dentre os poluentes emergentes destacam-se os fármacos, pois são moléculas com diferentes características físico-químicas e biológicas, os quais no decorrer da história trouxeram inúmeros benefícios à sociedade, entretanto, podem apresentar diversos impactos ambientais (toxicidade aquática, aumento da resistência bacteriana e distúrbios endócrinos) quando descartados inadequadamente (PASQUALE & TAN, 2005). O fármaco Ciprofloxacina (CIP) é um composto pertencente ao grupo das Fluoroquinolonas amplamente utilizado para o tratamento de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais e infecções de pele, ossos e articulações. A CIP possui a fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$, e uma massa molecular equivalente a $331,4 \text{ g mol}^{-1}$ (TAVARES, 1996).

Usualmente os compostos farmacêuticos são destinados as estações de tratamento de esgoto e submetidos a processos convencionais de tratamento, no entanto, muitas vezes estes sistemas apresentam uma baixa eficiência na remoção destes compostos devido a sua estrutura química muito complexa (MELO *et al.*, 2009). Através disso, novos processos e tecnologias vêm sendo investigados para remoção de poluentes emergentes. Dentre estes processos destacam-se os Processos Eletro-Oxidativos Avançados (PEOAs), pois possuem vantagens como a produção “*in situ*” de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), resultando como subprodutos de suas reações o CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (SHEMER *et al.*, 2006).

Dentre os PEOAs, temos o processo de Peroxidação Eletroquímica (PE), sendo este baseado na aplicação de uma concentração inicial de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e uma intensidade de corrente contínua aplicada através de um cátodo e ânodo no interior de uma célula eletroquímica (CE). Ressalta-se que nos processos eletroquímicos podem-se ter diversas reações secundárias ocorrendo no meio reacional, assim como a presença do “cloro ativo”, o qual se refere à somatória do ácido hipocloroso (HClO) e do ânion hipoclorito (ClO^-), sendo estes formados a partir do contato entre o cloro e a água, e em soluções aquosas contendo NaCl , KCl ou HCl (OLIVEIRA JR *et al.*, 2006).

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi 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). Foram monitoradas as variáveis do processo: temperatura, pH da solução e concentração de CIP.

MATERIAIS E MÉTODOS

SOLUÇÃO DE CIPROFLOXACINA

Foi realizada a solubilização da CIP (BAYER AG, M.M. CIP (HCl) $331,34 \text{ g mol}^{-1}$) 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.

REAGENTES

Para o ajuste do pH da solução foram utilizados os reagentes hidróxido de sódio (NaOH - Alphatec, P.M. $40,0 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $2,1 \text{ g cm}^{-3}$) e ácido clorídrico (HCl - Alphatec, P.M. $36,40 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,19 \text{ g cm}^{-3}$). O Cloreto de sódio (NaCl - Merck Milipore, P.M. $58,44 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $2,16 \text{ g cm}^{-3}$) foi adicionado para aumentar a condutividade elétrica da solução. Os reagentes Fenton utilizados foram peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - Merck Milipore, P.M. $34,01 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,45 \text{ g cm}^{-3}$), e sulfato de Ferro hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Vetec, P.M. $278,05 \text{ g mol}^{-1}$; ρ . $1,90 \text{ g cm}^{-3}$).

DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos da solução de CIP tratada e não tratada foram realizadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Determinações analíticas.

Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
pH/Temperatura (°C)	Potenciométrico	Hanna, HI 3221	APHA, 2005.
Condutividade ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	Condutivimétrico	DM-32/Digimed	APHA, 2005.
CIP (mg L^{-1})	Espectrométrico	Thermo Scientific Evolution 201	Americo <i>et al.</i> , 2008

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.

