

Remoção do microcontaminante ciprofloxacino aplicando eletrocoagulação

Removal of the ciprofloxacin microcontaminant using electrocoagulation

RESUMO

Cesar Augusto Kappes
cesarkappes00@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira – PR, Brasil.

Ismael Laurindo Costa Júnior
ismael@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Medianeira – PR, Brasil.

O objetivo dessa pesquisa foi utilizar o processo de eletrocoagulação e avaliar o seu potencial para a degradação do fármaco ciprofloxacina em solução aquosa. Foi utilizado um reator em escala laboratorial, composto uma fonte de tensão conectada à eletrodos de alumínio inseridos no béquer. As variáveis pH, concentração de eletrólito NaCl e tensão (V) foram previamente otimizadas empregando DCCR 2³. A fim de obter as taxas de reação e o tempo de meia-vida, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos nas condições estudadas. A otimização das variáveis estudadas forneceu como condição ideal pH 6,7, tensão de 8,6 V e concentração de NaCl de 0,37 mg L⁻¹. Ambas foram as variáveis que apresentaram maior influência no processo de degradação. A CIP apresentou redução de 93% de sua concentração após 30 minutos. A cinética de degradação apresentou melhor ajuste ao modelo de segunda ordem com uma constante k igual 0,005 min⁻¹ e um tempo de meia vida de 9 min. Resultados sugerem que o processo aplicado a degradação da CIP em soluções aquosas contaminadas é um método promissor.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



PALAVRAS-CHAVE: Eletrocoagulação. Poluentes emergentes. Ciprofloxacina.

ABSTRACT

The objective of this research was to use the electrocoagulation process and evaluate its potential for the degradation of the drug ciprofloxacin in aqueous solution. A laboratory scale reactor was used, composed of a voltage source connected to aluminum electrodes inserted in the beaker. The variables pH, NaCl electrolyte concentration and voltage (V) were previously optimized using DCCR 2³ In order to obtain reaction rates and half-life. The optimization provided pH 6.7, 8.6 V voltage and NaCl concentration of 0.37 mg L⁻¹ as an ideal condition. Both were the variables that had the greatest influence on the degradation process. The CIP showed a 93% reduction in its concentration after 30 minutes. The degradation kinetics showed a better fit to the second order model with a constant k equal to 0.005 min⁻¹ and a half-life of 9 min. Such results suggest that the application of the process for the degradation of CIP in contaminated aqueous solutions is a promising method.

KEYWORDS: Electrocoagulation. Emerging pollutants. Ciprofloxacin.



INTRODUÇÃO

Os micropoluentes orgânicos emergentes (POEs) compreendem uma variedade de substâncias com potencial poluidor e que, em geral, não são monitoradas nos compartimentos ambientais (GEISSEN et al, 2015). Dentre os diferentes tipos de contaminantes, os antibióticos são um importante grupo. Os antibióticos não são totalmente absorvidos pelo organismo humano e animal, sendo, dessa forma, lançados na natureza – metabolizados ou não –, pela ineficiência das ETEs (STUMPF et al, 1999).

A ciprofloxacina (CIP), pertence à classe das quinolonas, é uma das mais efetivas no tratamento no tratamento de bactérias gram-negativas, sendo muito utilizada no combate a infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais, na pele, ossos e articulações (BAPTISTUCCI, 2012). A CIP apresenta dois valores de pKa, 5,86 e 8,24. Portanto, dependendo o pH em que se encontra a molécula pode apresentar três espécies de diferentes com carga, o que influencia nos métodos para sua remoção. Em relação a solubilidade, o pH exerce significativa influência, sendo a faixa de pH 7,5 a que apresenta a menor solubilidade (SAUSEN, 2017).

Dentre as técnicas aplicadas no tratamento de efluentes, destaca-se o processo de eletrocoagulação, que consiste na flotação, coagulação e oxidação de poluentes orgânicos não particulados, sendo um processo eficiente, de simples operação, curto tempo de reação e baixa formação de lodo residual (MÓDENES et al, 2017). O objetivo dessa pesquisa foi utilizar o processo de eletrocoagulação empregando eletrodo de alumínio e avaliar o seu potencial para a degradação do fármaco ciprofloxacina em água residuária sintética.

