

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINA EM SOLUÇÃO
PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO**

ARIÁDINE REDER CUSTÓDIO DE SOUZA

TOLEDO-PR – BRASIL

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ – UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ARIÁDINE REDER CUSTÓDIO DE SOUZA

**REMOÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINA EM
SOLUÇÃO PELO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração **Monitoramento e Controle Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza Quiñones

Coorientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

TOLEDO – PR - BRASIL

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Ariádine Reder Custódio de Souza a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2016

COMISSÃO JULGADORA

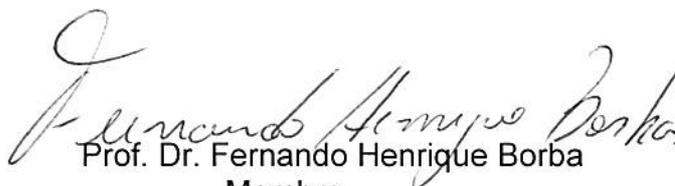


Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones
Orientador



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Membro



Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Membro

Aos meus amados pais, Danilo Custódio de Souza e Eliana R. Reder C. de Souza, minhas razões por buscar esta conquista.

Dedico

Primeiramente agradeço a Deus, pelo dom da vida, e pelos caminhos vitoriosos que sempre me permitiu trilhar.

Agradeço imensamente aos meus pais, Danilo e Eliana, pelo apoio incondicional que me deram em todas as decisões que tomei. Por sempre acreditarem em mim e não me deixarem desistir nos momentos de dificuldade. Obrigada pai e mãe, por serem meus exemplos. Essa conquista é de vocês.

Aos meus irmãos, Anáile e Danilo Jr., pelo companheirismo, amizade e por torcerem pelo meu sucesso.

Ao meu namorado, Felipe Karpstein, que esteve ao meu lado durante toda esta trajetória, me incentivando a continuar mesmo quando a saudade tomou conta. Obrigada por compreender minha ausência e por não deixar que a distância física afastasse nossos corações.

Agradeço ao meu orientador, prof^o Dr. Fernando R. Espinoza-Quiñones, pela compreensão, auxílio e principalmente, pela confiança em mim depositada para a realização deste estudo. Ao meu co-orientador, prof^o Dr. Aparecido Nivaldo Módenes, por estar presente em cada etapa desta pesquisa, sempre se disponibilizando a ajudar. A ambos, meu sincero obrigada por todos os conhecimentos a mim transmitidos.

Aos demais professores do programa de Pós Graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos.

Às amigas, Sílvia Priscila, Camila Larissa, Aline de Pauli, Patricia Carraro, Caroline Ribeiro e Daniela Bueno pela amizade. Conhecê-las tornou essa jornada mais leve e divertida.

Aos colegas de laboratório e de estudo, que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação.

E por fim, a todos os que estiveram presentes nesta vitoriosa etapa de minha vida.

Meus agradecimentos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIACÕES	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Recursos hídricos.....	4
2.2 Fármacos no meio ambiente	6
2.3 Antibióticos e sua presença no meio ambiente.....	9
2.4 Quinolonas e Fluoroquinolonas	10
2.5 Ciprofloxacina.....	12
2.5.1 Ciprofloxacina no meio ambiente e os efeitos de sua toxicidade	15
2.6 Legislações brasileiras	18
2.7 Tratamento de efluentes contendo fármacos.....	18
2.8 Métodos de tratamento.....	19
2.9 Tratamento eletroquímico.....	20
2.10 Eletrocoagulação.....	21
2.11 Fatores que influenciam a eletrocoagulação	27
2.11.1 pH da solução.....	27
2.11.1.1 Variação do pH de acordo com o tempo de EC	29
2.11.2 Intensidade de corrente	29
2.11.3 Adição do eletrólito NaCl	30
2.11.4 Presença de Cloro	30
2.11.5 Material do Eletrodo.....	32
2.11.6 Tempo de eletrólise	32
2.12 Remediação de Ciprofloxacina	33

3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Construção e Operação do Reator de EC	35
3.2	Reagentes.....	36
3.3	Materiais de bioensaios.....	37
3.4	Solução de Cloridrato de Ciprofloxacina (SCC)	37
3.4.1	Caracterização da SCC.....	38
3.4.1.1	Análises para Quantificação da CIP(HCl)	40
3.4.1.1.1	Análise espectrométrica EAMUV-vis.....	40
3.4.1.1.2	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	40
3.4.1.2	Carbono orgânico total (COT).....	41
3.5	Planejamento Experimental Completo – Metodologia de Superfície de Resposta	42
3.6	Experimentos de Eletrocoagulação	45
3.7	Influência dos parâmetros operacionais do reator (POR)	46
3.8	Bioensaios de Toxicidade.....	47
3.8.1	Bioensaio de toxicidade aguda com microcrustáceo <i>Artemia salina</i> – Ecotoxicidade.....	48
3.8.2	Bioensaio de germinação de <i>Lactuca sativa</i> – Fitotoxicidade	50
3.8.2.1	Preparo da água dura reconstituída.....	50
3.8.2.2	Metodologia	51
3.8.2.3	Parâmetros de crescimento, inibição e germinação.....	52
3.9	Atividade Antimicrobiana	53
3.10	Análises Complementares.....	54
3.10.1	Análise de difração de raio-x (DRX).....	54
3.10.2	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.10.3	Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)	55
3.11	Estimativa do Custo Operacional.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	Caracterização da Solução CIP(HCl)	59
4.2	Análises para quantificação da CIP(HCl).....	61
4.2.1	Análise Espectrométrica (EAMUV-vis) e Cromatográfica (CLAE).....	61

4.2.2	Variação do pH das soluções de CIP(HCl) tratadas por EC	63
4.2.3	Curvas de calibração espectrométricas e cromatográficas	65
4.3	Variáveis de resposta no Planejamento Experimental Completo	66
4.3.1	Análises Estatísticas para redução da CIP(HCl) e COT.....	67
4.4	Efeitos das variáveis do processo	77
4.4.1	Efeito do pH inicial da solução.....	77
4.4.2	Efeito da Intensidade de corrente	80
4.4.3	Cinética da reação.....	81
4.5	Bioensaio com <i>Artemia salina</i>	83
4.6	Bioensaio com <i>Lactuca sativa</i>	85
4.7	Atividade Antimicrobiana	89
4.8	Análises Complementares.....	91
4.8.1	Difração de Raios-X	91
4.8.2	Análise de FTIR.....	95
4.8.3	Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)	96
4.8.3.1	Identificação do íon Alumínio	96
4.8.3.2	Identificação do íon Cloro	97
4.9	Caracterização final da solução de CIP(HCl) tratada por EC.....	99
4.10	Estimativa do Custo Operacional.....	101
5	CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	103
	REFERÊNCIAS	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Principais rotas de contaminação do ambiente aquático proveniente de resíduos fármacos.....	7
Figura 2.2- Estrutura química geral das quinolonas.....	11
Figura 2.3 - Transformação de ácido nalidíxico à ácido pipemídico, pela perda de CH ₃ e inserção da molécula de piperazina.....	11
Figura 2.4 - Estrutura molecular da Ciprofloxacina.....	12
Figura 2.5 - Estrutura molecular do Cloridrato de Ciprofloxacina.....	13
Figura 2.6 - Distribuição das espécies de CIP em função do pH.....	14
Figura 2.7- Métodos para tratamentos de efluentes industriais.....	20
Figura 2.8 - Mecanismo da eletrocoagulação.....	25
Figura 2.9 - Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio de acordo com o pH do meio.....	28
Figura 2.10 - Conexão entre os eletrodos a) monopolar b) bipolar.....	32
Figura 3.1. Esquema do reator de eletrocoagulação utilizado para a realização dos experimentos: (1) conjunto de eletrodos; (2) recipiente de tratamento; (3) conexão entre fonte de tensão e o recipiente de tratamento.....	36
Figura 3.2 - Sistema montado para a eclosão dos cistos de <i>Artemia salina</i>	49
Figura 3.3. Discos dispostos sobre a superfície ágar semeada.....	53
Figura 4.1 - Influência do NaCl sobre a voltagem e condutividade elétrica do sistema.....	60
Figura 4.2 - Espectro da solução CIP(HCl) 25 mg L ⁻¹ obtido em EAM UV-vis.....	61
Figura 4.3 - Espectro da solução CIP(HCl) 25 mg L ⁻¹ obtido em CLAE.....	61
Figura 4.4 - Espectro de absorção da CIP(HCl) em diferentes pH.....	62
Figura 4.5 - Análise da variação do pH da solução CIP(HCl) pelo tratamento de EC.....	64
Figura 4.6 - Curva de Calibração para EAM UV-vis da solução CIP(HCl) em 270 nm.....	65
Figura 4.7 - Curva de Calibração para CLAE da solução CIP(HCl) em 270 nm.....	66
Figura 4.8 - Gráfico das médias marginais para redução da CIP(HCl).....	68
Figura 4.9 - Gráfico das médias marginais para redução do COT.....	68
Figura 4.10 - Gráfico de Pareto para redução da CIP(HCl).....	69
Figura 4.11 - Gráfico de Pareto para redução do COT.....	69

Figura 4.12 – Resposta da redução da CIP(HCl), gráficos (a) Valores Preditos versus Valores Observados; (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (c) Resíduos versus Valores Preditos.	73
Figura 4.13 – Resposta da redução do COT, gráficos (a) Valores Preditos versus Valores Observados; (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (c) Resíduos versus Valores Preditos.	74
Figura 4.14 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3 ³ para a redução de CIP(HCl): (a) tempo de eletrólise fixo em 75 min.; (b) intensidade de corrente fixa em 1,0 A; (c) pH inicial fixo em 8,0.	76
Figura 4.15 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3 ³ para a redução do COT: (a) tempo de eletrólise fixo em 75 min.; (b) intensidade de corrente fixa em 1,0 A; (c) pH inicial fixo em 8,0.	76
Figura 4.16 - Influência do pH inicial da solução mantendo fixo a intensidade de corrente (1,0 A) e tempo de eletrólise (75 min) em: (a) redução da CIP(HCl) e COT; (b) Geração de lodo residual.	77
Figura 4.17- Influência da intensidade de corrente aplicada mantendo fixo o pH inicial da solução (9,0) e tempo de eletrólise (75 min).	80
Figura 4.18 - Cinética da reação de eletrocoagulação aplicada a solução aquosa de CIP(HCl) mantendo fixo o pH inicial da solução (9,0) e intensidade de corrente (0,8 A): (a) redução da CIP(HCl) e COT; (b) Geração de lodo residual.	81
Figura 4.19 - Espectros dos pontos da cinética de EC no tratamento da SCC obtidos em CLAE.	82
Figura 4.20 - Mortalidade de Artemias salinas conforme as diluições feitas nas amostras. .	84
Figura 4.21 – Testes do potencial de inibição da CIP(HCl) frente aos microrganismos: (a) <i>E. coli</i> (b) <i>S.aureus</i>	89
Figura 4.22 - Tamanho dos halos de inibição formados no teste antimicrobiano.	91
Figura 4.23 – Difratoograma obtido em análise DRX para: (a) SCC previamente seca e (b) Lodo gerado pela EC da SCC por 75 minutos de eletrólise.	92
Figura 4.24 – Aproximação dos difratogramas obtidos em análise DRX para: (a) SCC previamente seca e (b) Lodo gerado pela EC da SCC por 75 minutos de eletrólise.	93
Figura 4.25 - Difratoograma obtido em análise DRX para: (a) Difratoogramas da SCC previamente seca e da SCC após tratamento de EC por 75 min (b) SCC tratada por 75 minutos de eletrólise.	94
Figura 4.26 - Difratoograma de raio-X do NaCl, JCPDS n°: 780751.	95