REATOR DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (PE)

Para investigar a descontaminação de CIP em solução, foi utilizado um reator de PE em sistema batelada. 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. O eletrodo foi inserido em um recipiente cilíndrico com volume de 1000 mL (h= 14,3 cm e R= 12 cm) de maneira perpendicular suportada pelas barras de aço. A diferença de potencial entre as barras de acoplamento foi estabelecida, por conexões elétricas em terminais positivos e negativos de uma fonte de corrente contínua (BK PRECISION / 1687B (20 V/10 A).

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 (Fe²⁺/H₂O₂), 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 Fe²⁺ L⁻¹ e 25 a 1000 mg H₂O₂ 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 1. 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.

RESULTADOS

CARACTERIZAÇÃO DA CIP

Inicialmente realizou-se a caracterização da concentração inicial de 25 mg CIP L⁻¹, obtendo-se um pH da solução de 5,7 ± 0,2, condutividade de 28,7 $\mu\text{s cm}^{-1}$, e uma banda de absorção máxima em 275 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 da solução.

AVALIAÇÕES PRELIMINARES

Aleatoriamente foram realizadas avaliações preliminares para investigar a influência do comportamento das variáveis do processo de PE, tais como: intensidade de corrente, [H₂O₂], taxa de ar dissolvido, em pH inicial

da solução ~ 5,7 na descontaminação de CIP. As melhores condições experimentais foram observadas, quando aplicada uma intensidade de corrente de 2,5 A, [500 mg H₂O₂ L⁻¹] e taxa de 1,6 L ar min⁻¹ dissolvido, em tempo de eletrólise de 15 minutos, obtendo-se uma concentração residual de 1,7 mg CIP L⁻¹ na solução (ver Fig. 1a).

Verificam-se comportamentos semelhantes do pH e temperatura da solução, atingindo valores superiores a 11 e 42 °C respectivamente, aos 90 minutos de eletrólise (ver Fig. 1b). Este aumento do pH pode estar vinculado ao consumo de H⁺, proveniente das reações entre o cátodo e ânodo. Na Figura 1, identifica-se a necessidade de aplicação simultânea da variável intensidade de corrente, [H₂O₂] e taxa de ar dissolvido, sugerindo que a interação dessas variáveis possa acelerar a produção de radical hidroxila (•OH) na solução.

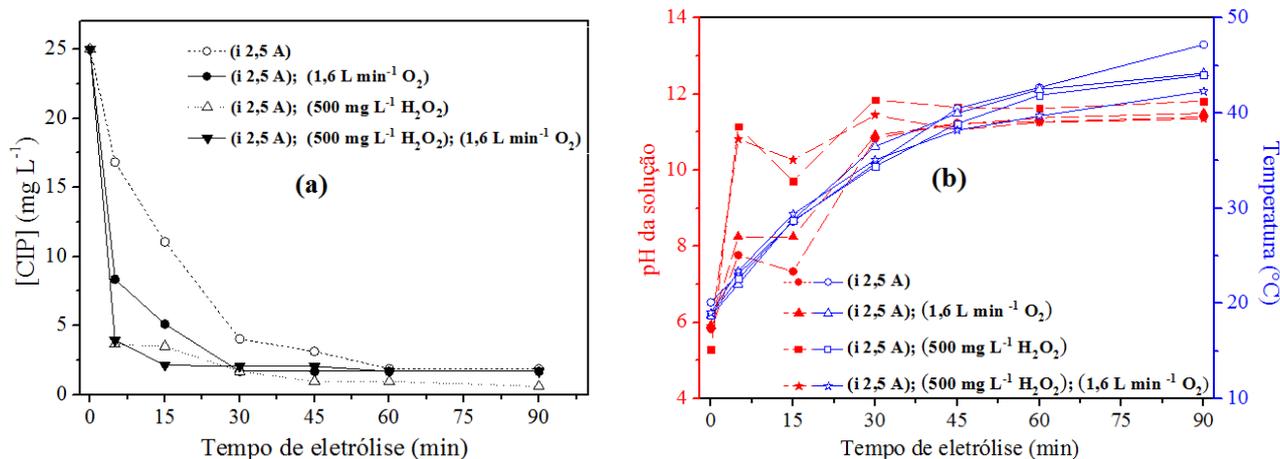


Figura 1 - Avaliação preliminar das variáveis no processo de PE, em função do tempo de eletrólise. Condição experimental: pH inicial ~ 5,7. (a) [CIP mg L⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C).