METODOLOGIA

O fármaco Ciprofloxacina (CIP) foi adquirido na forma de padrão analítico da marca Sigma-Aldrich, com pureza de $\geq 95,0\%$ de pureza. Foram preparadas soluções estoques desse fármaco a 1000 mg L^{-1} . As medidas de concentração da TCT ocorreram em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples, (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm com resolução de 2nm. Foram utilizadas cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foram preparadas soluções de CIP com concentração de 2, 6, 10, 14, 18 e 22 mg L^{-1} em pH 4, 6 e 8 do fármaco, sendo então obtida a curva de calibração.

Foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, constituído por um béquer de 2000 mL, colocado sobre um agitador magnético (Fisatom®). Um tripé foi utilizado para fixar os eletrodos dentro do béquer. Os eletrodos foram confeccionados em alumínio, de largura 5 cm, comprimento de 10 cm e espessura de 0,3 mm. Utilizou-se uma fonte de tensão AFR-DC Regulated Power Supply, modelo FA3005T, que foi conectada aos eletrodos inseridos no béquer (figura 1).

Utilizaram-se delineamentos experimentais com o propósito de analisar a influência das variáveis pH, concentração de NaCl e tensão (V).

Figura 1. Reator eletrolítico utilizado nos ensaios de eletrocoagulação



Fonte: autoria própria

Legenda – 1. Agitador magnético; 2. Eletrodos; 3. Suporte universal; 4. Conectores ligados a fonte de tensão.

Inicialmente, elaborou-se um planejamento fatorial 2^3 com 3 repetições no ponto central. Para otimizar as condições tomou-se por base o planejamento inicial que foi expandido para um DCCR (Tabela 1).

Tabela 1. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do DCCR 2^3

Fatores	Variáveis codificadas				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	4	5	6,5	8	9
Tensão (V)	2,6	4	6	8	9,4
[NaCl] (gL^{-1})	0,04	0,1	0,3	0,5	0,636

Fonte: Autoria própria

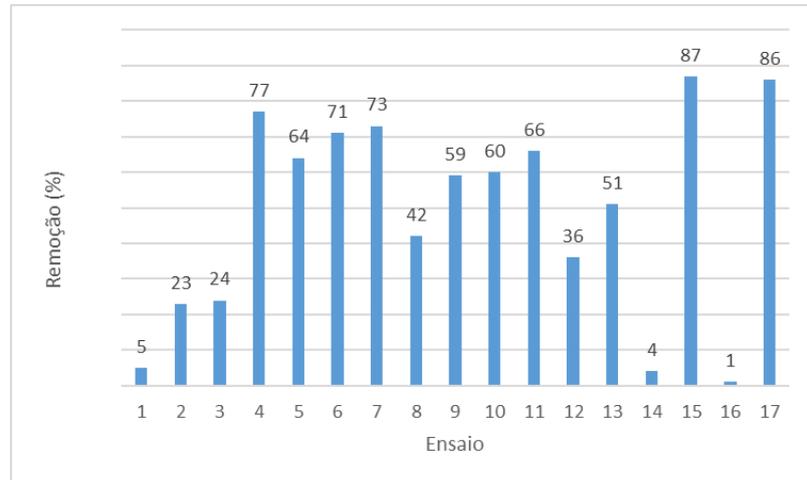
Após obtidas as condições otimizadas, foram realizados ensaios de degradação e os dados experimentais obtidos para a eletrocoagulação foram ajustados aos modelos ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, assim como, para determinação do tempo de meia-vida da CIP (CARLSON et al, 2015) (PETRUCCI, 2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fármaco CIP possui uma banda máxima de absorção na região de 277 nm, faixa abrangida no ultravioleta médio. Tal faixa pode variar de acordo com o pH do meio. A interpretação dos Planejamento fatorial 2^3 inicial indicou necessidade de deslocamento dos valores de pH e massa de partícula visando obter melhores respostas. Com isso o DCCR foi realizado (Tabela 1) e os resultados apresentados na Figura 2.

Do ensaio 1 ao 8, alternou-se o pH entre 5 e 8, aumentando progressivamente a tensão e a concentração de sal. Entre esses, o ensaio que apresentou maior eficiência na remoção da CIP foi o 4, evidenciando que maior tensão e pH favorecem a degradação.