Figura 4.27 - Espectros FTIR das SCC inicial e tratada por diferentes tempos de tratamento de EC.	96
Figura 4.28 – Massa de alumínio residual presente nas respectivas massas de lodo gerado.	97
Figura 4.29 – Concentração do íon cloro na SCC sem tratamento e nos diferentes tempos de tratamento aplicados na cinética da reação.	98
Figura 4.30 – Espectros obtidos por EAM Uv-vis das soluções CIP(HCl) antes e após tratamento por EC.	100
Figura 4.31 – Espectros obtidos por CLAE das soluções CIP(HCl) antes e após tratamento por EC.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação das quinolonas de acordo com as gerações	10
Tabela 2.2 - Concentrações médias de ciprofloxacina em variados ambientes aquáticos ...	16
Tabela 3.1 - Medidas de parâmetros físico-químicos, espectrometria molecular (UV-vis, Infravermelho), espectrometria de TXRF e difratometria por raios X.....	38
Tabela 3.2 - Variáveis utilizadas no planejamento e seus respectivos níveis	43
Tabela 3.3. Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental completo 3 ³	44
Tabela 3.4 - Composição da Solução nutritiva de Meyer.	48
Tabela 3.5 - Fórmula da água dura reconstituída, para preparo de 1 litro de solução	50
Tabela 4.1 - Caracterização da solução de cloridrato de ciprofloxacina 25 mg L ⁻¹	59
Tabela 4.2 – Valores médios e desvios padrões (n=3) das variáveis de resposta redução da CIP(HCl) (método CLAE) e redução do COT (método TOC), para os 27 experimentos conforme o PEC proposto.....	67
Tabela 4.3 - Valores obtidos no teste da ANOVA para validação do modelo de redução da CIP(HCl)	70
Tabela 4.4 - Valores obtidos no teste da ANOVA para validação do modelo de redução do COT.....	71
Tabela 4.5 - DL ₅₀ obtidos do teste de toxicidade com <i>Artemia salina</i> utilizando 30 larvas....	84
Tabela 4.6 - Percentual de germinação absoluta (média) de sementes de alface em diferentes diluições da solução de CIP(HCl) sem tratamento e eletrocoaguladas em pH 9, 0,8 A, 5 - 120 min	86
Tabela 4.7 - Percentual da inibição do crescimento da raiz das sementes de alface em diferentes diluições da SCC sem tratamento e eletrocoaguladas em pH 9,0 e i 0,8 A de 5 à 120 min.....	87
Tabela 4.8 - Percentual da inibição do crescimento da radícula das sementes de alface em diferentes diluições da SCC sem tratamento e eletrocoaguladas em pH 9,0 e 0,8 A de 5 - 120 min.....	88
Tabela 4.9 - Picos FTIR da Ciprofloxacina.....	96
Tabela 4.10 - Caracterização das soluções de CIP(HCl) inicial e tratada por eletrocoagulação nos valores ótimos de operação do reator de EC.....	99

LISTA DE ABREVIATÖES

Abs - Absorbância

CIP- Ciprofloxacina

CIP(HCl)– Cloridrato de Ciprofloxacina

CLAE– Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector UV-vis

COT– Carbono Orgânico Total

DL₅₀- Critério de dose letal para queda de população de pelo menos 50%

DRX– Difração de Raio-X

EAM UV-vis– Espectroscopia de absorção molecular na região de UV-visível

EC - Eletrocoagulação

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

PEC – Planejamento Experimental Completo

POR – Parâmetros Operacionais do Reator

SCC – Solução de Cloridrato de Ciprofloxacina

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de Onda de máxima Absorbância Molecular

SOUZA, ARIÁDINE R. C. Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação. 122 p. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). **Universidade Estadual do Oeste do Paraná**.

RESUMO

Este projeto de investigação visa avaliar a remoção do antibiótico cloridrato de ciprofloxacina (CIP(HCl)) em solução, por meio de um processo de eletrocoagulação (EC). A solução de CIP(HCl) foi preparada com concentração inicial de 25 mg L^{-1} de CIP(HCl) em água destilada. Os experimentos foram realizados em um reator de EC, em escala laboratorial, constituído por eletrodos de alumínio. A fim de obter os melhores parâmetros de operação do reator em relação as suas variáveis (pH inicial, intensidade de corrente e tempo de eletrólise), uma metodologia de superfície de resposta foi aplicada baseada em um planejamento experimental completo (PEC) ³³. A concentração de CIP(HCl) foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e sua mineralização foi baseada na redução do carbono orgânico total (COT). Para obtenção das condições operacionais consideradas ideais para o funcionamento do reator de EC, um modelo previsto de segunda ordem foi ajustado às respostas experimentais e em seguida validado pela ANOVA. A influência de cada parâmetro de funcionamento do reator foi investigada individualmente em uma faixa de estudo mais ampla do que a avaliada PEC. Desta maneira, os valores considerados ideais para cada parâmetro operacional foram: pH inicial 9,0 e intensidade de corrente 0,8 A. A partir destas respostas, foi realizada uma análise cinética do processo de EC, onde se atingiu uma rápida redução de CIP(HCl) nos primeiros minutos de eletrólise, se estabilizando em 99% em tempos superiores a 40 min. A toxicidade da solução tratada foi avaliada aplicando bioensaios de ecotoxicidade e de fitotoxicidade, tomando como bioindicadores a *Artemia salina* e a *Lactuca sativa*, respectivamente. O teste de toxicidade utilizando a *Artemia salina* foi susceptível aos compostos tóxicos remanescentes formados após o tratamento da solução de CIP(HCl) de curta duração. Além disso, a toxicidade após 75 min de EC se tornou quase inócua a este bioindicador. Por outro lado, o bioindicador *Lactuca sativa* não foi susceptível à ação dos compostos tóxicos remanescentes a qualquer tempo de tratamento. Devido a possível presença do composto orgânico CIP(HCl)

em baixas concentrações, nas soluções tratadas por elevados tempos de eletrólise, aplicou-se a análise de atividade antimicrobiana utilizando os micro-organismos *S. aureus* e *E. coli*. A atividade antimicrobiana da solução com tratamentos acima de 40 min de eletrólise foi ausente. Visando a identificação da CIP(HCl) no lodo gerado durante o processo, análises de difração de raio-X (DRX) foram realizadas. Não se identificou CIP(HCl) no lodo residual nem na solução tratada, indicando a degradação do composto durante o tratamento, possivelmente por reações de eletroxidação. Portanto, o processo de EC proporcionou a degradação do poluente CIP(HCl), mantendo a solução tratada isenta de toxicidade e de efeitos biológicos adversos à biota aquática possibilitando seu descarte no meio ambiente, se mantidas as condições operacionais ideais para o funcionamento do reator (pH inicial 9,0, intensidade de corrente 0,8 A e tempo de eletrólise de 75 min).

Palavras-chave: Ciprofloxacina; Eletrocoagulação; Metodologia de superfície de resposta; Desempenho do processo de EC; Bioensaios de toxicidade; Bioensaios de atividade antimicrobiana.

SOUZA, ARIÁDINE R. C. *Ciprofloxacin hydrochloride removal in solution by electrocoagulation process*. 122 p. 2016. Master dissertation in Chemical Engineering. **West Paraná State University**

ABSTRACT

This research project aimed the evaluation of the antibiotic ciprofloxacin hydrochloride (CIP (HCl)) removal in solution, by applying an electrocoagulation (EC) process. The CIP (HCl) solution was prepared with an initial concentration of 25 mg L⁻¹ CIP (HCl) in distilled water. The experiments were conducted in an EC reactor in laboratory scale, consisting of aluminum electrodes. In order to get the best reactor operating parameters, regarding its variables (initial pH, current intensity and time of electrolysis), a response surface methodology was applied based on a complete experimental design (CED) 3³. The CIP (HCl) concentration was monitored by high-performance liquid chromatography (HPLC), and the mineralization was accompanied based on the reduction of total organic carbon (TOC). To obtain the operating conditions considered ideal for the operation of the EC reactor, a predicted second-order model was adjusted to the experimental responses and then validated by ANOVA. The influence of each reactor operating parameter was individually investigated, in a wider range than the one studied in the CED. Thus, the optimal values for each operating parameters were initial pH at 9.0 and current intensity of 0.8 A. From these responses, a kinetic analysis of the EC process was performed, reaching a rapid reduction of CIP (HCl) in the first minutes of electrolysis, stabilizing at 99% in times greater than 40 minutes. The toxicity of the treated solution was measured by applying ecotoxicity and phytotoxicity bioassays, taking as bioindicators *Artemia salina* and *Lactuca sativa*, respectively. The toxicity test using *Artemia salina* was susceptible to the type of remaining toxic compounds formed after the CIP (HCl) solution treatment of short duration. Furthermore, the remaining toxicity after 75 min of EC became nearly harmless to this bioindicator. On the other hand, the bioindicator *Lactuca sativa* was not susceptible to the action of these compounds at any treatment time. Due to the possible presence of the organic compound CIP (HCl) at a low concentration in the solutions treated by high electrolysis time, an antimicrobial activity analysis using the microorganisms *S. aureus* and *E. coli* was

applied. The antimicrobial activity of the solution over 40 min electrolysis treatments was almost null or absent. In order to identify the CIP (HCl) in the sludge generated during the process, an X-ray diffraction (XRD) analysis was applied. CIP (HCl) was not identified in the residual sludge or the treated solution, indicating degradation of the compound during the treatment, possibly by electro-oxidation reactions. Therefore, the electrocoagulation provided the degradation of CIP (HCl) pollutant maintaining the treated solution free of toxicity and adverse biological effects to aquatic biota enabling their disposal in the environment, if the ideal operational conditions are maintained (initial pH 9.0, current density 0.8 A and electrolysis time of 75 min).

Keywords: ciprofloxacin; electrocoagulation; Response surface methodology; Performance of the EC process; Bioassays of toxicity; Bioassays of antimicrobial activity.

Capítulo 1 - Introdução

1 INTRODUÇÃO

A introdução de agentes antibacterianos, antifúngicos, antivíricos e antiparasitários (comumente chamados de antibióticos) no tratamento de enfermidades ou doenças tem sido uma constante procura, além de ser atualmente um grande avanço científico na redução da morbidade e mortalidade humana. A busca por tais agentes, ao longo dos séculos, não tem sido fácil, pois inicialmente veio o desenvolvimento da química orgânica que demandou enorme esforço científico para consolidar suas bases teóricas, instrumentais e metodológicas. Logo em seguida teve-se a síntese de produtos orgânicos simples até os mais complexos, entre eles os fármacos, com o surgimento da indústria farmacêutica no século XX. A criação dos fármacos trouxe seus benefícios à sociedade moderna, porém também sua problemática perante a contaminação e poluição dos corpos de água. Quando administrados por via oral ou venosa, ocorre a abertura metabólica do fármaco pelo organismo, o qual libera seus princípios ativos e os redistribui a cada parte do corpo, evidenciando seu mecanismo de ação, propriedades farmacocinéticas e toxicidade seletiva. Porém, parte do que foi introduzido no organismo não é efetivamente utilizado na sua ação tóxica seletiva dentro do corpo, sendo excretado pela urina ou fezes, ocasionando sua presença nos esgotos hospitalares e domésticos e, desta forma, conseqüentemente introduzem-se outros resíduos sintéticos de origem orgânica altamente tóxicos à biota aquática a serem tratados e/ou removidos pelos processos convencionais instalados nas estações de tratamento de águas servidas ou esgotos (ETEs). A introdução de compostos orgânicos resistentes a sua degradação por processos convencionais e conseqüentemente a baixa eficiência no tratamento de fármacos nas ETEs provoca a contaminação de corpos hídricos com a alteração de suas características físico-químicas.