Na Figura 2a, observa-se aos 5 minutos de eletrólise uma maior redução da concentração de CIP em intensidade de corrente de 2,5 A. No entanto, aos 30 minutos de eletrólise e em um intensidade de corrente de 0,5 A verificam-se resultados semelhantes da redução da concentração de CIP, equivalente a aproximadamente 2,4 mg CIP L⁻¹. Na Figura 2b, foi observado um maior aumento do pH da solução e da temperatura, em consonância às maiores intensidades de correntes investigadas.

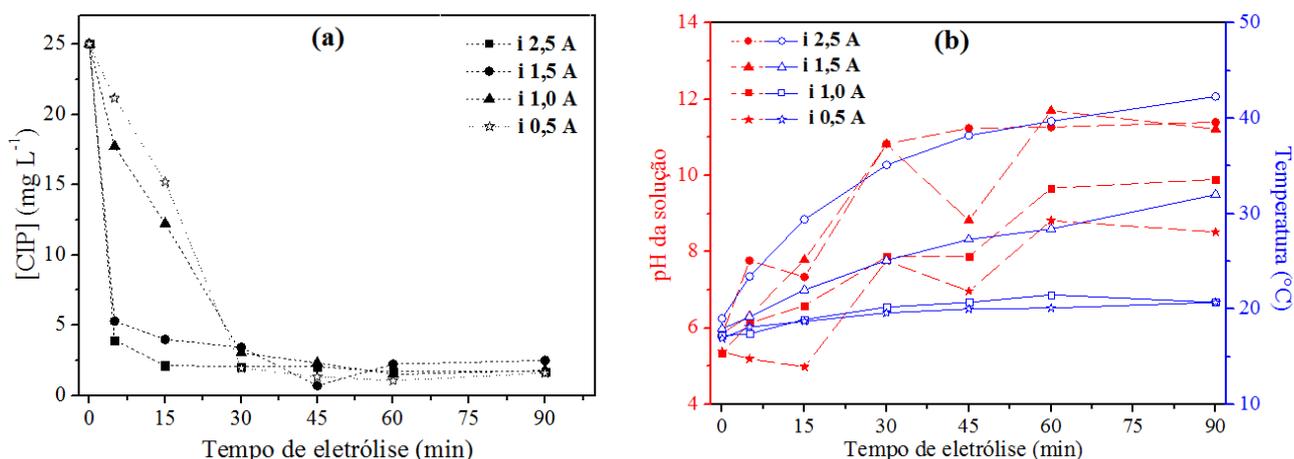


Figura 2 - Avaliação preliminar da intensidade de corrente (A) do processo de PE, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: [500 mg L⁻¹ H₂O₂], pH inicial ~ 5,7 e taxa de 1,6 L ar min⁻¹ dissolvido (a) [CIP mg L⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C).

Foram investigadas concentrações iniciais de 50 a 1000 mg H₂O₂ L⁻¹, conforme apresentado na Figura 3. Foi possível observar resultados semelhantes na redução da concentração de CIP para ambos os valores de H₂O₂, obtendo-se um residual aos 30 minutos de aproximadamente 4 mg CIP L⁻¹ (ver Fig. 3a).

Na Figura 3b, observam-se comportamentos semelhantes para o aumento da temperatura (18 a 22 °C) e pH da solução (7 a 9) para as diferentes concentrações de H₂O₂ utilizadas, em tempo de eletrólise de 90 minutos.

