



INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO FARMACO CLORIDRATO CIPROFLOXACINA (CIP) POR PROCESSO DE PEROXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA (PE)

GUSTAVO KUHN KREUTZ^{1,2*}, JONAS JEAN INTICHER², DAIANA SEIBERT²,
FERNANDO HENRIQUE BORBA^{2,3}

1 Introdução

Por oferecerem efeitos adversos no meio ambiente, os produtos farmacêuticos necessitam de grande atenção para sua disposição e tratamento, sendo que tratamentos convencionais geralmente não conseguem de forma prática remover em sua totalidade ou muitas vezes removem pequenas frações destes micros poluentes, necessitando assim de técnicas de tratamento avançadas para suas remoções. A disposição destes compostos no meio ambiente, ocasionada principalmente por descarte de efluentes urbanos em corpos hídricos receptores, ganhou atenção da comunidade científica por apresentarem características de poluentes emergentes, elevado potencial tóxico, quando não removidas acabam causando efeitos ecotoxicológicos indesejáveis a vida aquática. O Cloridrato de Ciprofloxacina (CIP) se mostrou um dos antibióticos mais prejudiciais ao meio ambiente devido a seus efeitos tóxicos que exerce e por ser encontrado em diferentes fontes hídricas por diversos estudos (JOHANSSON et al., 2014). Frente a esse cenário, destaca-se o processo de Peroxidação Eletroquímica (PE), que é baseado na dissolução de íons metálicos em meios aquosos através da aplicação de uma densidade de corrente elétrica (DCE) em um ou mais pares de eletrodos, combinada com a adição de reagentes químicos e fotoquímicos para produção de radicais oxidantes ($\bullet\text{OH}$) de matéria orgânica. Portanto, o antibiótico CIP foi escolhido para o presente estudo, no qual sua degradação foi investigada mediante tratamento por PE.

2 Objetivos

Aplicar o processo de Peroxidação eletroquímica (PE) no tratamento de uma solução sintética de CIP. Assim foi desenvolvido em escala laboratorial um módulo experimental de eletrodegradação (ED) para desenvolver as reações do processo PE, onde as condições operacio-

¹Graduando, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Cerro Largo*, contato: gustvok@hotmail.com

²Grupo de Pesquisa: Monitoramento e Qualidade Ambiental.

³Professor Dr., Universidade Federal da Fronteira Sul, **Fernando Henrique Borba**, fernando.borba@uffs.edu.br



nais, DCE, concentração de peróxido de hidrogênio H_2O_2 , taxa de injeção de oxigênio O_2 e concentração de ozônio foram investigadas.

3 Metodologia

Foi preparada uma solução padrão de CIP, com concentração inicial de 25 mg L^{-1} armazenada livre de luz e a temperatura ambiente, sendo analisada por espectrofotometria (190-400nm) EAMUV-vis com adsorção da CIP de 275nm (AMÉRICO et al., 2008). Análises de cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massa foram realizadas para determinação de subprodutos com metodologia descrita por (BUENO et al., 2018). Um protótipo em escala laboratorial foi construído para a realização de ensaios buscando a tratabilidade do efluente em diferentes configurações operacionais da PE, com fontes de radiação. O pH da solução foi ajustado para pH (5,7) e temperatura nas condições operacionais desejadas, a CIP ficou sobre recirculação no reator PE passando continuamente pela célula eletrolítica (CE), sofrendo posterior irradiação ($W_{UV} \text{ m}^{-2}$). Finalmente foram adicionadas doses de peróxido de hidrogênio H_2O_2 ($50-1000 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$) longo do experimento, retirando amostras em tempos pré-definidos.