A constante presença de resíduos fármacos em concentração permanente no meio ambiente os tornou um potencial poluidor dos ecossistemas. Efeitos deletérios causados por resíduos fármacos à biota aquática incluem toxicidade, genotoxicidade e distúrbios endócrinos (KUMMERER, 2003; KUMMERER *et al.*, 2004). Tais efeitos são indicadores do seu elevado potencial poluidor tornando ainda mais grave sua presença em corpos hídricos, prevendo no futuro o surgimento de doenças na biota devido a processos fisiológicos anormais na reprodução de espécies animais e vegetais, o aumento da incidência de câncer e o desenvolvimento de bactérias anômalas que podem se tornar bactérias super resistentes, dentre outros fatores agravantes (NOGUEIRA e JARDIM,

1998; FERREIRA *et al.*, 2011). Embora existam inúmeros produtos farmacêuticos consumidos, há uma enorme lacuna a ser preenchida referente ao melhoramento da eficiência das ETE's para efluentes domésticos e/ou hospitalares com elevada carga orgânica do tipo farmacêutica, além de teste de qualidade e do estabelecimento de normas quanto aos valores máximos permitidos em águas residuais advindas das ETE's ou de efluentes da indústria farmacêutica para seu lançamento em corpos de águas.

Os compostos farmacêuticos de acordo com a ação do princípio podem ser aglutinados em classes, sendo elas: antibióticos, analgésicos, esteroides e hormônios. Os antibióticos são eficazes no combate de inúmeros tipos de infecções, porém seu elevado consumo os tem tornado os principais agentes farmacológicos contaminantes ambientais. Os antibióticos são divididos em famílias, sendo a de maior relevância a fluoroquinolona, dentre as quais se inclui a ciprofloxacina (CIP). A CIP atua contra uma ampla gama de bactérias gram-negativas e gram-positivas auxiliando no controle de diversas infecções (CASTRO *et al.*, 2013; MASADEH *et al.*, 2015). Em contrapartida, a CIP tem se mostrado ser um dos antibióticos mais prejudiciais ao meio ambiente devido aos efeitos tóxicos que exerce (JOHANSSON *et al.*, 2014; JOHNSON *et al.*, 2015). Uma série de estudos tem relatado presença de CIP em águas residuárias, águas superficiais, solos e efluentes hospitalares (KARTHIKEYAN & MEYER, 2006; LINDBERG *et al.*, 2006; VASCONCELOS *et al.*, 2009; GITHINJI *et al.*, 2011). Face ao risco ambiental oferecido pela CIP, é fundamental a inserção de um tratamento prévio, por tecnologias não convencionais, antes de seu descarte no meio ambiente. Alguns processos oxidativos avançados (POAs) como: degradação fotocatalítica (EL-KEMARY *et al.*, 2010; GAD-ALLAH *et al.*, 2011; STURINI *et al.*, 2012), ozonização (DE WITTE *et al.*, 2010), sonólise (DE BEL *et al.*, 2011) e foto-Fenton (PERINI *et al.*, 2013) tem sido sugeridos ou propostos como tratamentos alternativos de resíduos de CIP.

O interesse atual da comunidade científica e dos órgãos públicos de controle está focado na disposição segura e confiável dos contaminantes fármacos, prevendo seus riscos toxicológicos, mediante sistemas de tratamentos realmente efetivos na degradação de tais compostos e na minimização de seus efeitos deletérios tanto do princípio ativo como dos subprodutos advindos da sua degradação. Novas tecnologias ou processos têm sido propostos como alternativas eficientes na tarefa de remover ou degradar os contaminantes tanto orgânicos como inorgânicos presentes em efluentes industriais e/ou domésticos. Dentre os processos pode-se ressaltar a eletrocoagulação, o qual se destaca

de outros métodos de tratamento por ser uma técnica versátil de fácil operação e sem custos onerosos com reagentes químicos. Em sua forma simples um reator de eletrocoagulação pode ser constituído por uma célula eletrolítica contendo um ânodo e um cátodo. Desta forma, basicamente a eletrocoagulação é produzida por reações de oxidação e redução com a dissolução do ânodo e a produção de hidróxidos através da hidrólise da água, formando hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam e agregam as partículas em suspensão no meio aquoso por meio da introdução de uma intensidade de corrente, promovendo a remoção dos poluentes por neutralização de cargas.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação na degradação e/ou remoção do antibiótico cloridrato de ciprofloxacina. Para isto, foram avaliadas as influências dos parâmetros operacionais do reator tais como o pH inicial da solução, a intensidade de corrente e o tempo de eletrólise na redução da concentração da CIP(HCl). Testes de toxicidade foram realizados para avaliar se os subprodutos da reação oferecem ou não riscos biológicos e toxicológicos ao meio ambiente. Além disso, foram aplicados testes de inibição microbiana para aferir o grau de ação do antibiótico na solução após tratamento. O lodo residual do tratamento foi avaliado pela técnica DRX para identificar possíveis remanescentes do composto CIP(HCl).

Para melhor apresentação do trabalho, a dissertação foi dividida em 5 capítulos. No primeiro capítulo faz-se uma breve introdução sobre a problemática a ser abordada no estudo. No segundo capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica, abordando generalidades sobre o tema em questão, como os recursos hídricos e sua poluição, os antibióticos, a CIP e sua presença no meio ambiente. Na sequência, uma revisão bibliográfica sobre o método de eletrocoagulação a ser utilizado para degradação da CIP. No terceiro capítulo, são apresentados os principais reagentes utilizados, metodologias, condições experimentais de cada ensaio e a metodologia utilizada para análise dos dados na determinação dos diversos parâmetros físico-químicos em amostras aquosas de CIP, na caracterização orgânica e estrutural da molécula CIP, entre outras. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos frente à remoção da CIP(HCl) sob as melhores condições experimentais obtidas, análises estatísticas e testes experimentais, além dos testes toxicológicos, antimicrobianos e das análises do lodo residual do processo. Por fim, no último capítulo são apresentadas as principais conclusões e considerações do trabalho, baseadas nas análises dos dados experimentais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Recursos hídricos

Segundo estimativas globais, 70% da superfície do planeta é coberta por água. Estima-se que sejam aproximadamente $1,36 \times 10^{21}$ litros de água distribuídos por toda crosta terrestre. Porém, desta quantia somente 2,5% são de água doce, e destes, cerca de 98% está na forma de água subterrânea. Isto quer dizer que a maior parte da água facilmente disponível e própria para consumo é mínima, cerca de 0,05%. Dessa pequena quantia de água doce disponível na superfície terrestre, 12% está distribuída no território brasileiro (ABC, 2007; BRASIL, 2015).

A água é um dos elementos fundamentais para a manutenção da vida no planeta Terra. Na natureza, ela é responsável pela manutenção da umidade do ar e contribui significativamente para a estabilidade do clima no planeta. Sem ela, as mais diversas formas de manifestação de vida fatalmente não existiriam. Sua proteção é respaldada pela Legislação Brasileira, entretanto, a falta de fiscalização e de monitoramento da emissão de efluentes, resíduos e esgotos pode comprometer a disponibilidade de água para as futuras gerações, assim como já ocorre em alguns países (BRASIL, 2015).

Para o homem este recurso natural é utilizado em suas atividades com diversas finalidades, que vão desde a água para beber até a água empregada na diluição e transporte de despejos. Essas atividades demandam qualidades e quantidades distintas para a água e, conseqüentemente, alteram a qualidade e quantidade dos recursos hídricos. Na sociedade moderna, cada vez mais surgem necessidades diárias de uso dos recursos hídricos que além de usos pessoais, têm profunda importância no desenvolvimento de atividades econômicas.

Uma atenção maior ao consumo indevido de água começou a ser dada entre as décadas de 70 e 80, quando a sociedade começou a se atentar a respeito das ameaças a que estaria sujeita se não passasse a agir com consciência quanto ao uso de seus recursos hídricos. Desde então se busca minimizar os riscos de comprometimento da qualidade das águas, uma vez que as ações humanas causam impacto direto ou indireto a esse respeito. Os maiores problemas de índole ambiental estão relacionados ao seu consumo que se dá a um ritmo muito maior do que aquele no qual ela pode ser renovada

pelo sistema hidrológico e à introdução de produtos residuais em quantidades maiores do que as quais poderiam ser integradas ao ciclo natural de nutrientes. O homem introduz substâncias de diversas fontes no sistema ecológico e sua presença pode degradar seriamente o ambiente de rios, lagos ou corpos receptores. Com todos esses fatores, em todas as partes povoadas da Terra, a qualidade da água doce natural está sendo alterada (MORAES & JORDÃO, 2002).

WREGGE (2000) citado por MORAES & JORDÃO (2002) já fazia alerta em relação a provável uma crise hídrica a ser enfrentada a partir de 2020. Porém, devido ao elevado consumo, além da poluição dos recursos hídricos, esta crise já se faz presente no mundo e alguns países como o Brasil já enfrentam seu impacto (SABESP, 2015). Com isso, cada vez mais se dá atenção à necessidade da implantação de novas instalações industriais ou readequação daquelas já existentes, no intuito de minimizar o consumo hídrico, com o reuso de águas servidas ou efluentes industriais e a redução de despejos poluentes nos corpos de água abaixo de limites máximos permissíveis com a aplicação de novas tecnologias, dentro do que se chama desenvolvimento sustentável. O desenvolvimento sustentável tem por definição, o progresso da sociedade atual para suprir suas necessidades sem comprometer a disponibilidade dos recursos naturais para as próximas gerações (KIRCHHOFF, 2005). Assim, novas políticas de prevenção da poluição e o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes e resíduos, são necessárias para se obter uma sociedade ambientalmente sustentável.

Os efluentes industriais são um dos maiores responsáveis pela contaminação direta das fontes hídricas devido a seu grande potencial poluidor e a enorme dificuldade na remoção e/ou degradação de suas principais substâncias poluentes por tecnologias convencionais ultrapassadas e de baixa eficiência. Por se tratarem de matrizes diferentes e muitas vezes complexas, os efluentes requerem de diversos processos, dependendo de sua característica principal poluidora, aplicados de forma sequencial ou em conjunto de processos eficientes para remover e/ou degradar os diversos contaminantes com custos variáveis de acordo com as fontes poluidoras. Dentre as principais fontes de poluição hídrica estão os efluentes industriais ou domésticos que contém diversos tipos de fármacos. Estes efluentes tem se incrementado significativamente devido à elevada demanda de consumo por parte de uma sociedade moderna envolvida numa melhor qualidade e expectativa de vida, baseada nos avanços tecnológicos na síntese de modernos e eficazes fármacos no tratamento de diversas enfermidade e/ou doenças. Além

disso, tais resíduos de índole farmacêutica são de difícil remoção por processos convencionais. Estudos têm sido realizados sobre a questão da exposição ao risco ambiental dos produtos farmacêuticos e da avaliação do seu real risco ambiental (LINDBERG *et al.*, 2007; GRUNG *et al.*, 2008; SANTOS & HOMEM, 2011).

2.2 Fármacos no meio ambiente

A disposição de resíduos fármacos no meio ambiente tem ganhado atenção da comunidade científica, por serem compostos com características de poluentes emergentes. Os poluentes emergentes são substâncias com elevado potencial tóxico, mas que tem seus efeitos no meio ambiente ainda pouco conhecidos. Este tipo de poluente não está contido nos programas de monitoramento de rotina dos órgãos de meio ambiente e saúde e, desta forma, não estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental (ZHANG *et al.*, 2009; RQI, 2013). Os resíduos de compostos farmacêuticos provenientes dos efluentes industriais, hospitalares e domésticos, não são eficientemente removidos nas ETE's. Tais substâncias orgânicas, quando não removidas eficazmente acabam causando efeitos ecotoxicológicos indesejáveis à vida aquática (VASCONCELOS *et al.*, 2009). A presença destes resíduos nas mais diferentes fontes hídricas causa uma série de prejuízos a vida aquática tais como perturbação sexual em peixes (WOODLING *et al.*, 2006) e mutagenicidade para os organismos vivos (BAGATINI *et al.*, 2009).