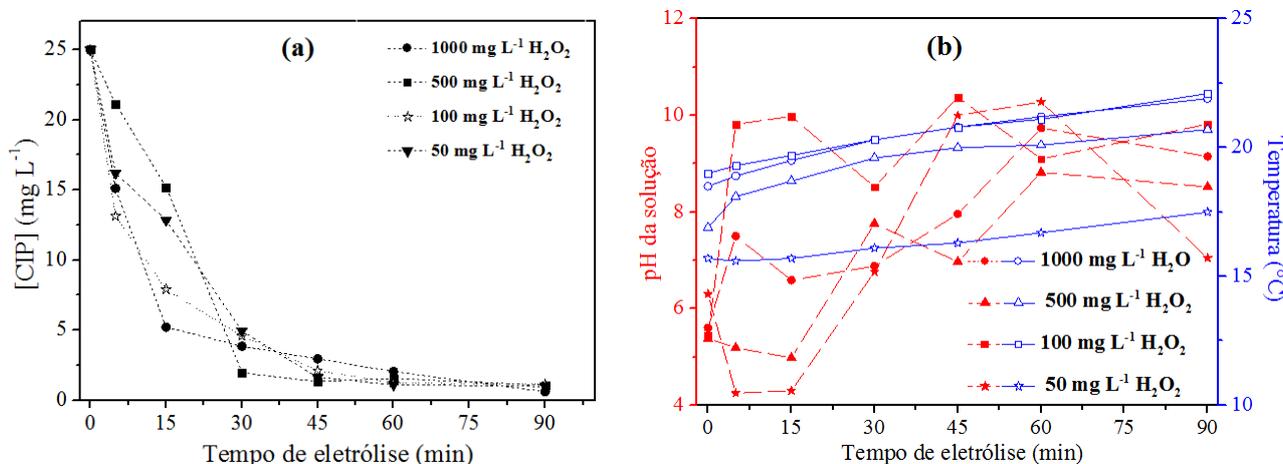


Figura 3 - Avaliação preliminar da [H₂O₂ mg L⁻¹] do processo de PE, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: intensidade de corrente (0,5 A), pH inicial ~ 5,7 e taxa de 1,6 L ar min⁻¹ dissolvido. (a) [CIP mg L⁻¹], (b) pH da solução e temperatura (°C).

As avaliações preliminares apresentaram resultados satisfatórios na redução da [CIP] na solução, sugerindo a importância da aplicação simultânea de intensidade de corrente, [H₂O₂] e injeção de uma taxa de ar dissolvido (ver Fig. 1). Além disso, verifica-se uma relevante eficiência do processo de PE em intensidades de corrente menores que 1 A (ver Fig. 2), e a necessidade de utilizar apenas concentrações menores ou iguais a 100 mg H₂O₂ L⁻¹ (ver Fig. 3) para se alcançar resultados eficientes na descontaminação de CIP em solução.

TESTES EXPERIMENTAIS

INFLUÊNCIA DA [Fe²⁺]

Foi investigada a influência das concentrações de 0,5 e 2 mg Fe²⁺ L⁻¹ no processo de PE, utilizando as condições iniciais de intensidade de corrente (0,5 A), exceto Fig. 4e,f, [100 mg L⁻¹ H₂O₂], 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 [Fe²⁺] e intensidade de corrente, não foi possível a determinação da concentração residual da CIP em solução em tempos de eletrólises superiores a 5 min., conforme apresentado na Figura 4 (a.c). Nestas, foi possível identificar um comportamento atípico em comprimentos de onda de 400 a 200 nm, sugerindo a complexação do Ferro total dissolvido com elementos dos eletrodos liberados e a molécula da CIP em solução.

Na presença de [0,5 mg Fe²⁺ 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 (ver Fig. 4e).

Observa-se na Figura 4 (b.d) que 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 •OH e com isso, sugerindo a 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. 4 (b.d.f)), não ocasionando autodecomposição do H₂O₂ pelo efeito de temperaturas elevadas, ou seja, temperaturas maiores que 50 °C (BRILLAS *et al.*, 2009).

