

Degradação do antibiótico ciprofloxacina por meio dos processos Fenton e foto-Fenton

Degradation of the antibiotic ciprofloxacin by the Fenton and photo-Fenton processes

Kevin Augusto Ferreira

kevin.af.sh@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Medianeira, Paraná, Brasil.

Cesar Augusto Kappes

cesarkappes00@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Medianeira, Paraná, Brasil.

Ismael Laurindo Costa Junior

cesarkappes00@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Medianeira, Paraná, Brasil.

RESUMO

Antibióticos residuais podem causar o fenômeno da resistência antimicrobiana, caracterizada pela capacidade das bactérias presentes no meio serem tolerantes aos efeitos dos antibióticos. Com isso, a aplicação de métodos de degradação baseados em processos oxidativos avançados são atrativos. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a degradação da ciprofloxacina (CIP) nos processos Fenton, foto-Fenton e fotólise direta, por meio de delineamentos experimentais e do estudo cinético. As variáveis pH, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} foram previamente otimizadas empregando DCCR 2³, sendo as determinações analíticas realizadas em espectrofotômetro. Para a obtenção das taxas de reação e o tempo de meia-vida, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos. A otimização indicou 48 mg.L⁻¹ de H_2O_2 , 24 mg.L⁻¹, para Fe^{2+} e pH igual a 2, sendo estes utilizados em todas as etapas posteriores. Foi observada uma maior degradação da ciprofloxacina empregando o processo foto-Fenton, que foi capaz de remover cerca de 90%, seguido dos processos Fenton e fotólise direta, que foram capazes de degradar aproximadamente 34% do analito no tempo de 200 min, respectivamente. O estudo da cinética de degradação foi aplicado ao foto-Fenton, nas condições estudadas, apresentando melhor ajuste ao modelo de primeira ordem com uma constante k igual a 0,02 min⁻¹ e um tempo de meia vida de 35 min. Tais resultados sugerem que a aplicação do processo foto-Fenton para a degradação da CIP em soluções aquosas contaminadas é um método promissor.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise Homogênea, Poluentes Emergentes, Tratamento.

ABSTRACT

Residual antibiotics can cause the phenomenon of antimicrobial resistance, characterized by the ability of the bacteria present in the environment to be tolerant to the effects of antibiotics. With this, the application of degradation methods based on advanced oxidative processes is attractive. The aim of this research was to evaluate the degradation of ciprofloxacin (CIP) in the Fenton, photo-Fenton and direct photolysis processes, through experimental and kinetic studies. The pH, H_2O_2 concentration and Fe^{2+} concentration was previously optimized using DCCR 2³, and the analytical determinations were carried out in a spectrophotometer. To obtain the reaction rates and the half-life, the experimental data were fitted to kinetic models. The optimization indicated 48 mg.L⁻¹ of H_2O_2 , 24 mg.L⁻¹, for Fe^{2+} and pH 2, being used in all subsequent stages. Further degradation of ciprofloxacin was observed employing the photo-Fenton process, which was able to remove about 90%, followed by the Fenton and direct photolysis processes, which were able to degrade approximately 34% of the analyte in the 200 min, respectively. The degradation kinetics study was applied to the photo-Fenton under the conditions studied, presenting better fit to the first-order model with a constant k equal to 0.02 min⁻¹ and a half-life time of 35 min. These results suggest that the application of the photo-Fenton process to the degradation of CIP in contaminated aqueous solutions is a promising method.

KEYWORDS: Heterogeneous Photocatalysis, Emerging Pollutants, Treatment.

Recebido: 30 ago. 2016.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Poluentes orgânicos emergentes (POE) referem-se a qualquer composto químico presente numa variedade de produtos comerciais como medicamentos, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc. Não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória correspondente, mas que apresentam risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (KÜMMERER, 2009; SILVA e COLLINS, 2011).