Produtos farmacêuticos geralmente apresentam baixa biodegradabilidade por serem compostos sintetizados com diversas características, entre elas sua alta resistência a degradação quando introduzido no corpo humano. Essa resistência converte os fármacos como substâncias pouco susceptíveis a serem modificados ou degradados por simples processos de remoção aplicados nas ETE's, sendo pouco eficazes tanto em processos de remoção como de degradação (GEBHARDT & SCHRODER, 2007). A presença de resíduos fármacos, principalmente antibióticos, no meio ambiente tem aumentado a preocupação de cientistas devido ao seu potencial tóxico e poluidor. Desta forma há um aumento nos estudos que visam à degradação destes compostos (KUMMERER, 2001; HEBERER, 2002).

Segundo JORGENSEN & HALLING-SORENSEN (2000), o caminho pelo qual os fármacos se destinam até atingir o meio ambiente precisa ser cuidadosamente analisado,

uma vez que sua origem precisa ser conhecida. Na Figura 2.1 está representado um esquema geral das principais rotas dos resíduos fármacos, atingindo o ambiente aquático.

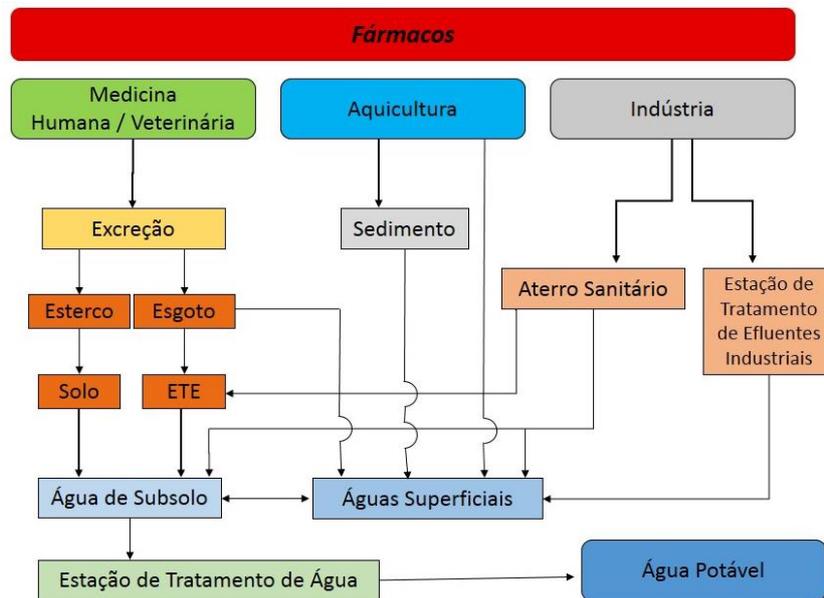


Figura 2.1 - Principais rotas de contaminação do ambiente aquático proveniente de resíduos fármacos.

(Adaptado de BILA & DEZOTTI, 2003)

Para que seja possível identificar as possíveis rotas de exposição no meio ambiente, é necessário dividir as substâncias quanto ao seu uso (tratamento humano ou tratamento veterinário), pois o local de aplicação e as rotas tomadas após a excreção das substâncias são diferentes de um grupo ou outro. Identificar a rota de exposição permite que se estime a carga ambiental contida. A carga ambiental é determinada por meio da dose da droga e a duração do tratamento. Fármacos de uso humano, normalmente, atingem as ETE's através das fezes e da urina e a partir de então a destinação do fármaco pode ser dado de diferentes formas, como:

- Mineralização dos compostos;
- Geralmente os fármacos são persistentes nas ETE's, o que implica que parte da substância seja retida no lodo. Se este lodo for utilizado como adubo, esta substância alcançará o solo. Espécies que apresentam mobilidade no solo podem contaminar lençóis freáticos ou águas superficiais. Se o composto fármaco possuir baixa capacidade de se

ligar a lodos, sedimentos e solos, não são retidas nem degradadas em ETE's alcançando rapidamente ambientes aquáticos.

Processos naturais como biodegradação e degradação abiótica são responsáveis pela eliminação dos fármacos presentes no meio ambiente. A biodegradação não é totalmente eficaz pois ainda há uma série de compostos que não são biodegradados e acabam sendo lançados diretamente em corpos hídricos. O processo de degradação abiótica é promovido pela absorção de radiação solar ou pela reação com espécies reativas fotoquimicamente geradas, como OH e OOH. No entanto, a permanência de resíduos fármacos no meio ambiente aquático mostra que esses processos naturais não são totalmente eficientes quanto a sua remoção (ANDREOZZI *et al.*, 2004)

Os efluentes fármacos muitas vezes possuem alta concentração residual podendo apresentar características de não biodegradabilidade e de alta toxicidade para o meio ambiente (MASCOLO *et al.*, 2010). Mesmo se tratando de compostos altamente utilizados e com propriedades físico-químicas conhecidas, ainda não há informações suficientes a respeito de seu efeito no meio ambiente. O fato de não existir uma regulamentação específica para produtos farmacêuticos presentes em águas de consumo e em efluentes domésticos e industriais, faz com que seu descarte afete a fauna e a flora (ANVISA, 2010a). Quando o fármaco atinge águas superficiais, a probabilidade de alcançar a água potável é grande (MCARDELL *et al.*, 2003). TERNES *et al.* (1999) detectaram vários estrogênios presentes na rede de esgoto doméstico e efluentes de ETE's na Alemanha, Brasil e Canadá. Ao longo do estudo foi concluído que essa contaminação se dá principalmente nos descartes inadequados de ETE's e de águas naturais que não foram corretamente tratadas nas ETE's. Em ETE's os principais mecanismos de remoção de fármacos são a degradação biológica e a adsorção (JOSS *et al.*, 2005). Estudos comprovam que os tratamentos convencionais não são eficientes para a total remoção de fármacos (TERNES, 1998; GEBHARDT & SCHROEDER, 2007).

Existe uma ampla gama de compostos fármacos que apresentam resistência aos tratamentos convencionais empregados nas ETE's, o que impede sua total remoção, levando a sua detecção em águas potáveis, fator este, de risco direto para os seres humanos (ANDREOZZI *et al.*, 2003). Dentre eles ganham destaque os antibióticos, os quais tem sido frequentemente encontrados no meio ambiente (CRISTHIAN *et al.*, 2003; BOXAL *et al.*, 2005; VASCONCELOS *et al.*, 2009; ARSAND *et al.*, 2013).

2.3 Antibióticos e sua presença no meio ambiente

Os antibióticos são compostos sintéticos com capacidade de inibir o crescimento ou causar morte de agentes bacterianos. Os bactericidas são capazes de causar a morte de bactérias, os bacteriostáticos são capazes de inibir o crescimento microbiano. A utilização indevida destes compostos acarreta consequências negativas como o aparecimento de bactérias resistentes (GUIMARÃES *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2011).

Dentro dos grupos fármacos, os antibióticos são tidos como os de maior importância, pelo fato de serem amplamente utilizados em diversos ramos medicinais e na aquicultura, quando se tem por objetivo tratar e prevenir doenças infecciosas de origem microbiana. Quando utilizados pelo setor da pecuária podem servir como promotores de crescimento (WISE, 2002). Em meados dos anos 90, o uso de antibióticos na pecuária no mercado europeu, chegou a ser oito vezes maior do que a quantidade consumida na medicina humana (KUMMERER, 2003). O uso constante e muitas vezes indevido levou a proibição pela comunidade europeia, da utilização de diversos promotores de crescimento. Este fator levou a uma intensa diminuição do uso de antibióticos (KOLPIN *et al.*, 2002).

De acordo com a resolução RDC 44, de 26 de outubro de 2010, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, no Brasil a prescrição e venda de antibióticos só deve ser feita com retenção e validade das receitas. Essa restrição auxilia na diminuição de uso de antibióticos, porém segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS) ainda cerca de 50% das prescrições de antibióticos são feitas de maneira inadequadas. Quando ingeridos os antibióticos alcançam a corrente sanguínea e parte do que foi ingerido faz ligações proteicas. A fração livre do antibiótico mantém sua atividade antibacteriana. A excreção desses compostos pelo organismo é realizada por meio dos rins e do fígado, em menor quantidade pelo pulmão, trato gastrointestinal ou pela pele. Pequenas quantidades destes compostos são eliminadas pelo suor e saliva. Toda substância ingerida via oral que não é absorvida, é eliminada pelas fezes (ANVISA, 2015a). Após serem excretados, os antibióticos chegam às ETE's onde os processos de tratamento empregados não são eficientes para sua degradação/remoção, levando-os ao alcance dos recursos hídricos. Dificilmente as quantidades de resíduos antibióticos presentes em águas de consumo, não são grandes suficientes para causar danos imediatos à saúde, porém o problema está na exposição contínua a poluentes-traços, durante toda a vida (JONES *et al.*, 2005).

Os antibióticos, ou antimicrobianos, são classificados em grupos, sendo eles: β -Lactâmicos; Quinolonas; Fluoroquinolonas; Glicopeptídeos; Oxazolidinonas; Aminoglicosídeos; Macrolídeos; Lincosaminas; Nitroimidazólicos; Cloranfenicol; Estreptograminas; Sulfonamidas; Tetraciclinas; Glicilciclinas; Polimixinas; Daptomicina; e Gemifloxacina (ANVISA, 2015a).

2.4 Quinolonas e Fluoroquinolonas

As quinolonas são separadas em famílias, classificadas em quatro gerações (Tabela 2.1) sendo que cada uma, em ordem crescente de geração, apresenta maior ação antimicrobiana e atividade bactericida, além de diferentes propriedades farmacológicas.

Tabela 2.1 - Classificação das quinolonas de acordo com as gerações

Quinolonas	Componentes	Microrganismos combatidos	Indicações
1° geração	Ácido Nalidixico Ácido Oxolínico	Enterobactérias	Infecções Urinárias
2° geração	Ácido Pipemídico Cinoxacina	Pseudomonas	Infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais, ginecológicas, oculares
3° geração	Ciprofloxacina Norfloxacina	Bactérias Gram (+) e Gram (-)	Pneumonia, bronquite, infecções urinárias, gastrointestinais
4° geração	Moxifloxacina Gatifloxacina	Bactérias Gram (+) e Gram (-)	Todas as indicações anteriores

As quinolonas da primeira geração foram as primeiras a serem descobertas em 1962 pela síntese da cloroquina, seguida da segunda geração. Porém, os compostos pertencentes a estas famílias não eram capazes de atingir níveis antibacterianos eficientes, o que os tornou úteis apenas como antissépticos urinários. A necessidade de obterem-se antibióticos com maior potencial fez com que se incorporasse aos antibióticos já existentes o flúor. A fluoração destes compostos derivou as fluoroquinolonas, dentre as quais estão a norfloxacina, ciprofloxacina, enrofloxacina, as quais exibem atividade antibacteriana muito maior, atingem níveis bactericidas no sangue e nos tecidos e possuem menor toxicidade. A família das fluoroquinolonas englobam antibióticos que são agentes bactericidas extremamente úteis, principalmente pelo seu potencial de ação e por

apresentar boa absorção oral. As fluoroquinolonas agem como potentes inibidores da síntese de ácidos nucleicos, uma vez que bloqueiam a ação da enzima DNA-girase (KATZUNG, 1995). Isto pode ocorrer por meio de pontes de hidrogênio e interações de cargas com o DNA bacterial, na presença da enzima. De acordo com o modelo aceito para a ligação fluoroquinolona-DNA, a fração quinolônica da molécula é responsável por estas interações. A estrutura química geral das quilonas está apresentada na Figura 2.2, onde: R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8 são as posições dos átomos de carbono na molécula, e X pode ser um átomo de carbono ou nitrogênio.

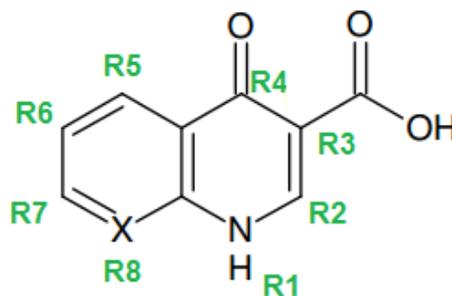


Figura 2.2- Estrutura química geral das quinolonas.