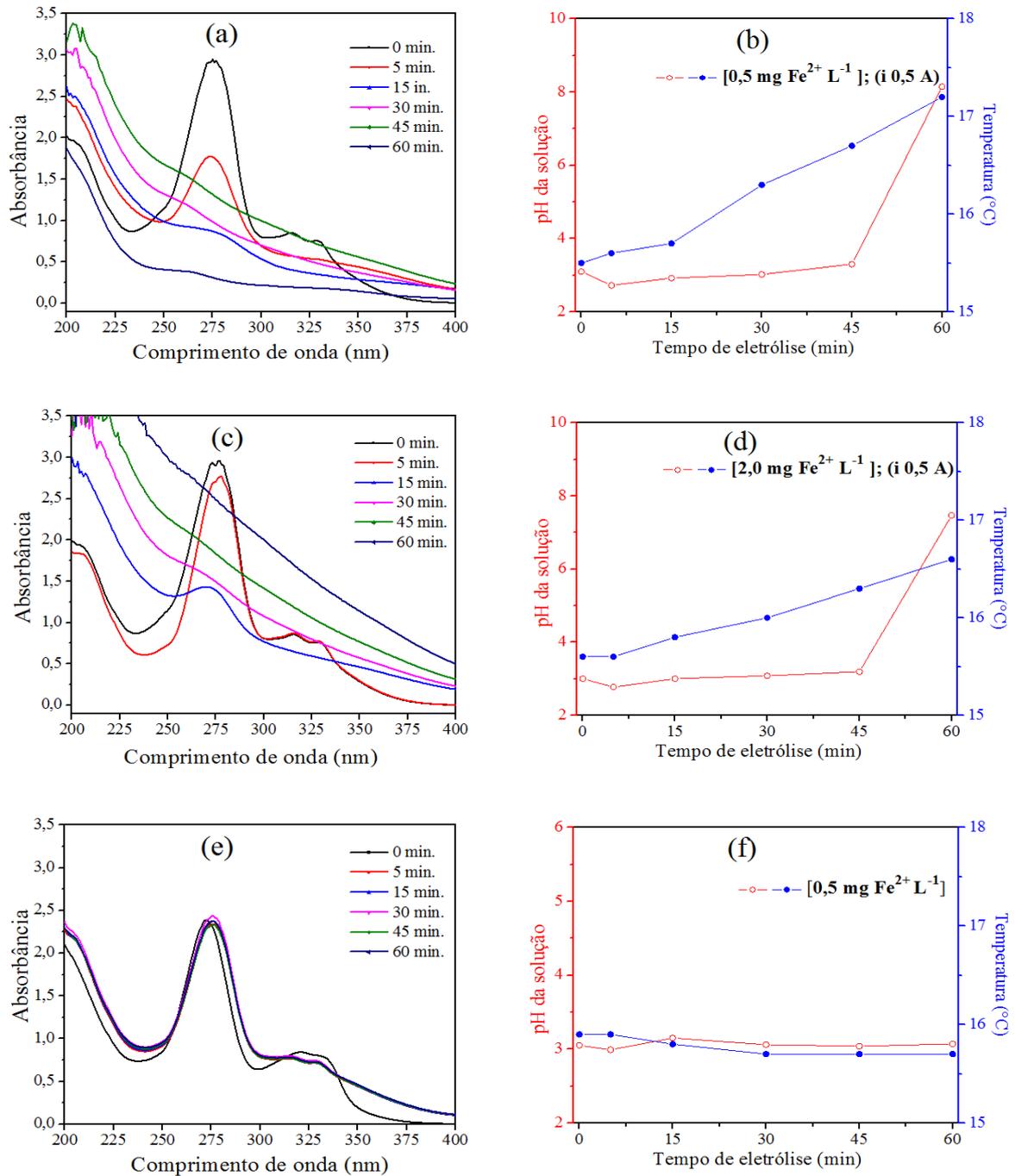


Figura 4 - Influência da $[\text{Fe}^{2+}]$, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: $[100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2]$, pH inicial 3 e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido (a,b) $[0,5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}]$ e intensidade de corrente (0,5 A); (c,d) $[2,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}]$ e intensidade de corrente (0,5 A); (e,f) $[0,5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}]$.