Especificamente no grupo dos microcontaminantes de origem farmacológica, existe a crescente preocupação quanto à ocorrência de estirpes bacterianas resistentes aos antibióticos convencionais, fenômeno estes diretamente relacionado à ocorrência de antimicrobianos residuais no ambiente. Os tratamentos sanitários usuais de água e esgoto não são suficientes para eliminar microcontaminantes e eles estão presentes no ecossistema aquático e isso influencia diretamente o desenvolvimento da resistência bacteriana. O ciprofloxacino (CIP) pertence ao grupo das quinolonas, apresenta dois grupos cromóforos: uma amina e um grupo carboxílico (JALL et al, 2015).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam grande interesse. O Fenton é um processo sem a utilização de catalisadores na forma sólida e sem irradiação e tem sido estudado visando a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso (MELO et al, 2009; DUTTA et al, 2001). No mecanismo estão envolvidos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados pela decomposição de H_2O_2 catalisada por íons Fe^{2+} (RIOJA, 2009). A combinação com radiação UV promove a potencialização do Fenton e este passa a ser denominado foto-Fenton, levando a formação suplementar de radicais hidroxila e íons Fe^{2+} por meio da irradiação do complexo de ferro disponível no meio aquoso (GAMA, 2012; PRIMO et al 2008). Neste estudo foi avaliada a degradação do CIP pelos processos Fenton e foto-Fenton mediante a otimização das variáveis pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro II aplicando delineamentos experimentais.

METODOLOGIA

A CIP foi adquirida na forma de padrão analítico para cromatografia com pureza de 99,98%. Foi preparada uma solução estoque na concentração de 1000 mg.L^{-1} . A concentração de trabalho adotada foi de 15 mg.L^{-1} . Para ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH, Biotec) $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. As reações Fenton e foto-Fenton foram realizadas utilizando sulfato ferroso heptahidratado P.A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica) e peróxido de hidrogênio P.A. (H_2O_2 , Alpathec). As determinações ocorreram em espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45. A quantificação ocorreu por meio de curva de calibração gerada através da leitura da absorbância de soluções com concentrações conhecidas ($1,0$ a $25,0 \text{ mg.L}^{-1}$).

Para os experimentos foi utilizado um reator em escala laboratorial, em sistema batelada. O reator foi posicionado no interior de uma caixa de madeira revestida por papel alumínio para aumentar a incidência da radiação UV na solução. A caixa foi equipada com uma fonte de radiação UV fixada na parte

superior, composta por uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio sem o bulbo (250 W), conforme com a Figura 01.

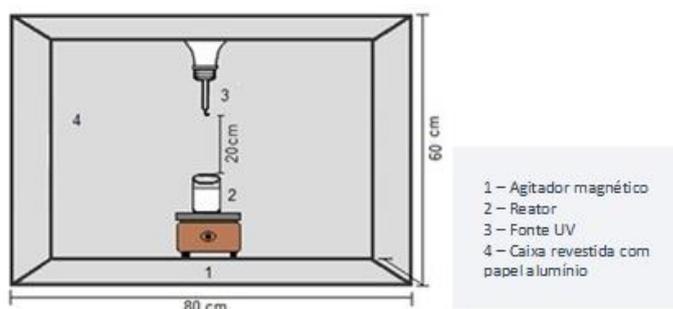


Figura 01. Sistema utilizado para fotólise artificial

Um planejamento fatorial completo 2^3 com 3 repetições no ponto central foi utilizado como delineamento inicial. Para otimização o mesmo foi expandido para um DCCR 2^3 , totalizando 17 ensaios (Tabela 01). A variável resposta (dependente) a ser utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de CIP e seu ajuste ao modelo quadrático mediante a ANOVA de regressão ao nível de 95% de confiança.

Tabela 01. Valores codificados e reais do planejamento inicial 2^3 e do DCCR para o processo Foto-Fenton

Fatores Experimentais	Fatorial Completo 2^3			DCCR 2^3				
	Variáveis codificadas			Variáveis Codificadas				
	-1	0	-1	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	1,5	3	4,5	0,5	1,5	3	4,5	5,5
Fe ⁺² (mg L ⁻¹)	5	10	15	1,6	5	10	15	18,4
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	25	50	75	8	25	50	75	92

$$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,68; N = \text{número de variáveis independentes.}$$

Após a otimização, foram testadas a degradação por fotólise, Fenton e foto-Fenton. Os dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, buscando avaliar seu decaimento ao longo do tempo de experimento, bem como para a determinação do tempo de meia-vida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 02 apresenta os ensaios de degradação da CIP para a otimização das variáveis estudadas.