Para melhorar o espectro de ação das quilonas de primeira geração contra bactérias, o ácido nalidíxico teve a molécula CH₃ (posição R7), trocada por piperazina, resultando em antibióticos de segunda geração, como o ácido pipemídico. Essa transformação está representada na Figura 2.3. As quilonas de segunda geração melhoraram o combate a bactérias, porém ainda havia limitações quanto ao seu espectro de ação.

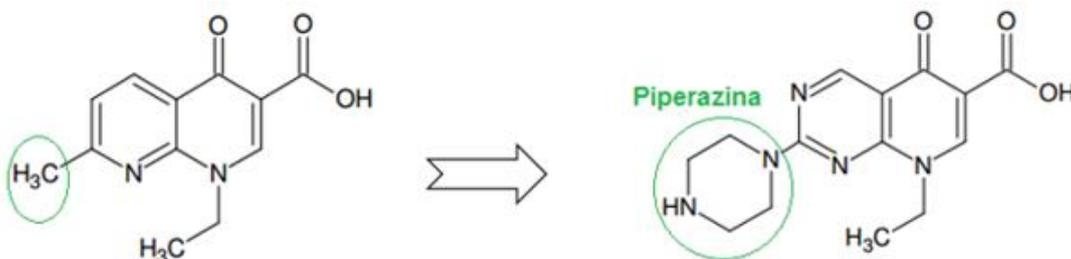


Figura 2.3 - Transformação de ácido nalidíxico à ácido pipemídico, pela perda de CH₃ e inserção da molécula de piperazina.

A terceira geração surgiu a partir da fluoração do ácido pipemídico, que auxiliou na síntese de antibióticos pertencente às fluoroquinolonas. Estes antibióticos possuem elevado potencial de ação contra bactérias. Esse potencial é atingido por meio da inserção do flúor no anel R6 e o anel piperazínico em R7. São inibidores da síntese de ácidos nucleicos, interferindo assim a ação da enzima DNA-girase (KATZUNG, 1995; DE SOUZA *et al.*, 2003). São exemplos desta classe a norfloxacin e ciprofloxacina.

A adição do grupo metoxi na posição R8 e do metil no anel piperazílico, deu origem a quarta geração, com a formação da gatifloxacina.

2.5 Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP) é uma substância desenvolvida na Alemanha pela Bayer[®]. É um antibiótico que possui fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ e massa molecular $331,4 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 2.4). Pertence a terceira geração das quinolonas, as fluoroquinolonas, é amplamente utilizada em tratamento de infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais e infecções de pele, ossos e articulações (TAVARES, 1996; PATRICK, 1995). Seu nome químico é IUPAC de ácido 1-ciclopropil-6-flúor-1,4diidro-4oxo-7-(1-piperazinil)-3-quinolona carboxílico. O sal da CIP, cloridrato de ciprofloxacina (CIP (HCl)), tem registro no *Chemical Abstracts Service* (CAS) com o número 86393-32-0, NCM 2933.5919, DCI 5446 e DCB 1463-02-0. O cloridrato de ciprofloxacina é descrito como um pó cristalino amarelo claro, ligeiramente higroscópico. Sua fórmula empírica é $C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$, sua massa molecular é de $385,5 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 2.5). O CIP (HCl) é solúvel em água, levemente solúvel em metanol, muito pouco solúvel em etanol, praticamente insolúvel em acetona, diclorometano e em acetato de etila (PATRICK, 1995).

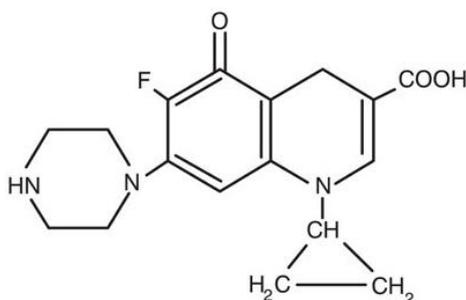


Figura 2.4 - Estrutura molecular da Ciprofloxacina.

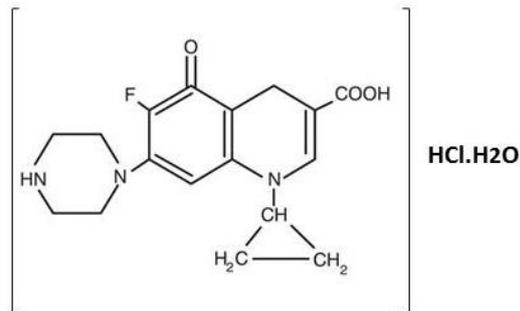


Figura 2.5 - Estrutura molecular do Cloridrato de Ciprofloxacina.

A CIP tanto anidra quanto em forma de sal, apresenta alto potencial de ação contra bactérias gram positivas e gram negativas, incluindo algumas espécies de *Enterobacteriaceae* e *Pseudomonas* (BONGAERTS, 1993). Comparado à fluoroquinolonas similares, como norfloxacina, ofloxacina, pefloxacina e enoxacina, a CIP é aproximadamente 4 vezes mais ativa contra diversas bactérias (VAN e PATTYN, 1984).

Quando administrada oralmente, a CIP é bem absorvida, distribuída nos tecidos e excretada na urina, bile e fezes, em altas concentrações. A absorção oral da CIP não é afetada pela ingestão de alimentos, porém quando há o uso contínuo de antiácidos que contenham alumínio, cálcio e magnésio, a absorção do medicamento pode ser reduzida, uma vez que o comportamento *in vitro* deste fármaco é afetado por ionização em função do pH e por possuir capacidade de formar complexos com íons metálicos (ANVISA, 2015; ROCHA et al., 2011).

A CIP possui dois sítios protonados que determinam suas constantes de dissociação (pKa). O primeiro sítio corresponde à molécula de ácido carboxílico com $pK_{a1}=6,09$, e o segundo sítio corresponde à um grupo básico da amina terciária com $pK_{a2}=8,80$ (JALIL *et al.*, 2015). À CIP atribui-se a propriedade anfotérica (podem reagir com duas condições opostas, como por exemplo, ácido/base), quando ocorre a desprotonação do grupo carboxílico e do nitrogênio do anel piperazinila.

Em solução aquosa a CIP pode se formar em quatro diferentes microespécies (de acordo com o pH do meio): a espécie positiva, espécie anfotérica (zwitteriônica), espécie neutra e espécie negativa. O pH tem relação direta com a solubilidade da ciprofloxacina. Quando mantida a pHs extremos, a CIP é bastante solúvel em meio aquoso. Conforme apresentado na Figura 2.6, quando em meio ácido, o grupo carboxílico e amina presentes na molécula de CIP, apresentam-se protonados (NH^+ , NH_2^+ , $COOH$), mantendo a molécula com carga +2. Em pHs elevados, normalmente acima de 8,5 – 9,0, os mesmos

grupos apresentam-se desprotonados (N, NH, COO⁻), mantendo a molécula com carga -1. Desta forma, quando a molécula apresenta-se com carga positiva, sua solubilidade é alta. Em pH intermediários, ou seja, próximos a neutralidade, a CIP se mantém na sua forma zwitteriônica (N, NH²⁺, COO⁻), com carga total igual a 0 (LANGLOIS, 2005; BAPTISTUCCI, 2012).

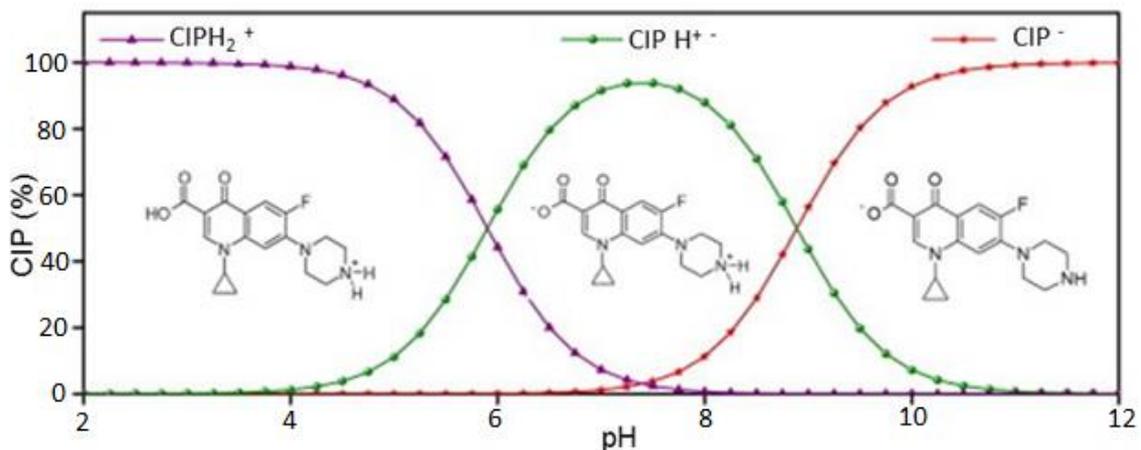


Figura 2.6 - Distribuição das espécies de CIP em função do pH.

Segundo descrito pelo bulário da ANVISA, a CIP tem atividade *in vitro* contra uma ampla gama de microrganismos e sua ação bactericida resulta da inibição da topoisomerase bacteriana do tipo II (DNA girase) e topoisomerase IV, necessárias para a replicação, transcrição, reparo e recombinação do DNA bacteriano. As bactérias adquirem resistência à CIP quando ocorrem mutações das topoisomerasas bacterianas (ANVISA, 2015c). A CIP apresenta atividade *in vitro* contra cepas sensíveis dos seguintes microrganismos:

- Microrganismos gram-positivos aeróbios: *Bacillus anthracis*, *Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Streptococcus pneumoniae*.
- Microrganismos gram-negativos aeróbios: *Burkholderia cepacia*, *Klebsiella pneumoniae*, *Providencia* spp., *Campylobacter* spp., *Klebsiella oxytoca*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Citrobacter freundii*, *Moraxella catarrhalis*, *Pseudomonas fluorescens*, *Enterobacter aerogenes*, *Morganella morganii*, *Serratia marcescens*, *Enterobacter cloacae*, *Neisseria gonorrhoeae*, *Shigella* spp., *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Haemophilus influenzae*, *Proteus vulgaris*.

2.5.1 Ciprofloxacina no meio ambiente e os efeitos de sua toxicidade

A presença de antibióticos no meio é preocupante uma vez que sua exposição leva ao desenvolvimento de cepas bacterianas cada vez mais resistentes. A resistência bacteriana agrava os problemas de saúde pública, uma vez que o combate as bactérias passam a apresentar resistência aos antibióticos, dificultando assim o combate de diversas infecções (KHETAN & COLLINS, 2007). A resistência aos antibióticos é uma propriedade das bactérias que as torna capaz de excluir ou inativar a ação dos antibióticos. Essa propriedade pode ser uma característica própria do organismo, ou ser adquirida por meio de mutação de seu DNA ou por aquisição de um DNA resistente (ANVISA, 2015b).

A ciprofloxacina possui largo espectro de ação contra bactérias gram positivas e gram negativas. Pode ser utilizada no tratamento de doenças humanas e veterinárias, porém possui características negativas como a baixa biodegradabilidade e efeitos tóxicos contra bactérias ambientais (KÜMMERER *et al.*, 2000). Diversos estudos já foram realizados (VASCONCELOS, *et al.*, 2009; WITTE, *et al.*, 2009; HADDAD & KUMMERER, 2013), sugerindo processos, não convencionais, alternativos para o tratamento de efluentes hospitalares, ETE's e ecossistemas aquáticos que contenham a CIP nas suas composições.