Na Figura 4f, 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. Portanto, foi possível verificar que a adição de $[\text{Fe}^{2+}]$ não contribui com a eficiência do processo de PE.

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 aos 30 minutos de eletrólise para as intensidades de corrente $\geq 0,5$ A, obtendo-se uma concentração residual de aproximadamente 3 mg CIP L^{-1} (ver Figura 5a).

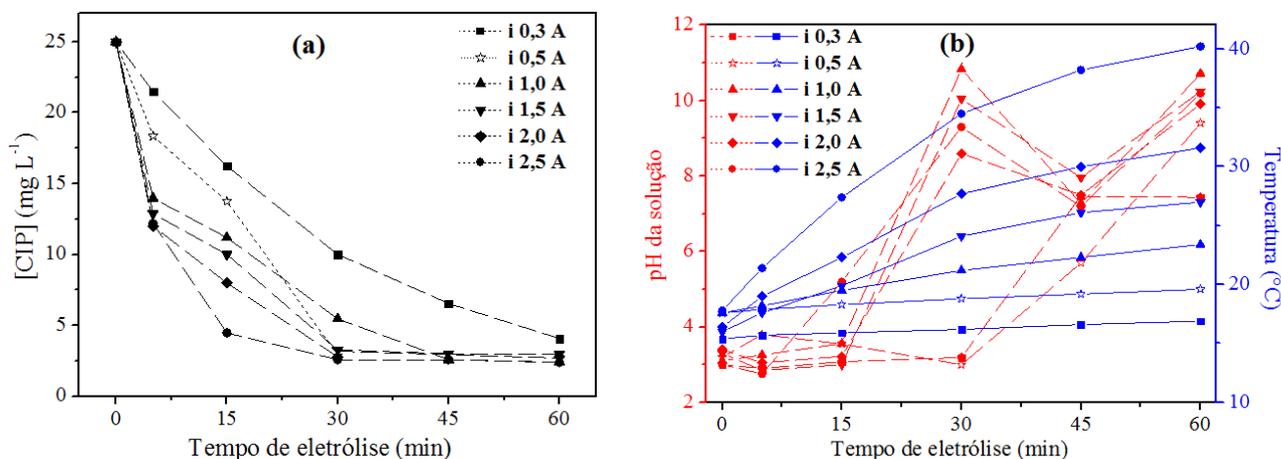


Figura 5 - Influência da intensidade de corrente, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, pH inicial 3 e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido. (a) [CIP mg L^{-1}], (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

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 (ver Fig. 5b). Na Figura 5b também se observa um aumento significativo da temperatura para intensidades de corrente $> 1,0$ A.

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 aos 30 minutos de eletrólise para concentrações $\geq 100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, obtendo-se um residual de aproximadamente 3 mg CIP L^{-1} (ver Fig. 6a).

