



Aplicação da eletrocoagulação na degradação de microcontaminante ciprofloxacino em água residuária sintética

Application of electrocoagulation in the degradation of ciprofloxacin microcontaminant in synthetic wastewater

Camila Vianna Klassen (Orientada)¹, Ismael Laurindo Costa Junior (Orientador)².

RESUMO

O objetivo dessa pesquisa foi testar o processo de eletrocoagulação e avaliar o seu potencial para a degradação do fármaco ciprofloxacina (CIP) em água residuária sintética e determinar as melhores condições para degradação do analito. Foi utilizado um reator em escala laboratorial, composto uma fonte de tensão conectada à eletrodos de alumínio inseridos em um béquer com capacidade de 2L. As variáveis estudadas durante o processo foram pH, concentração de eletrólito NaCl e tensão. Elas foram previamente otimizadas empregando DCCR 2³ a fim de obter uma condição que apresentasse a remoção elevada do analito. Os dados foram avaliados por meio da ANOVA de regressão e metodologia de superfícies de respostas. Os resultados indicaram dependência da remoção do CIP para todas as variáveis testadas. A remoção máxima foi da ordem de 82% quando aplicadas as condições de pH 7,6, tensão de 5,6 V e concentração de sal de 0,6 g L⁻¹, sendo essas indicadas como pontos de máximo nas superfícies de respostas obtidas. Em linhas gerais, sugere-se que o processo de eletrocoagulação aplicado a degradação da CIP em soluções aquosas foi satisfatório e que possui potencialidades como tratamento avançado.

Palavras-chave: Poluentes Emergentes, Ciprofloxacino, Eletrocoagulação.

ABSTRACT

The objective of this research was to test the electrocoagulation process and evaluate its potential for the degradation of the drug ciprofloxacin (CIP) in synthetic wastewater and to determine the best conditions for analyte degradation. A laboratory scale reactor was used, consisting of a voltage source connected to aluminum electrodes inserted in a beaker with a capacity of 2L. The variables studied during the process were pH, NaCl electrolyte concentration and voltage. They were previously optimized using DCCR 2³ to obtain a condition that presented high analyte removal. Data were evaluated using regression ANOVA and response surface methodology. The results indicated dependence on CIP removal for all tested variables. The maximum removal was of the order of 82% when applying the conditions of pH 7.6, voltage of 5.6 V and salt concentration of 0.6 g L⁻¹, these being indicated as maximum points on the response surfaces obtained. In general, it is suggested that the electrocoagulation process applied to CIP degradation in aqueous solutions was satisfactory and that it has potential as an advanced treatment.

Keywords: Emerging Pollutants, Ciprofloxacin, Electrocoagulation.

1 INTRODUÇÃO

Os tratamentos convencionais aplicados por estações de tratamento de esgoto geralmente não removem de forma eficiente compostos persistentes e de estruturas complexas como às apresentadas pelos poluentes emergentes. Portanto, essas substâncias podem permanecer em águas residuais efluentes em concentrações relativamente altas, frequentemente excedendo 1 µg L⁻¹.

¹ Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil, camilaklasen@outlook.com

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil, ismael@utfpr.edu.br



Conseqüentemente, os produtos farmacêuticos e outros poluentes emergentes têm sido encontrados em águas superficiais e até mesmo na água potável (BIJLSMA et al., 2021).

Considerando o grupo dos fármacos, os antibióticos em particular, oferecem um risco considerável a saúde humana e animal pelo fenômeno da resistência a antimicrobianos — a capacidade dos micróbios de evoluir e resistir aos efeitos dos antibióticos — é uma causa significativa de morbidade e mortalidade global. O consumo de antibióticos é um dos principais condutores da resistência a antibióticos (KLEIN et al, 2018). Assim, como os contaminantes emergentes em geral, são dispersos pelos compartimentos ambientais, devido a intratabilidade dos sistemas convencionais entram em contato com os organismos que adquirem a resistência. 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. É um dos antibióticos de amplo uso e sua detecção tem sido frequente em matrizes como esgotos, água superficial e efluentes de estações de tratamento (BAPTISTUCCI, 2012).