Quando quantidades residuais de CIP se fazem presente em águas servidas a serem tratadas pelas ETE's, nem sempre o tratamento de remoção é eficiente. A quantidade de CIP residual nestas estações é analisada por meio de balanço de massa durante a sua passagem pelo tratamento. Quando o efluente é tratado gera-se um lodo biológico, sendo este o principal destino do residual do medicamento. Quantias superiores a 70% da CIP que entra em ETE's são adsorvidas em lodo bruto, e o restante permanece no efluente final (GOLET *et al.*, 2003; LINDBERG *et al.*, 2006). Alguns estudos buscam possibilidades de remoção de CIP do meio aquoso, porém ainda são poucos os mecanismos conhecidos e eficientes para tal função (VASCONCELOS *et al.*, 2009; WITTE *et al.*, 2009).

Estudos relatados apontam que as concentrações de CIP encontradas em águas superficiais, ETE's e efluentes (Tabela 2.2) são preocupantes, pois são quantidades suficientes para causar efeitos tóxicos às bactérias. A presença de CIP é vista com grande atenção pelo fato de ela possuir persistência química, resistência microbiana e

características toxicológicas. Embora a CIP apresente-se em baixas concentrações nos efluentes, se eles forem lançados ao meio ambiente sem tratamento eficaz na degradação de fármacos, sua presença no meio aquático acarretará efeitos prejudiciais na vida aquática, trazendo danos à saúde humana e a ecológica (ONESIOS *et al.*, 2009).

Tabela 2.2 - Concentrações médias de ciprofloxacina em variados ambientes aquáticos

Concentração média de			
CIP (ug L ⁻¹)	Água de análise	País	Fonte
0,434/0,072	Antes e Depois (ETE)	Suíça	GOLET <i>et al.</i> , 2002
0,055-0,405	ETE	Suíça	GOLET <i>et al.</i> , 2001
0,27	Lodo de ETE	Suíça	GOLET <i>et al.</i> , 2002
0,427/0,071	Antes e Depois (ETE)	Suíça	GOLET <i>et al.</i> , 2003
5,3	Lodo ativado (ETE)	Suíça	GOLET <i>et al.</i> , 2003
0,118	ETE	Canadá	MIAO <i>et al.</i> , 2004
0,1-0,16	ETE	EUA	RENEW & HUANG, 2004
0,36	Efluente de ETEs	Holanda	BATT & AGA, 2005
0,60	Efluente de ETEs	França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
0,70	Efluente de ETEs	Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
0,057	Efluente de ETEs	Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
0,030	Efluente de ETEs	Suécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
0,158/0,018	Antes e Depois (ETE)	Suécia	LINDBERG <i>et al.</i> , 2005
0,15-0,06	Antes e Depois (ETE)	EUA	KARTHIKEYAN & MEYER, 2006
0,199	Águas Superficiais	Brasil	LOCATELLI <i>et al.</i> , 2011
32-99	Efluente Hospitalar	Brasil	VASCONCELOS <i>et al.</i> , 2009
31*	ETE	Índia	LARSSON <i>et al.</i> , 2007

*Concentração em mg L⁻¹

Quando administrada em seres humanos, cerca de 45-62% da CIP é excretada não metabolizado pela urina, e 15-25% pelas fezes (GOLET *et al.*, 2003). A CIP é introduzida no meio ambiente por meio de esgoto, descartes de ETE, lixiviação de aterros, descartes de indústrias farmacêuticas, atividades pecuárias, lodo de esgoto, esterco, entre outras (TOPP *et al.*, 2008; BRUHN *et al.*, 2003). Os impactos ecológicos causados por antibióticos sintéticos, como a CIP, estão relacionados com sua capacidade de inibir processos ecológicos essenciais mediados por microrganismos, como regeneração de nutrientes, ciclos de carbono e nutrientes e degradação de poluentes (REGINATO & LEAL, 2010). Segundo a Comissão Europeia, citado por GOLET *et al.* (2002a), as

fluoroquinolonas são tóxicas para bactérias, tendo concentração de inibição de crescimento em 50% $CE_{50} = 1 \text{ mg L}^{-1}$, tóxicas para as algas com concentração de inibição de crescimento em 50%, $1 \text{ mg L}^{-1} < CE_{50} < 10 \text{ mg L}^{-1}$, e tóxicas para crustáceos e peixes com $10 \text{ mg L}^{-1} < CE_{50} < 100 \text{ mg L}^{-1}$.

A CIP é um dos antibióticos de maior prescrição e consumo. Em estudo realizado por ONZI et al. (2011), a ciprofloxacina apresentou-se como o segundo antibiótico mais consumido em hospital brasileiro, ficando atrás apenas da ampicilina. A média mensal de dose diária definida (DDD) encontrada para a ampicilina e ciprofloxacina correspondem a 30,89 DDD/100 leitos-dia, 7,50 DDD/100 leitos-dia, respectivamente.

Seu princípio ativo é frequentemente encontrado no meio ambiente e tem sua genotoxicidade comprovada. Sua presença em solução aquosa acarreta problemas ambientais principalmente no que diz respeito a sua toxicidade sobre bactérias naturalmente pertencentes ao meio ambiente. O microrganismo *Pseudomonas putida* age como indicador de toxicidade para diversas bactérias gram negativas ambientais, mas um estudo relatado por KUMMERER et al. (2000), mostrou que a CIP quando em concentrações de 10, 80 e 320 $\mu\text{g L}^{-1}$ inibe seu crescimento em nenhum grau (CE_0), em 50% (CE_{50}) e em 100% (CE_{100}), respectivamente.

HALLING-SORENSEN et al. (2000), avaliaram o risco ambiental da ciprofloxacina sobre bactérias no lodo biológico, algas e ciano bactérias. Avaliaram sua toxicidade em 50% (EC_{50}), em bactérias de lodo biológico e na alga verde *S. capricornutum*. Para a cianobactéria *M. aeruginosa* torna-se tóxica em concentrações médias de 0,61 mg L^{-1} , 2,97 mg L^{-1} e 0,005 mg L^{-1} , respectivamente.

Além do fato da CIP poder ser carregada pela água da chuva para lençóis freáticos, comprometendo a qualidade das águas dos aquíferos subterrâneos, pouco se sabe sobre sua toxicidade quando exposta ao solo. GIRARD et al. (2011), compararam os efeitos tóxicos causados pela exposição da CIP ao meio aquático e terrestre (solo). Tal pesquisa apontou que a toxicidade em água é superior a toxicidade no solo, uma vez que a CIP se mineraliza com maior rapidez no solo. Dada a baixa biodisponibilidade da CIP no solo, a toxicidade desse composto é potencialmente reduzida. Uma provável explicação para isso pode ser atribuída a maior diversidade de microrganismos no solo. Nesse estudo a respiração do solo foi utilizada como um indicador da atividade microbiana, e a inibição da respiração do solo foi menor do que no sistema aquoso.

2.6 Legislações brasileiras

Existe no Brasil uma legislação responsável pelos resíduos hospitalares, porém esta não é específica no que diz respeito ao descarte de antibióticos e sua presença no meio ambiente. Encontra-se apenas nas resoluções nº 358 e nº 430 do Conselho Nacional de Meio Ambiente e RDC nº 306 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, nas quais os efluentes hospitalares líquidos, para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo receptor, devem atender às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento (ANVISA, 2004; CONAMA, 2005; CONAMA, 2011). Porém, estas diretrizes não incluem parâmetros delimitantes para concentrações de produtos farmacêuticos. Assim, há uma enorme deficiência quanto às normas ambientais, nas quais deveriam ser estipulados limites máximos de resíduos fármacos a serem descartados após a aplicação dos tratamentos convencionais dos efluentes, tornando este descarte menos prejudicial ao meio ambiente.

2.7 Tratamento de efluentes contendo fármacos

O sistema de tratamento de efluentes aplicado nas indústrias farmacêuticas é baseado em processos físico-químicos seguido de um processo biológico. Na primeira etapa, onde se aplica um conjunto de processos físico-químicos, acontece remoção de sólidos em suspensão e materiais coloidais por processos físicos, como sedimentação, filtração, e químicos como coagulação e floculação. O ponto negativo deste sistema de tratamento convencional é que os contaminantes não são eficazmente removidos, permanecendo na fase sólida do efluente. Na segunda etapa, onde aplica-se o processo biológico, a matéria orgânica presente é degradada, uma vez que serve de substrato para o crescimento dos microrganismos utilizados, que podem ser aeróbios ou anaeróbios (BAPTISTUCCI, 2012).

Embora o mecanismo de tratamento convencional destes efluentes seja capaz de degradar parte dos compostos residuais, a eficiência de remoção dos fármacos em ETE varia conforme as propriedades físico-químicas de cada composto (MELO *et al.*, 2009). Em ETE da Alemanha obteve-se uma eficaz eliminação de 99% do analgésico ácido acetilsalicílico, enquanto na mesma ETE apenas 7% do anticonvulsivante carbamazepina foi eliminado (TERNES, 1998). Em ETE da Finlândia, observou-se também uma variação

na capacidade de remoção de fármacos, onde 92% de remoção foi obtida para ibuprofeno e 26% para diclofenaco (LINDQVIST *et al.*, 2005). Os compostos, com propriedade polar, têm maior facilidade de permanecer na fase aquosa, o que favorece sua entrada no ambiente aquático. Já os compostos pouco polares são facilmente removidos por processo de adsorção no lodo (MELO *et al.*, 2009).

Os resíduos de origem farmacêutica, ao serem inseridos no ambiente aquáticos, causam efeitos ecotoxicológicos. Esta contaminação é reflexo da baixa eficiência de remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento. Desta forma, cada vez mais se busca métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao meio ambiente. Assim, os tratamentos não convencionais surgem como uma alternativa para maximar a eficiência de remoção destes compostos (MELO *et al.*, 2009; VASCONCELOS, 2009).

2.8 Métodos de tratamento

Nos últimos anos, grandes avanços têm sido obtidos por pesquisadores no campo das ciências ambientais, no que diz respeito ao desenvolvimento de novas tecnologias ou tecnologias não convencionais, novos processos e novos materiais a serem utilizados na prevenção da poluição (LANZA, 2008).

Na Figura 2.7 apresenta-se um esquema geral de alguns dos principais métodos de tratamento de efluentes. Das diferentes tecnologias apresentadas, é possível observar que dentre os processos convencionais, sejam eles físicos, químicos e biológicos, novas tecnologias têm se destacado em cada um destes segmentos, sendo denominados de tecnologias emergentes. Dentre as tecnologias conhecidas, destacam-se os processos físicos, como a separação por membranas (GANIYU *et al.*, 2015; TONON *et al.*, 2015); os processos biológicos, como os enzimáticos (LORENA *et al.*, 2011; ALVAREZ *et al.*, 2015); os processos químicos, como os processos oxidativos avançados, ou POAs (VILAR *et al.*, 2011; MÓDENES *et al.*, 2012a; MÓDENES *et al.*, 2012b; MANENTI *et al.*, 2014; ALALM *et al.*, 2015) e os processos eletroquímicos como a eletrocoagulação (YANG *et al.*, 2005; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009; PÉREZ *et al.*, 2015; SUAREZ-ESCOBAR *et al.*, 2015).