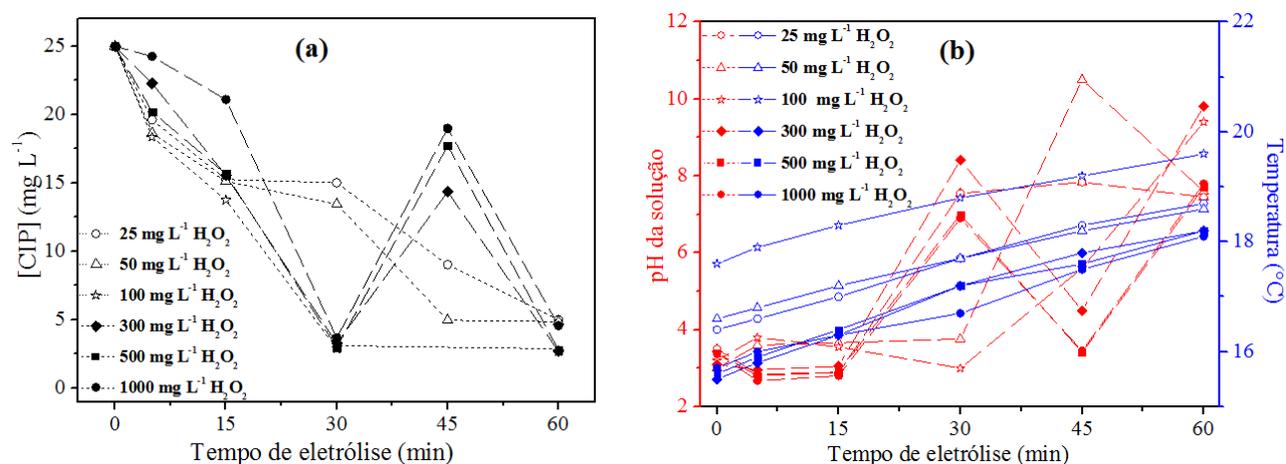


Figura 6 - Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: intensidade de corrente (0,5 A), pH inicial 3 e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido. (a) [CIP mg L^{-1}], (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Um comportamento atípico aos 45 minutos de eletrólise foi identificado para as concentrações de 300, 500 e $1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, 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 (próximo a 3,5) para a condição de $[100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}]$ em tempo de eletrólise de 30 minutos (ver Fig. 6b), perfazendo novamente uma elevada eficiência da redução da $[\sim 3 \text{ mg CIP L}^{-1}]$, sugerindo neste período a possibilidade de degradação do composto investigado.

Comportamentos semelhantes foram observados no aumento da temperatura em ambas as condições iniciais de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ investigadas (ver Fig. 6b). Dentro deste pressuposto, podemos destacar que a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ não influencia no aumento da temperatura, sendo esta alterada em função do tempo de eletrólise para intensidades de correntes maiores que 1,5 A.

INFLUÊNCIA DO PH INICIAL DA SOLUÇÃO

Foram investigadas determinadas condições de pHs iniciais da solução de 2,5 a 9. Comportamentos semelhantes aos 30 minutos de eletrólise foram observados para as diferentes condições de pH inicial da solução, obtendo uma redução de 3 mg CIP L^{-1} (ver Fig. 7a).

Considerando apenas a redução da concentração de CIP na solução, poderíamos enfatizar a desnecessidade do ajuste do pH inicial para ácido na solução, 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 a 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 concentração de CIP via técnica de espectrometria em tempos de eletrólise superiores a 15 minutos (ver Fig. 7a). Este fato pode estar relacionado com uma maior concentração de HCl utilizada na etapa de acidificação da solução de CIP, sugerindo a presença do ânion (Cl^-), que por sua vez pode ser caracterizado pela coloração amarelada da solução.