O processo de eletrocoagulação 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). Esse processo vem se destacando por sua eficiência na remoção desses resíduos, que ocorre pela produção de campos eletromagnéticos, que ao passar pelo meio aquoso, desestabiliza a solução e é capaz de produzir coloides com os resíduos presentes. O presente trabalho visa encontrar as condições de degradação satisfatórias para o processo de eletrocoagulação em água residuária sintética contendo a CIP Como poluente alvo.

2 MÉTODOLOGIA

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} , avolumadas em água ultrapura onde foram adicionadas algumas gotas de HCl para solubilizar, e conservadas a 4°C sob refrigeração, protegidas da luz.

Foram preparadas soluções de CIP com concentração de 2 a 22 mg L^{-1} em pH 7 do fármaco, sendo então obtidas as curvas de calibração para as faixas de pHs utilizados no estudo. As medidas 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. Para avaliação do processo de eletrocoagulação do CIP foi usada uma água residuária sintética base nas características físico-químicas típicas dos esgotos domésticos brutos com cargas poluidoras médias (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

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. O sistema é representado na figura 01. O recipiente foi preenchido com 2L da água residuária sintética contendo o analito, segundo o delineamento experimental previamente definido. Alíquotas de 5 mL dessa solução foram retiradas em tempos determinados.

Alíquotas de 5 mL dessa solução foram retiradas em tempos determinados. Com o propósito de verificar a influência das variáveis independentes pH, Tensão Elétrica e concentração de NaCl para eletrocoagulação, utilizou-se de delineamentos experimentais (DoE). Inicialmente, elaborou-se um planejamento fatorial 2^3 com 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios.

Figura 01. Reator eletrolítico utilizado nos ensaios de eletrocoagulação: 1. Agitador magnético; 2. Eletrodos; 3. Suporte universal; 4. Conectores ligados a fonte de tensão.



Fonte: autoria própria

Para otimizar as condições com a resposta obtidas no planejamento fatorial, utilizou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) constituído de um fatorial 2^3 com dois níveis (-1 e +1), com 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais (-1,68 e +1,68), totalizando 17 ensaios. O DCCR e os níveis das variáveis, cujos valores foram ampliados em função dos resultados obtidos com o planejamento fatorial, estão apresentados na Tabela 1 A concentração do fármaco ciprofloxacina (CIP) foi fixada em 10 mg L^{-1} e o tempo de exposição em 30 min.

Tabela 01. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo e DCCR 2^3 para eletrocoagulação

Variáveis Independentes	Fatorial Completo 2^3			DCCR 2^3				
	Variáveis codificadas							
	-1	0	+1	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH	7	8,5	10	6,3	7,0	8,0	9,0	9,7
Tensão (V)	4	6	8	1,98	3	4,5	6,0	7,02
NaCl (g L^{-1})	0,2	0,4	0,6	0,23	0,3	0,4	0,5	0,57

Fonte: Autoria própria.

O software Statistica, versão 8.0 (StatSoft™, USA), foi utilizado para determinação dos efeitos das variáveis independentes (pH, Tensão e concentração de NaCl) pela metodologia de superfície de resposta. A resposta utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de CIP e seu ajuste ao modelo quadrático por meio da ANOVA de regressão com nível de confiança de 95%.

3 RESULTADOS

Após a avaliação inicial do Planejamento Fatorial Completo 2^3 onde obtiveram-se percentuais de remoção de CIP entre 6 e 75% verificou-se a necessidade de deslocamento dos valores de pH e concentração do NaCl a fim de que fossem atingidas melhores faixas de remoção. Com isso, realizou-se a otimização com o objetivo de serem definidas condições ideais. A matriz experimental para o delineamento composto central rotacional (DCCR) é apresentada na Tabela 02.