4 Resultados e Discussão

A solução de CIP apresentou concentração inicial de 25 mgL^{-1} em pH $5,7 \pm 0,2$, condutividade elétrica de $30,1 \mu\text{S cm}^{-1}$, ajustada para $1,7 \text{ mS cm}^{-1}$ (NaCl 0,5 g), Oxigênio dissolvido $3,6 \text{ mg L}^{-1}$ e banda de absorção máxima a 275nm. A curva de calibração foi construída a um pH 5,7 onde apresentou relevância nos dados obtidos. Os parâmetros observados durante os experimentos preliminares foram os seguintes: pH da solução, tempo de eletrólise (min) e concentração da CIP. O primeiro teste foi realizado com o objetivo de avaliar a melhor condição para a densidade de corrente elétrica (DCE) como apresentado na Figura 1(a), foram testadas diferentes densidades de corrente, de $34,5$ a $163,35 \text{ A m}^{-2}$ com o pH inicial fixo em 5,7 e a taxa de O_2 em $1,8 \text{ L min}^{-1}$. O melhor comportamento observado foi para a menor DCE ($34,5 \text{ A m}^{-2}$), por apresentar um decaimento exponencial na concentração do fármaco, não elevando seu pH a condições muito alcalinas e proporcionando a geração de radicais mais oxidantes, onde, DCE maiores podem acarretar em um aumento da temperatura podendo causar a auto-decomposição do H_2O_2 , elevando o pH da solução a condições alcalinas e instabilidade na molécula da CIP (BUENO et al., 2018). Além disto maiores DCE implicam em maior consumo elétrico (BRILLAS et. al., 2020), portanto, a DCE de $34,5 \text{ A m}^{-2}$ foi mantida constante nas corridas experimentais subsequentes.

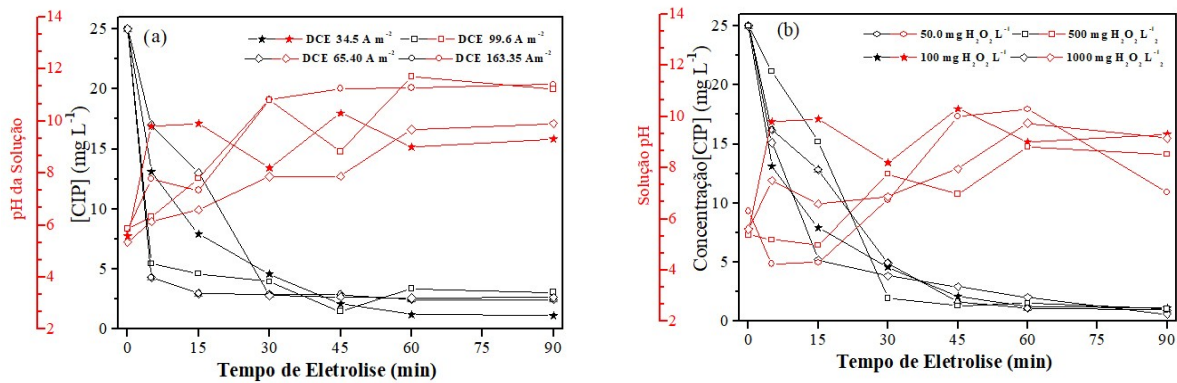


Figura 1. Testes Preliminares (a) pH 5,7 e 1,8 L de $O_2 \text{ min}^{-1}$ constantes; (b) DCE 34,5 Am^{-2} , pH 5,7 e 1,8 L de $O_2 \text{ min}^{-1}$ constantes.

A influência das diferentes concentrações de H_2O_2 podem ser observadas na Figura 1(b), com concentrações de 50; 100; 500 e 1000 $\text{mg L}^{-1} H_2O_2$ e; parâmetros fixos: DCE 34,5 A m^{-2} , pH inicial 5,7 e taxa de O_2 em 1,8 L min^{-1} , resultando em valores de concentração final de CIP muito semelhantes próximos a 5 mg L^{-1} , em consideração que a alta concentração de H_2O_2 no meio pode interferir e levar a resultados negativos como formação de subprodutos intermediários como radicais hidroperoxila ($HO_2\bullet$) nas reações de oxidação, sendo estes menos oxidantes, a melhor condição de concentração de H_2O_2 na solução é de 100 mg L^{-1} . A DCE juntamente com taxa de injeção de oxigênio O_2 e a concentração de H_2O_2 apresentam grande influência no meio reacional, juntas proporcionam a maior formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) aumentando a eficiência e melhorando o processo de mineralização/oxidação da CIP. A Figura 2 apresenta a combinação dos melhores resultados obtidos nos experimentos preliminares, sendo possível comprovar a eficiência da melhor combinação entre os processos (Figura 1(a) e Figura 1(b)) de PE para formação de radicais ($\bullet OH$) para degradação da CIP.