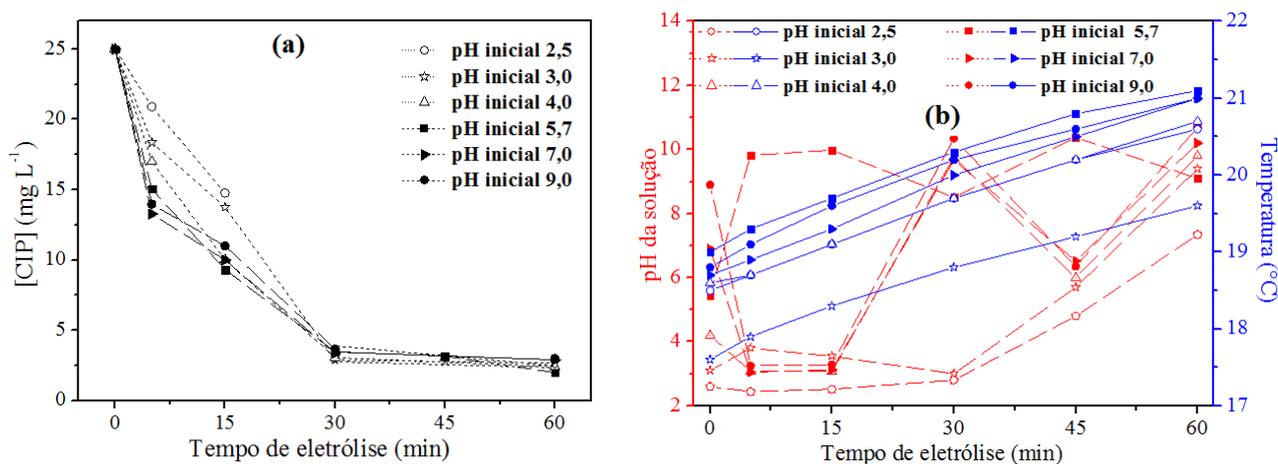


Figura 7 - Influência do pH inicial da solução, em função do tempo de eletrólise. Condições experimentais: $[100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2]$, intensidade de corrente (0,5 A) e taxa de $1,6 \text{ L ar min}^{-1}$ dissolvido. (a) $[\text{CIP mg L}^{-1}]$, (b) pH da solução e temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Na Figura 7b, observa-se um comportamento de oscilação do pH durante o tempo de eletrólise, o qual 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 $< 7,0$. 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).

CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento desta pesquisa, foi possível identificar que as variáveis do processo de PE perfizeram uma excelente performance na descontaminação da CIP em solução. O processo utilizado apresentou um melhor desempenho quando simultaneamente foram utilizadas as variáveis $[H_2O_2]$, injeção de ar dissolvido, intensidade de corrente e pH da solução em meio ácido, pois em condições de pH da solução maiores que 7, pode estar ocorrendo o favorecimento de 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.

Intensidade de correntes maiores que 1,5 A podem comprometer o princípio fundamental do processo de PE, visto que, ocorre um aumento na temperatura da solução ($T > 40\text{ }^\circ\text{C}$), perfazendo, contudo a rápida decomposição do H_2O_2 , convertendo em radicais hidroperóxilas (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 $H_2O_2 \geq 300\text{ mg L}^{-1}$, corroboram com a dissolução dos elementos do material do eletrodo, maximizando na interferência da determinação da CIP via espectrometria.

Portanto, 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

1. AMARAL, Bruno Rochetti. **Degradação Eletroquímica de desreguladores endócrinos: o hormônio metilttestosterona**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
2. AMÉRICO, M. A.; MOSSIN, S. A. G.; NISHIYAMA, P. Perfil de fármacos por espectrofotometria no ultravioleta. **Rev. bras. anal. clin.**, v. 40, n. 4, p. 257-259, 2008.
3. 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.
4. ATMACA, E. Treatment of land fill leachate by using electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 109-114, 2009.
5. BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.
6. GHANBARI, F.; MORADI, M. 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.
7. MACHADO, K. 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.
8. Manual Técnico de Aço Inoxidável. Disponível em <<http://kloeknermetals.com.br/pdf/3.pdf>>.
9. MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, p. 188-197, 2009.
10. NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012.
11. OLIVEIRA JR. R. P.; MARTINS, D. E. A.; DE OLIVEIRA, M. A. S. 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.
12. PASQUALE, T. R.; TAN, J. S. Nonantimicrobial effects of antibacterial agents. **Clinical infectious diseases**, v. 40, n. 1, p. 127-135, 2005.
 13. SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.
 14. TAVARES, W. Quinolonas In: **Manual de antibióticos e Quimioterápicos Antiinfeciosos**. 2ª Ed., São Paulo: Atheneu, 1996
 15. 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.