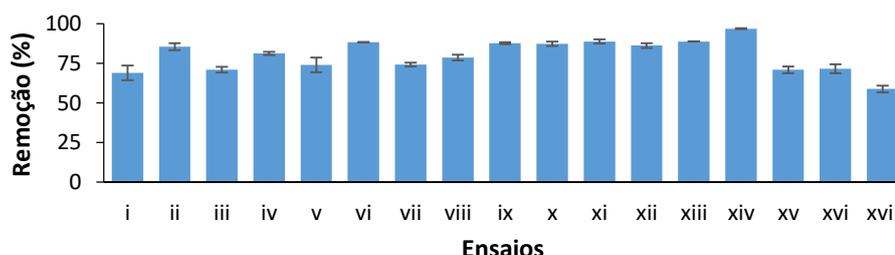


Figura 02. Percentual de remoção do CIP nos ensaios realizado para otimização empregando DCCR 2^3

Observou-se que a eficiência da remoção do ciprofloxacino pelo processo de foto-Fenton foi menor em ensaios com valores extremos de pH como nos ensaios i e xvii com 69% e 59% de remoção respectivamente. A maior remoção percentual ocorreu nas concentrações de peróxido (H_2O_2) próxima a 10 mg L^{-1} e na de ferro II (Fe^{2+}) em torno de 50 mg L^{-1} . Foi verificada maior degradação nos ensaios xvi e xi em pH 3,0 com porcentagem de remoção de 96% e 88% respectivamente.

Com os resultados experimentais obtidos na degradação da CIP a partir do DCCR, obtiveram-se os valores dos efeitos estimados de cada parâmetro (Fatores) sobre a variável resposta e o modelo matemático de regressão quadrática (Tabela 02).

Tabela 02. Modelo quadrático e coeficientes de determinação (R^2) do modelo ajustados para remoção de CIP pelo DCCR 2³

Resposta	Modelo	R^2 (%)
Remoção CIP (%)	$31,4(\pm 4,7) - 0,26(\pm 0,08)[H_2O_2] + 0,004(\pm 0,001)[H_2O_2]^2 + 2,1(\pm 0,5)[Fe^{2+}] + 30,4(\pm 1,7)pH - 3,3(\pm 0,1)pH^2 - 0,6(\pm 0,1)[Fe^{2+}]xpH$	89,5

Os coeficientes obtidos no ajuste ao modelo quadrático indicaram que a variável mais influente foi o pH. O ajuste foi satisfatório pois o valor de R^2 foi de 89,5. As superfícies de resposta obtidas pelo modelo quadrático considerando a remoção do CIP são apresentadas na Figura 03.

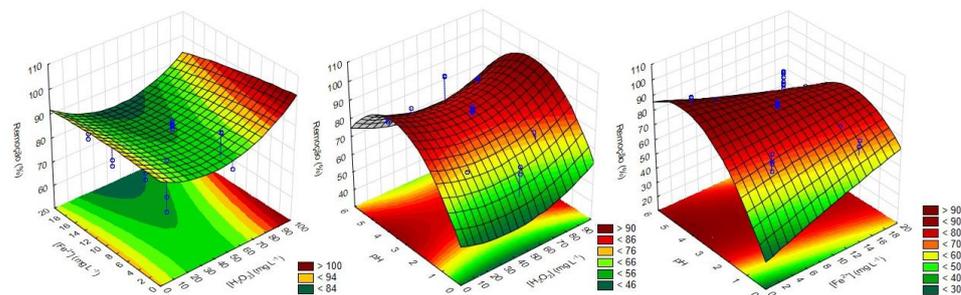


Figura 03. Superfície de resposta para eficiência de remoção (%) por Foto-Fenton.

Quanto maior a concentração de peróxido (H_2O_2) mais elevada foi a degradação do CIP. Entretanto, para o ferro II (Fe^{2+}) a variação da concentração não resultou em mudanças efetivas na remoção. Para os valores de pH estudados a remoção foi maior na faixa de 5 a 2. Por meio da superfície de resposta os valores ótimos indicados foram 48 mg.L^{-1} de peróxido (H_2O_2), 24 mg.L^{-1} , para o ferro II (Fe^{2+}) e pH igual a 2. Por meio da superfície de resposta os valores ótimos indicados foram 48 mg.L^{-1} de peróxido (H_2O_2), 24 mg.L^{-1} , para o ferro II (Fe^{2+}) e pH igual a 2.

As condições otimizadas obtidas foram aplicadas aos processos de fotólise, Fenton e foto-Fenton para fins de comparação. Foi verificado que o processo foto-Fenton teve maior degradação do que os outros processos testados, sendo mais intensa no intervalo de 0 a 20 min. Considerando o intervalo de 200 min o Foto-Fenton teve eficiência de 90% de degradação, sendo quase o dobro do processo de Fenton e da fotólise que tiveram um percentual de aproximadamente 45% de remoção.