Realizaram-se um total de 17 ensaios aleatórios, em que se variaram pH, concentração de sal e tensão. Do ensaio 1 ao 8, alternou-se o pH entre 7 e 9, aumentando progressivamente a tensão e a concentração de sal.



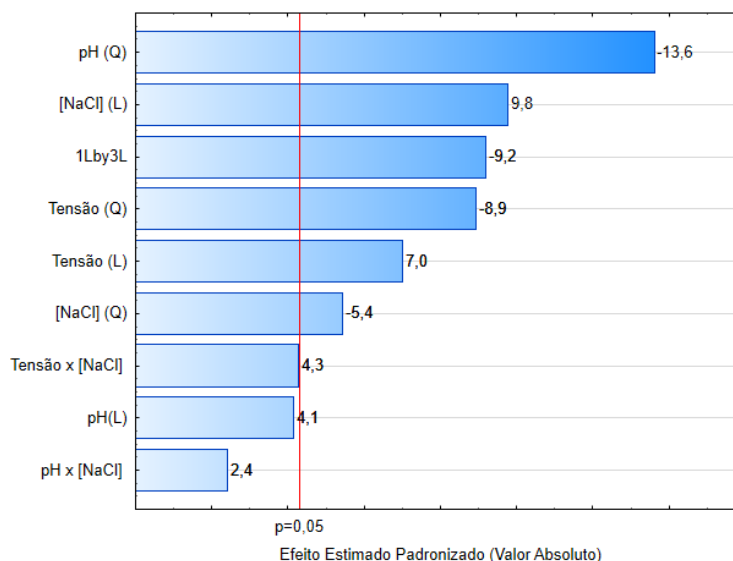
Tabela 02. Matriz do planejamento DCCR 2³ com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto a eletrocoagulação da Ciprofloxacina

Ensaio	Fatores Codificado (Real)			Variável resposta
	pH	Tensão (V)	[NaCl] (g L ⁻¹)	Remoção (%)
1	-1 (7)	-1 (3)	-1 (0,3)	36
2	+1(9)	-1 (3)	-1 (0,3)	34
3	-1 (7)	+1 (6)	-1 (0,3)	12
4	+1(9)	+1 (6)	-1 (0,3)	70
5	-1 (7)	-1 (3)	+1 (0,5)	42
6	+1(9)	-1 (3)	+1 (0,5)	53
7	-1 (7)	+1 (6)	+1 (0,5)	86
8	+1(9)	+1 (6)	+1 (0,5)	55
9	0 (8)	0 (4,5)	0 (0,4)	77
10	0 (8)	0 (4,5)	0 (0,4)	72
11	0 (8)	0 (4,5)	0 (0,4)	72
12	-1,68 (6,3)	0 (4,5)	0 (0,4)	40
13	+1,68 (9,7)	0 (4,5)	0 (0,4)	46
14	0 (8)	-1,68 (1,98)	0 (0,4)	50
15	0 (8)	+1,68 (7,02)	0 (0,4)	60
16	0 (8)	0 (4,5)	-1,68 (0,23)	57
17	0 (8)	0 (4,5)	+1,68 (0,57)	69

Fonte: autoria própria

Entre esses, o ensaio que apresentou maior eficiência na remoção da CIP foi o 7 (86%), evidenciando que maior tensão (6V) e pH 7 favorecem a degradação. Do ensaio 8 ao 17, os que apresentam melhores resultados são 8 a 9 cujos níveis correspondem aos pontos centrais das faixas avaliadas (72 a 77%) (Tabela 02). A molécula de CIP apresenta duas constantes de dissociação, pKa 5,86 e 8,24, portanto, com a diminuição da acidez do meio, ocorre a desprotonação da molécula deixando-a com carga negativa. Com a passagem de corrente elétrica no processo de EC, a molécula neutraliza-se e se desestabiliza em solução, degradando-se com maior eficiência (SOUZA, 2016).