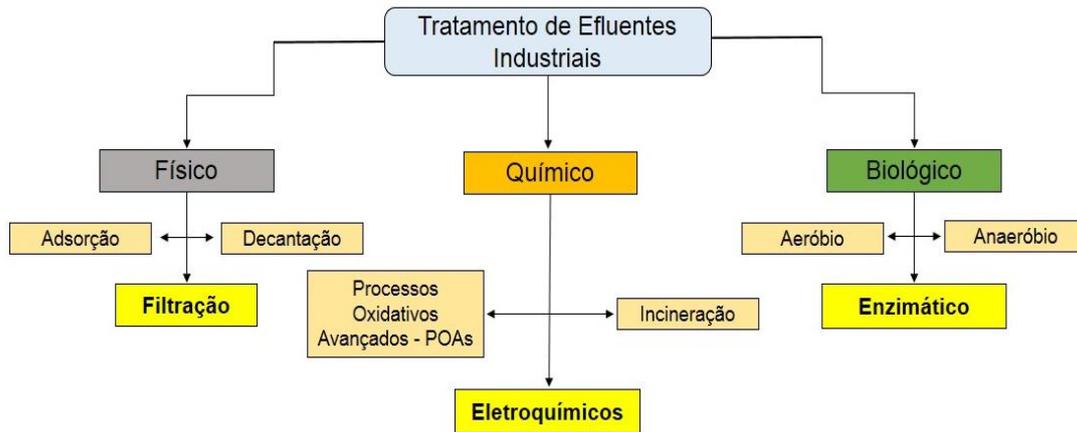


Figura 2.7- Métodos para tratamentos de efluentes industriais.

Inúmeras são as técnicas conhecidas para tratar águas residuais, entre as quais se incluem a nitrificação, a desnitrificação e a remoção de fósforo, bem como uma série de processos físico-químicos que requerem adições químicas, tais como: a troca iônica, a precipitação química, a oxidação química, a adsorção em carvão ativado, a ultrafiltração, a osmose reversa, a eletrodialise, a volatilização, entre outras. Algumas técnicas, que não necessitam da adição de produtos químicos, são consideradas como novas e promissoras, como a eletroquímica (PROSAB, 2006).

2.9 Tratamento eletroquímico

O processo eletroquímico apresenta grandes vantagens entre as tecnologias não convencionais no tratamento de resíduos e efluentes, uma vez que seu principal reagente, o elétron, é um reagente limpo. A eletroquímica traz vantagens como versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação e uma excelente relação custo/benefício, em termos tecnológicos, econômicos e ambientais (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas. Este processo acontece quando há fornecimento de energia elétrica na célula e com isso ocorre a descarga de íons, havendo perda de carga pelos cátions e ânions presentes no sistema. Ao perderem cargas, os ânions cedem elétrons, sofrendo oxidação, e os cátions recebem elétrons, sofrendo redução. Essas reações acontecem entre os eletrodos mergulhados em uma solução condutora, onde se

estabelece uma diferença de potencial elétrico. Nesse tipo de tratamento, as espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos durante ou ao final de um processo industrial. Em termos gerais, pode-se afirmar que a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja por meio das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes ou redutoras geradas *in situ*, oferecendo uma opção promissora para a prevenção e minimização dos problemas de poluição industrial, podendo ser conjugados ou mesmo substituir os tratamentos convencionais de efluentes e resíduos industriais (LANZA, 2008; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2009).

Técnicas baseadas na tecnologia eletroquímica estão sendo desenvolvidas e/ou melhoradas. Exemplos delas são: eletrocoagulação (HU *et al.*, 2016), eletroflotação (ADJEROUD *et al.*, 2015; BAIERLE *et al.*, 2015), eletro-oxidação (NETO *et al.*, 2006; ÇELEBI *et al.*, 2015), eletro-Fenton (XIA *et al.*, 2015; BOUNAD *et al.*, 2016), foto eletro-Fenton (DIEZ *et al.*, 2015).

2.10 Eletrocoagulação

A técnica de coagulação é um processo físico-químico complexo, com mecanismos que operam para a remoção de poluentes como: coloides, substâncias húmicas, e microrganismos refratários aos processos preliminares e primários e recalcitrantes aos processos secundários. Normalmente para a realização da coagulação convencional, adiciona-se sais de alumínio ou ferro, numa solução aquosa ou águas servidas com teores elevados de poluentes orgânicos e/ou inorgânicos, de modo a servirem como coagulantes na formação de precipitados, separando-se a fase aquosa da sólida. Isto pode ser feito também, por um processo eletroquímico, no qual se liberam os mesmos coagulantes, num meio aquoso, advindo do desgaste de eletrodos metálicos, geralmente ferro ou alumínio, quando submetidos a uma diferença de potencial, que gera uma corrente elétrica, de acordo com a condutividade elétrica do meio aquoso. Quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada de uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, enquanto o cátodo é sujeito a redução ou deposição reductiva de metais elementares (MOLLAH *et al.*, 2004).

Além de serem introduzidos constantemente os coagulantes metálicos, as substâncias no meio aquoso sofrem a colisão de cátions e ânions, tornando-as passíveis de mudarem o seu estado de carga e interagirem com o seu entrono eletricamente modificado na formação de macromoléculas de maior densidade. As características do meio aquoso, tal como a condutividade elétrica, devem ser adequadas ao estabelecimento da corrente elétrica e manutenção da mesma por um longo período de tempo de eletrólise. A mudança do estado de carga das substâncias poluentes pode ser influenciada pelo valor adequado do pH do meio aquoso, além de auxiliar nos processos químicos de oxidação e redução. Há uma série de reações eletroquímicas e parâmetros físicos (pH, corrente elétrica, condutividade, agitação, etc.) que comandam a remoção dos poluentes, seja por precipitação com a formação de lodo ou por flotação com a formação de gases e espuma dos coloides de baixa densidade. Os potenciais para os eletrodos podem ser deduzidos das reações eletroquímicas de meia-célula que ocorrem em cada eletrodo, e variam de acordo com o pH operacional e as espécies presentes no sistema. À medida que o anodo de sacrifício se desgasta, o cátion ativo é liberado para a solução. A especiação do cátion é fundamental para que se compreenda o processo de eletrocoagulação (MOLLAH *et al.*, 2001; ISA *et al.*, 2014).

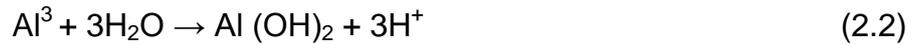
A eletrocoagulação, inicialmente não foi vista como uma técnica eficaz, embora este processo tenha o potencial de eliminar extensivamente as desvantagens das técnicas clássicas de tratamento. Atualmente a tecnologia de EC é vista como uma alternativa para quebrar contaminantes de soluções tornando-as mais limpas. A tecnologia remove os metais, sólidos coloidais e partículas e poluentes inorgânicos solúveis do meio aquoso por meio da introdução de espécies de hidróxido metálicos. Estas espécies neutralizam as cargas eletrostáticas em sólidos em suspensão facilitando a aglomeração ou coagulação e separação resultante a partir da fase aquosa (MOLLAH *et al.*, 2001). A EC tem sido utilizada em diversos tipos de tratamentos para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Tratamento em indústrias agroalimentares (DROGUI *et al.*, 2008), setor têxtil (RAJU *et al.*, 2008; PALÁCIO *et al.*, 2009; MANENTI *et al.*, 2014), indústria de couro (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004; MÓDENES *et al.*, 2012b), metalúrgicas (YANG, 2007), águas residuais (GAO *et al.*, 2005) e remoção de boro (ISA *et al.*, 2014) são exemplo de sua aplicação.

Os reatores de EC são constituídos por uma célula eletrolítica contendo um ânodo e um cátodo. Quando ligada a uma fonte de energia externa, o ânodo do sistema sofre

oxidação formando íons metálicos, enquanto o cátodo sofre redução formando íons hidroxilas. A interligação entre estes íons resulta em hidróxidos metálicos, os quais são responsáveis pela formação de coágulos, por meio de desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. Os coágulos formados podem ser separados do líquido por coagulação ou flotação dependendo de sua densidade (MENESES *et al.*, 2012; GARCIA *et al.*, 2015). O mecanismo da EC é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade. Além disso, outras características tais como pH, tamanho de partícula, e concentrações do constituinte químico influenciam também no processo. Para otimizar as eficiências da remoção, as características da água tais como pH, potencial de oxi-redução e condutividade podem ser ajustados para contaminantes específicos (MOLLAH *et al.*, 2001).

Se os eletrodos utilizados forem de ferro ou de alumínio, os íons Fe^{3+} ou Al^{3+} gerados serão submetidos a reações espontâneas adicionais para produzir hidróxidos e/ou poli-hidróxidos correspondentes. Os íons de Al^{3+} na hidrólise podem gerar $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^{2+}$ e os produtos da hidrólise podem dar forma a muitas espécies monoméricas e poliméricas como, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ em uma larga escala de pH. Os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica do eletrodo de ferro podem dar forma a íons monoméricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e complexos hidroxipoliméricos, a saber: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$, dependendo do pH do meio aquoso. Estes compostos de hidróxidos/poli-hidróxidos/polihidroximetálicos têm forte afinidade por partículas dispersas assim como íons de carga oposta para causar coagulação. Os gases evoluídos nos eletrodos podem causar flotação dos materiais coagulados (MOLLAH *et al.*, 2004).

Tratamentos de águas residuais por meio de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio têm sido relatados (CHEN, 2004; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2009, PALÁCIO *et al.*, 2009; MÓDENES *et al.*, 2012a). Dentre os eletrodos do reator de EC estão os ânodos de sacrifício, os quais passam por um processo anódico, onde o alumínio metálico sofre oxidação. A dissolução eletrolítica no anodo de alumínio produz as espécies catiônicas monoméricas tais como Al^{3+} e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ em pH baixos, os quais em valores apropriados de pH são transformados inicialmente em $\text{Al}(\text{OH})_3$ e finalmente polimerizados para $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ como é mostrado nas Equações a seguir:



O cátion Al^{3+} gerado reage com moléculas de água formando $\text{Al}(\text{OH})_3$, o agente coagulante, que será responsável pela coagulação do efluente. De acordo com as propriedades do poluente, pH da solução e concentração, o cátion de alumínio pode seguir por diversos caminhos disponíveis, de modo que ele pode agir diretamente com o poluente ser hidrolisado e formar complexos, ou pode se precipitar (MOLLAH *et al.*, 2001). Simultaneamente à reação anódica, ocorre uma reação catódica associada, geralmente evolução de hidrogênio. Além do agente coagulante, podem ser formadas microbolhas de gases que são responsáveis pela flotação de óleos, graxas e outros compostos particulados. A reação que ocorre no catodo é dependente do pH. No pH neutro ou alcalino, o hidrogênio é produzido através da Equação 2.4:



Sob circunstâncias ácidas, a Equação 2.5 descreve melhor a evolução do hidrogênio no cátodo:



Na Figura 2.8, está representado os mecanismos base da eletrocoagulação, que resumidamente segue os seguintes processos:

1. Geração de íons metálicos;
2. Formação de hidróxidos metálicos e poli-hidróxidos, pela hidrólise de íons metálicos;
3. Produção de bolhas de oxigênio e hidrogênio, resultantes da eletrólise da água.
4. Desestabilização de contaminantes e formação de flocos;
5. Formação de precipitados.

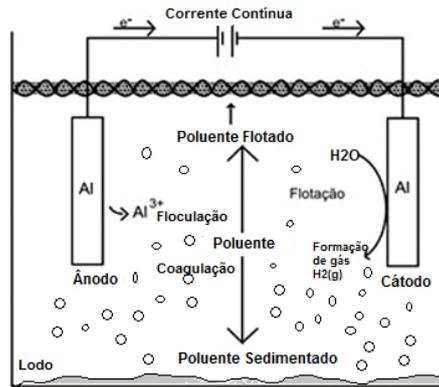


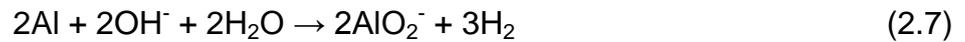
Figura 2.8 - Mecanismo da eletrocoagulação.

(Adaptado de MOLLAH et al., 2001).

De acordo com CHEN et al. (2000), se a solução contiver íons cloreto, pode ocorrer a formação de Cl_2 no ânodo, e este na presença de água, pode formar íons hipoclorito. A geração de cloro pode ser favorável em alguns casos, como desinfecção da água e eliminação de odores. Porém deve haver um monitoramento da formação dos organoclorados, uma vez que, são compostos altamente tóxicos (FREIRE et al., 2000). O processo de EC tem se tornado interessante uma vez que se trata de um tratamento com simplicidade de automação e custo relativamente baixo, além de não gerar ânions sulfato que podem agir como contaminante (MOLLAH et al., 2001; CHEN, 2004).