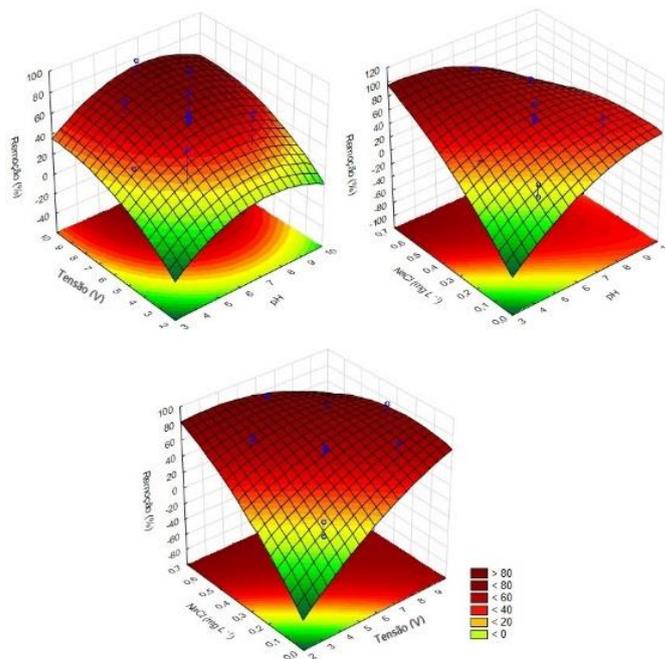
Figura 2. Percentual de remoção do TCT nos ensaios realizado para otimização empregando DCCR 2³



Fonte: Autoria própria

Do ensaio 8 ao 17, o que apresenta melhor resultado é o 15, que apresenta a tensão mais elevada dentre todos. Uma concentração baixa de sal e menor tensão desfavorecem a degradação. A Figura 3 representa o comportamento do processo de eletrocoagulação quanto a eficiência de remoção de CIP pela superfície de resposta obtida no DCCR.

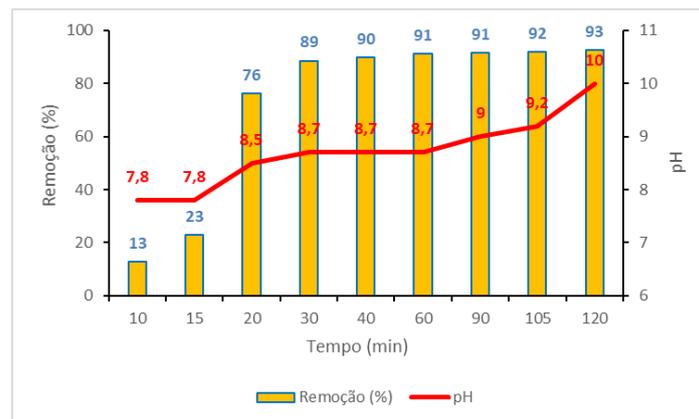
Figura 3. Superfícies de resposta da eficiência de remoção CIP (%) segundo o DCCR



Considerando as variáveis pH e tensão elétrica, observou-se que uma tensão mais elevada e um pH em torno de 6 a 8 favorecem a eficiência de remoção do fármaco. Com relação as variáveis pH e concentração de sal, observou-se que uma maior concentração de sal e pH mais elevados favorecem o processo. Os valores ótimos, considerando as condições experimentais testadas e indicados pela

superfície de resposta foram: pH 6,7, tensão de 8,6 V e concentração de sal de 0,37 mg L⁻¹. Em linhas gerais, entre as três variáveis estudadas, verificou-se que a concentração de sal, seguida da tensão elétrica foram as que apresentaram maior influência no processo de degradação. A Figura 4 representa os dados experimentais para a avaliação cinética do comportamento de degradação da CIP e do pH pelo processo empregado e suas variações ao longo de 120 min.