Figura 02. Diagrama de Pareto para a remoção (%) CIP obtido pelo DCCR

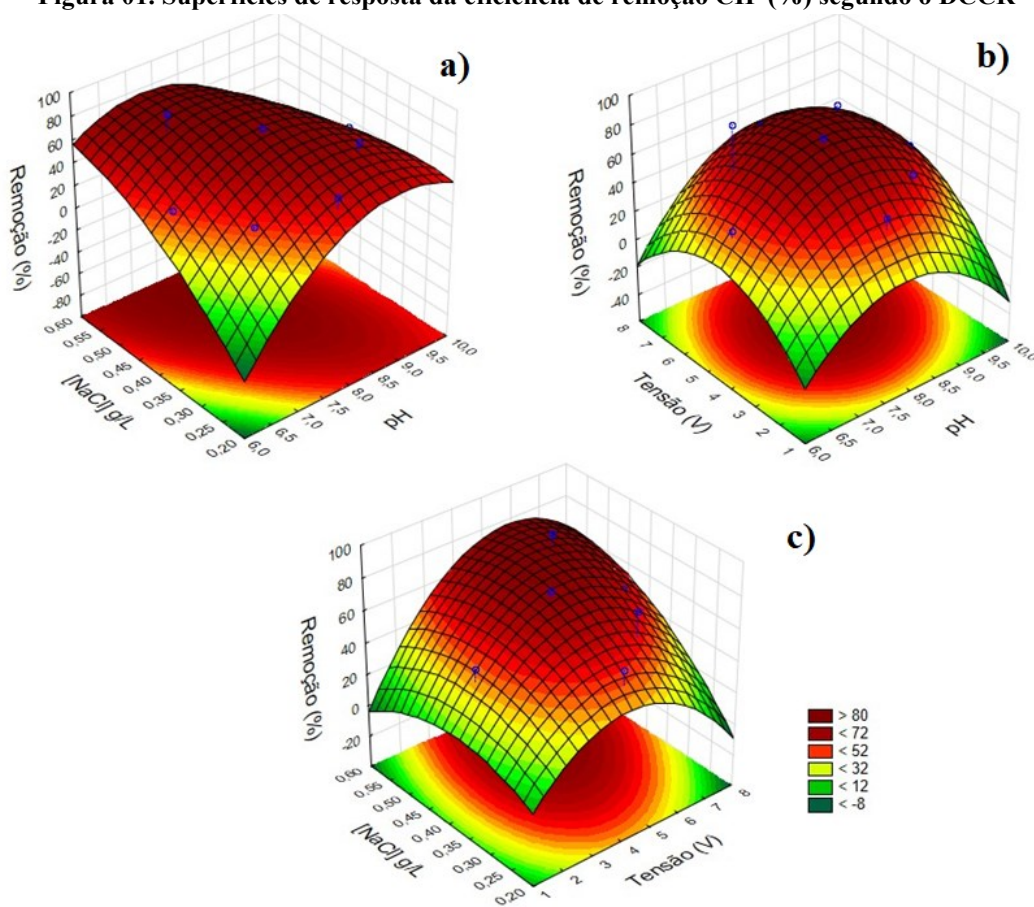


Fonte: Autoria própria.

Para a remoção de CIP o R^2 para o modelo quadrático foi de 80,0%. Todos os efeitos foram considerados significativos, com p valor $<0,05$. O diagrama de Pareto apresentado na Figura 02 resalta a influência das diversas variáveis na remoção da CIP. Observamos através do diagrama de Pareto que a concentração de NaCl foi significativa na remoção do fármaco, em que o aumento da concentração favorece a degradação. A tensão elétrica também apresenta significância na degradação, em que quanto mais elevada, maior a eficiência. Contudo o pH do meio apresentou efeito antagônico indicando que maiores valores desfavorecem a remoção do CIP em água residuária sintética.

Os dados experimentais e ajustados pelo modelo quadrático na metodologia da superfície de respostas indicam o comportamento do processo de eletrocoagulação quanto a eficiência de remoção de CIP.