A fim de obter um melhor entendimento do processo de fotodegradação do CIP nas condições experimentais estudadas, os dados do foto-Fenton foram ajustados aos modelos cinéticos por meio de regressão não linear. Além do ajuste dos dados experimentais ao modelo (R^2), o tempo de meia-vida e a constante cinética foram calculados (Tabela 03).

Tabela 03. Dados cinéticos para processo Foto-Fenton da CIP. $[CIP]_0=17 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=2$, $\text{H}_2\text{O}_2=48 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+}=24 \text{ mg L}^{-1}$

Ordem-Zero			Primeira-Ordem			Segunda-Ordem		
$K_0 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2	$K_2 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2
0,06	94	65	0,02	35	95	0,002	32	92

A inspeção dos coeficientes R^2 da Tabela 03 indica que o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de primeira ordem com R^2 de 95,72% , sem este superior aos valores obtidos para os demais modelos. Para este modelo, o tempo de meia vida foi de 35 min e a constante k_1 de $0,02 \text{ min}^{-1}$. O processo oxidativo foto-Fenton é mais rápido e eficiente na degradação do antibiótico ciprofloxacina, quando comparado ao processo convencional de Fenton, pois ocorre sinergia entre os reagentes Fenton e a radiação, aumentando a degradação quando comparado com os processos de fotólise e Fenton (GOMES JUNIOR et al, 2018; SUN et al, 2009).

Um estudo da cinética de degradação de CIP por meio do processo foto-Fenton também obteve um melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem com um valor de k_1 igual a $0,0254 \text{ min}^{-1}$ utilizando concentração inicial $[CIP]$ de 15 mg.L^{-1} , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 170 mg.L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de $2,80 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH 2,5 (SUN et al, 2009). Levando em consideração a classificação de tempo de meia vida a degradação foi considerada rápida, uma vez que foi inferior a 60 minutos (BLUM, 2017). Pelo estudo cinético percebe-se que o processo foto-Fenton foi eficiente na degradação de CIP. Por meio dos resultados obtidos, conclui-se processo poderia ser interrompido em 90 min, pois em tempos superiores a estes ocorre o desperdício de recursos.

CONCLUSÕES

O planejamento experimental empregado permitiu avaliar as diferentes condições experimentais, em termos da concentração inicial e pH inicial e concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 para o processo foto-Fenton, usando fonte artificial de irradiação.

A cinética de degradação observada foi condizente com o modelo de pseudo-primeira ordem e a determinação dos tempos de meia vida apresentaram semelhanças com alguns estudos pioneiros já realizados, apesar da dificuldade de comparação devido a variabilidade das condições experimentais.

Assim, considera-se o processo foto-Fenton promissor no tratamento de águas e efluentes contaminados com ciprofloxacina, embora em escala industrial outros fatores devem ser avaliados, como a remoção de carbono orgânico total relacionado aos subprodutos formados.



REFERÊNCIAS

BLUM, K. **Phototransformation of pharmaceuticals in the environment: Multivariate modeling and experimental determination of photolysis half-lives** Umeå University. 2013. Disponível em: <<http://umu.divaportal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A632013&dswid=7516>>. Acesso em 02 ago. 2017

DUTTA, K.; MUKHOPADHYAY, S.; BHATTACHARJEE, S.; CHAUDHURI, B.. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v.84, n.1, p.57-71. 2001.

GAMA, M. J. Processos Fenton como Alternativa na Remoção de Interferentes Endócrinos e outros Micropoluentes Ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n.6, p. 777-787, nov-dez 2012.

GOMES JÚNIOR, O., SILVA, V. M., MACHADO, A. E. H., SIRTORI C., LEMOS C. R., FREITAS, A. M., TROVÓ, A. G. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 20-26, 2018.

JALL, 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.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment—review—part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Química Nova**, Araraquara -SP, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

PRIMO, O., RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 834-42, mai. 2008.

RIOJA, J. D.C.C. **Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico**. 2009. 77 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

SILVA, C. G. A. da; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.



SUN, S. GUO, H., KE, Q., SUN, J., SHI, S., ZHANG, M., ZHOU, Q. Degradation of Antibiotic Ciprofloxacin Hydrochloride by Photo-Fenton Oxidation Process. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, p. 753-759, 2009.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Medianeira pelo espaço e equipamentos cedidos. À UTFPR campus Apucarana pela promoção do evento Sichte XXIII.