Figura 4. Remoção da CIP durante os processos de degradação testados t=120 min, [CIP]₀= 20mg L⁻¹, pH=6,7, NaCl= 0,37mg L⁻¹, Tensão= 8,6 V e Corrente= 0,3 A

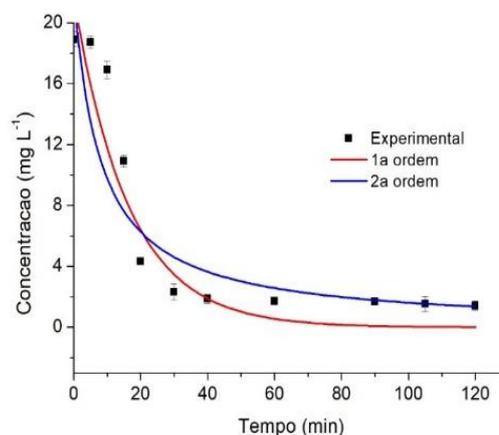


Fonte: Autoria própria

A CIP apresentou redução de 93% de sua concentração, sendo que após 30 minutos houve pouca variação nesse valor (Figura 4). Observa-se um aumento no pH ao decorrer do tempo, o que ocorre devido a adição de íons OH⁻ produzidos na eletrofloculação, além do consumo de H⁺ decorrente da formação de hidrogênio no catodo, ocasionado pela eletrolise da água (CERQUEIRA, 2006).

A fim de obter um melhor entendimento do processo de degradação do antibiótico de interesse em meio aquoso, os dados experimentais do processo foram ajustados aos modelos cinéticos por meio de regressão não linear (Figura 5).

Figura 5. Ajuste dos modelos cinéticos Primeira ordem e Segunda ordem aos dados experimentais para o processo electrocoagulação da CIP.



Fonte: Autoria própria

Houve melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de segunda ordem ($R^2=83$), com uma constante k de $0,005 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia vida de 9 min, sendo, portanto, superior ao modelo de primeira ordem, indicando que o comportamento cinético da CIP empregando eletrocoagulação segue esse modelo. Numa reação de segunda ordem, a velocidade da reação é proporcional ao quadrado da concentração do produto, portanto, é proporcional a dois reagentes semelhantes (ATKINS, 2010). Existem na literatura estudos preliminares que empregam a eletrocoagulação da CIP em meio aquoso, que também obtiveram uma cinética de segunda ordem e constante (k) de $0.002 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, respectivamente, valores concordantes com este estudo (SOUZA, 2016)(MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).

CONCLUSÕES

Esta pesquisa aplicou o processo de eletrocoagulação para a degradação do antibiótico ciprofloxacina em soluções aquosas. O resultado foi considerado satisfatório. Verificou-se que a condição ótima para a degradação é pH 6,7, tensão de 8,6 V e concentração de sal de $0,37 \text{ mg L}^{-1}$. O planejamento experimental empregado permitiu avaliar as diferentes condições experimentais, em termos de concentração de NaCl, tensão elétrica e pH do meio. A cinética de degradação observada foi condizente com o modelo de segunda ordem para o tratamento eletrolítico, e a determinação da constante cinética do fármaco apresentou paridade com alguns estudos pioneiros já realizados, entretanto, ressalta-se a dificuldade de comparação devido a variabilidade das condições experimentais. Em linhas gerais os resultados são promissores.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Medianeira pelo espaço e equipamentos cedidos. À UTFPR campus Toledo pela promoção do evento Sicate XXV.

REFERÊNCIAS

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

STUMPF, M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processos oxidativos avançado baseado em ozônio**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica.** Tese - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; YASSUE, P. H.; PORTO, T. M.; THEODORO, P. S. Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 571–578, 2017.

CARLSON, J. C.; STEFAN, M. I.; PARNIS, J. M.; METCALFE, C. D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. **Water Research**, v. 84, p. 350-361, 2015.

PETRUCCI, R. H.; HARWOOD, W. S.; HERRING, G. E.; MADURA, J. **General Chemistry: Principles and Modern Applications.** New Jersey: Pearson Education Inc., 9 ed, 2007.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação de técnicas de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis.** 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-química.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010. v. 1.

SOUZA, A. R. C. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação.** 2016.. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo 2016.

MALAKOOTIAN, M.; AHMADIAN, M. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by electro-activated persulfate oxidation using aluminum electrodes. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 3, p. 587–596, 2019.