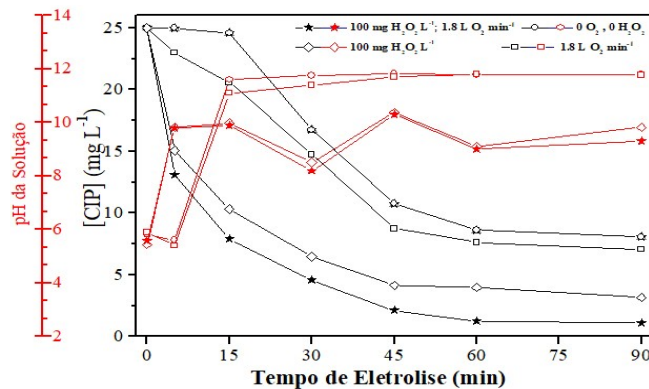


Figura 2. Testes Preliminares com pH 5,7 e DCE 34,5 A.m^{-2} fixos.

Além do H_2O_2 , outro agente oxidante que pode ser empregado no processo de PE é o O_3 por



apresentar um potencial redox maior que o H_2O_2 , podendo ser produzido *in situ* e ser inserido em diferentes concentrações. Sendo assim, a partir das condições estabelecidas nos testes preliminares anteriores, o O_3 também foi testado com o intuito de aumentar a oxidação da CIP e substituir o H_2O_2 e a taxa O_2 . Ao analisar-se o potencial de oxidação dos reagentes utilizados, de acordo com (OLIVEIRA et al., 2014) o ozônio possui um potencial redox mais elevado, logo, se substituirmos a corrente gasosa de oxigênio e a concentração de H_2O_2 por uma concentração de ozônio irremos atribuir uma maior produção de radicais ($\bullet\text{OH}$), aumentando a eficiência do processo PE e podendo reduzir o tempo de eletrólise da reação. O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi realizado com dois parâmetros de análise, a DCE e a taxa de O_3 inserida, sendo monitoradas pH constante e temperatura, os resultados estão sendo analisados e apresentados no artigo/relatório publicados.

5 Conclusão

As melhores condições para remoção de CIP foram: densidade de corrente elétrica de $34,50 \text{ Am}^{-2}$, concentração inicial de H_2O_2 100 mg L^{-1} , taxa de oxigênio $1,8 \text{ L min}^{-1}$ com um tempo de eletrólise em torno de 30 minutos, alcançando concentração final de CIP com 5 mg L^{-1} , com 80% de eficiência. Pode-se afirmar que o processo de PE apresentou bons resultados para ser utilizado como tratamento terciário de fármacos, especialmente para a CIP, visando assim melhor as técnicas de tratamento de efluentes utilizadas atualmente e minimizando os impactos ambientais no meio aquático.

Referências

- AMÉRICO, M. A.; MOSSIN, S. A. G.; NISHIYAMA, P. Perfil de fármacos por espectrofotometria no ultravioleta. *Revista Brasileira de Análises Clínicas*, v. 40, n. 4, p. 257-259, 2008.
- BRILLAS, E., 2020. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere* 250, 126-198.
- BUENO, F.; BORBA, F.H.; PELLEZ, L.; SCHMITZ, M.; GODOI, B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; DE PAULI, A.R.; MÓDENES, A.N. Degradation of ciprofloxacin by the electrochemical peroxidation process using stainless steel electrodes. *J. Environ. Chem Eng.*, p. 2855 – 2864, 2018.
- JOHANSSON, C. H.; JANMAR, L.; BACKHAUS, T. Toxicity of ciprofloxacin and sulfamethoxazole to marine periphytic algae and bacteria. *Aquatic Toxicology*, v. 156, p. 248-258, 2014.
- OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA L.M. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. *Chemosphere*, v. 241, p. 190 – 199, 2014.

Palavras-chave: Resíduos fármacos, CIP, Peroxidação eletroquímica e POAS.

Financiamento: UFFS Edital 459/GR/UFFS/2019.