Figura 01. Superfícies de resposta da eficiência de remoção CIP (%) segundo o DCCR



Fonte: Autoria própria.

Considerando as variáveis pH e tensão elétrica (Figura 3 a), observou-se que uma tensão de 3 a 6 V e pH em torno de 7,5 a 8,5 favorecem a eficiência de remoção do fármaco indicando máximos de remoção da ordem de 80%. Com relação as variáveis pH e concentração de sal (Figura 3 b), observou-se valores entre 7,5 e 8,5 e acima de $0,35 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente favorecem o processo com remoções superiores a 70%. Avaliando-se a concentração do sal e a tensão elétrica (Figura 3 c), valores entre $0,35$ e $0,60 \text{ g L}^{-1}$ e 3 e 6 V favorecem o processo de remoção com percentuais superiores a 80%. Os valores ótimos, considerando as condições experimentais testadas e indicados pela



superfície de resposta foram: pH 7,6, tensão de 5,6 V e concentração de sal de 0,6 g L⁻¹. A remoção prevista pelo modelo na condição indicada foi de 82%.

4 CONCLUSÃO

Esta pesquisa aplicou o processo de eletrocoagulação para a degradação do antibiótico ciprofloxacina em soluções aquosas e obteve como resultado a remoção de aproximadamente 82% do analito o que foi considerado satisfatório. O planejamento experimental empregado permitiu avaliar as diferentes condições experimentais, em termos de concentração de NaCl, tensão elétrica e pH do meio.

A aplicação da eletrocoagulação como tratamento para o fármaco estudado mostrou-se promissora. Como sugestões futuras propõem-se a avaliação da cinética de remoção, a quantificação do lodo gerado e a identificação de possíveis subprodutos formados no processo.

5 REFERÊNCIAS

- BIJLSMA, L. PITARCH, E. FONSECA, E. IBUMNEZ M. BOTERO, A. M. R. CLAROS, J. PASTOR, L. HERNANDEZ, F. Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol.9 p. 2021
- CARVALHO, K. Q. **Resposta dinâmica de reator UASB em escala piloto submetido a cargas orgânicas e hidráulicas cíclicas: Modelos matemáticos e resultados experimentais**. 2006. 116 p. Tese – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- KELM, C. N. P. LOPES, N. P. S. PEREIRA H. D. SALES, D. C. S. CAVALCANTI, L. A. Aplicação da eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis de Toritama/Pe. **Anais do Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental e Sustentabilidade - Vol. 2: Congestas 2014** ISSN 2318-7603 Eixo Temático ET-07-001, Pernambuco, 2014.
- KLEIN, E.Y. VAN BOECKEL, T.P. MARTINEZ, E.M. PANT, S. GANDRA, S. LEVIN, S.A. GOOSSENS, H. LAXMINARAYAN, R. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proc Natl Acad Sci U S A**. 2018
- KOLPIN, D.W. FURLONG, E.T. MEYER, M.T. THURMAN, E. M. ZAUGG, S.D. BARBER, L.B. BUXTON, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environ Sci Technol**. 36, p.1202-1211. 2002.
- MELO, S. A. S. TROVÓ, A.G. BAUTITZ, I. R. NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.
- SOCHACKI, A. FELIS, E. BAJKACZ, S. NEWROTEK, M. MIKSCH, K. Removal and transformations of diclofenac and sulfamethoxazole in a two stage constructed wetland system. **Ecological Engineering**. v. 122, p. 159 - 168, 2018.
- 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.
- TCHOBANOGLIOUS, G. STENSEL, H. D. TSUCHIHASHI, R. BURTON, F. ABU-ORF, M. BOWDEN, G. PFANG, W. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Porto Alegre: McGraw Hill Brasil, 2016.
- YANG, L.; XIAOYU, Q; XIN, J.; MENGDI, G.; DI, Y.; YINGJIU, Z. ZHAO, B. SERS investigation of ciprofloxacin drug molecules on TiO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 27, p. 17809–17815, R. 2015.