A geometria e a disposição dos eletrodos em um reator de eletrocoagulação é de grande importância. Como em meios ôhmicos, com boa condutividade elétrica, há o estabelecimento de correntes elétricas elevadas para baixos valores de diferença de potencial elétrico entre os eletrodos. Além disso, o incremento na diferença de potencial entre os eletrodos mobiliza os íons (cátions e ânions na solução) com maior intensidade, ou seja, maior corrente elétrica, sendo que se exige maior demanda energética do sistema quando mais afastados estiverem os eletrodos entre si. Assim, a junção do parâmetro externo, chamado de diferença de potencial elétrico governado por uma fonte externa, da característica elétrica intrínseca do meio, chamada de condutividade elétrica, e da separação entre os eletrodos, ou fator de geometria, possibilita o controle da corrente elétrica.

Uma das dificuldades encontradas para a execução da EC é o que se chama de passivação do eletrodo. Essa passivação ocorre quando a região próxima ao cátodo possui excesso de OH^- . Esses ânions atacam a superfície, levando a formação do filme passivo de acordo com as Equações 2.6 e 2.7.



Em processos de EC, utilizando correntes elétricas contínuas, forma-se geralmente um filme aderido à superfície dos eletrodos trazendo um aumento na resistividade elétrica e uma redução da corrente elétrica, além de levar, conseqüentemente, a uma forte queda da eficiência do processo de eletrocoagulação. Porém, isto não ocorre se forem utilizadas correntes elétricas alternadas no processo. Assim, como uma alternativa comumente aplicada, a inversão de polaridade é feita, tornando o cátodo em ânodo e o ânodo em cátodo, forçando a inverter o processo de liberação de cátions e ânions com a consequência de desprendimento do material altamente resistivo ou aderido. Segundo MOLLAH *et al.* (2001), a inversão de polaridade diminui a passivação, aumentando a vida útil do eletrodo em até duas vezes, e também auxilia na redução da resistividade do sistema. Não ocorrendo a passivação a intensidade de corrente no reator não decai rapidamente e o eletrodo passa a liberar mais íons metálicos na solução e a formar maior quantidade de grupos hidroxila, aumentando o pH e a eficiência de remoção dos poluentes.

Segundo CRESPILO & REZENDE (2004), durante a EC parte do eletrodo é consumido, e este consumo pode ser quantificado por meio da Equação 2.8.

$$m_{el} = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \quad (2.8)$$

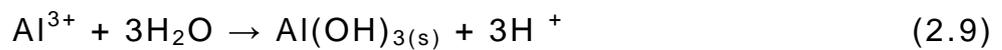
Sendo: m_{el} é a massa do eletrodo consumida; i a intensidade de corrente (A); t o tempo de aplicação da corrente (s); M a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1}); n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo, e F a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

2.11 Fatores que influenciam a eletrocoagulação

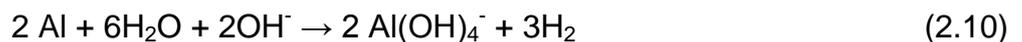
2.11.1 pH da solução

O pH inicial da solução a ser tratada por EC causa influência tanto sobre a eficiência da corrente do sistema, como na solubilidade de hidróxidos metálicos. A especiação dos hidróxidos de alumínio formados durante a EC é altamente variável e é fortemente influenciada pelo pH do meio (CAÑIZARES *et al.*, 2005).

O Al^{3+} e ions hidróxido (OH^-) produzidos nos eletrodos reagem para formar espécies monoméricas tais como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ em baixos valores de pH e espécies poliméricas, tais como $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{12}^{7+}$, e $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, como apresentado na Figura 2.9, inicialmente transformado em $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ na solução de acordo com a Equação 2.9 e finalmente polimerizada (MOLLAH *et al.*, 2001; ZHAO *et al.*, 2008):



Quando o pH do meio está em valores abaixo de 3,5, o ion de alumínio é a espécie predominante. Para valores de pH do meio entre 4,0-9,5, as espécies químicas de alumínio predominantes são $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. Nota-se que formas complexas de alumínio, como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, são presentes em valores de pH do meio maiores do que 9,0. Este íon é solúvel e afeta diretamente a remoção de poluentes. Por outro lado, em altos valores de pH, o cátodo pode ser quimicamente atacado por ions hidroxila gerados durante a evolução do $\text{H}_{2(g)}$ (PICARDI *et al.*, 2000):



Polihidroxo-complexos carregados positivamente, tais como $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ são floculantes eficazes na gama de pH 4-7. Quando recém formadas as formas amorfas de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ têm grandes áreas de superfície, sendo capazes de realizar uma rápida adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos solúveis, além do aprisionamento de

partículas coloidais, desta forma são chamados de "flocos de varrimento". Simultaneamente, os íons hidroxila produzidos no cátodo aumentam o pH do meio e, desta forma, podem induzir a precipitação de íons metálicos sob a forma dos seus hidróxidos correspondentes. Além disso, existe a possibilidade de oxidação e redução das substâncias poluentes na água residual no ânodo e no cátodo, respectivamente. Isto age sinergicamente para remover os poluentes da água. Os flocos de varrimento são facilmente removidos a partir do meio aquoso, por sedimentação ou flotação (DANESHVAR et al., 2006).

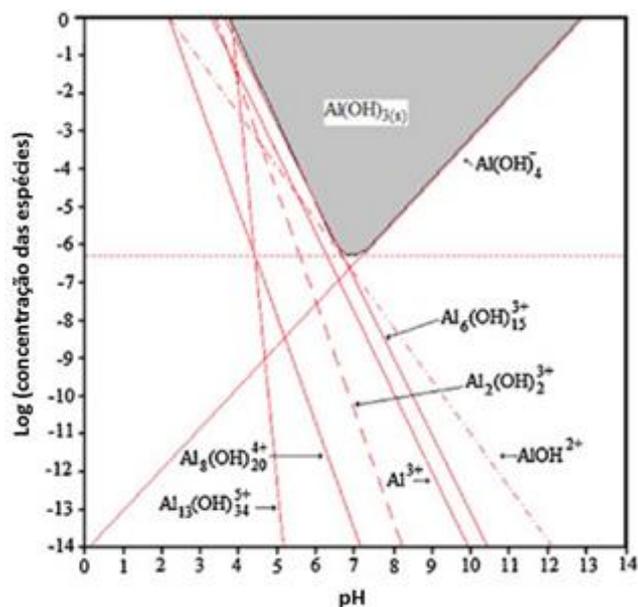


Figura 2.9 - Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio de acordo com o pH do meio.

(KOBAYA & DEMIRBAS, 2015)

HU *et al.* (2016) afirmam que a eletrocoagulação, para eletrodos de alumínio, é mais eficiente quando há formação de Al_{13} , e verificaram que essa espécie é formada em maior concentração na faixa de pH de 5 a 7, tornando a eletrocoagulação mais eficiente nesses valores de pH.

FAJARDO et al. (2015) avaliaram a influência do pH inicial do efluente sobre a eletrocoagulação, usando eletrodos de zinco. Para remover a matéria orgânica existente no efluente, testaram um pH ácido (3,2), neutro (7,0) e pH básico, (9,0), obtendo remoção mais rápida de demanda química de oxigênio com o pH ácido testado.

2.11.1.1 Variação do pH de acordo com o tempo de EC

Quando o material do eletrodo é alumínio, durante a EC podem ser formados hidroxí-complexos monoméricos e poliméricos dependendo da faixa de pH da solução. Quando uma solução ácida é tratada por EC, seu pH tende a aumentar, enquanto uma solução alcalina tende a ter seu pH reduzido. O aumento do pH em soluções ácidas é atribuído a liberação de hidrogênio no cátodo. Quando a célula eletroquímica libera todo hidrogênio produzido, restam na solução apenas os íons hidróxidos formados pela hidrólise da água, e estes são os responsáveis pelo aumento do pH (VIK *et al.*, 1984; CHEN *et al.*, 2000; CHEN, 2004). Além disso, a formação de Al(OH)_3 próximo ao anodo pode liberar íons H^+ , levando ao aumento do pH. Além disto, há também a evolução de oxigênio no catodo levando a uma diminuição do pH. Portanto, o incremento do pH devido à evolução de hidrogênio é mais ou menos compensado pela liberação de íons H^+ . Para um aumento do pH em um efluente ácido, o incremento do pH acredita-se ser devido à liberação de CO_2 pelo borbulhamento de hidrogênio, devido à formação de precipitados de outros ânions com Al^{3+} , e devido à mudança do equilíbrio para a esquerda da reação que produz H^+ . A diminuição do pH em condições alcalinas, pode ser resultado da formação de precipitados de hidróxidos com outros cátions (CHEN, 2004).

Segundo CHEN *et al.* (2000) quando a solução apresentar valores de pH inicial menores ou igual a 7 o pH aumentará, enquanto para soluções com pH inicial superiores a 9, este valor diminuirá no decorrer do tratamento. MOUEDHEN *et al.* (2008) atribuem o aumento do pH ácido à liberação do CO_2 gerado a partir do borbulho do hidrogênio, da formação de precipitados de outros ânions com Al^{3+} e da mudança do equilíbrio à esquerda das reações que liberam H^+ . Para CAÑIZARES *et al.* (2005) o pH de soluções ácidas aumentam com o tempo de EC desde que o sistema permita a formação do hidróxido de alumínio. Os autores consideraram que o valor de pH aumenta até alcançar um valor máximo e, posteriormente, passe a diminuir até alcançar um valor constante.

2.11.2 Intensidade de corrente

A intensidade de corrente elétrica aplicada é uma das mais importantes variáveis do processo de EC. Quanto maior a quantidade de íons condutores presentes na solução, maior é a capacidade de condução de intensidade de corrente, ou seja, maior é a

condutividade da solução. Uma vez maior a condutividade, maior é a possibilidade da ocorrência de reações entre as substâncias presentes na solução, possibilitando a redução do consumo energético (THIRUGNANASAMBANDHAN *et al.*, 2015).

A integração da intensidade de corrente, durante o processo de eletrocoagulação determina a quantidade de carga liberada pelos eletrodos e por sua vez estando relacionados à quantidade de íons Al^{3+} ou de Fe^{2+} liberados pelos eletrodos. A eficiência do processo é prejudicada se houver uma sobre tensão. As leis de Faraday (1º e 2º leis da eletrólise) assumem que o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. O consumo de elétrons começa a acontecer assim que se aplica uma diferença de potencial entre os eletrodos imersos em uma solução dentro da célula eletrolítica. Reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Na eletrocoagulação, por meio do consumo de elétrons, ocorre o desgaste do eletrodo no processo de geração do agente coagulante. A geração de alumínio e/ou ferro em solução está relacionada à carga de intensidade de corrente. Assim, a corrente medida no processo de eletrocoagulação é proporcional à quantidade de alumínio e/ou ferro carregado e gerado na solução (CHEN, 2004).

2.11.3 Adição do eletrólito NaCl

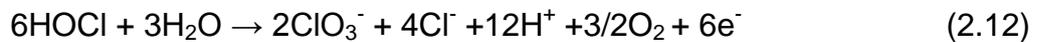
O sal NaCl normalmente é utilizado como eletrólito para aumentar a condutividade elétrica da solução a ser tratada, quando necessário, uma vez que melhora o fluxo de elétrons do meio, diminuindo o consumo de energia. Desta forma, conseqüentemente sua presença faz aumentar a condutividade de corrente elétrica. A adição do sal tem como consequência um aumento da produção de coagulante e um aumento na eficiência de remoção de matéria orgânica, pois o aumento da condutividade do efluente reduz o consumo de energia devido à utilização de baixas voltagens no processo de eletrocoagulação (CHEN, 2004).

2.11.4 Presença de Cloro

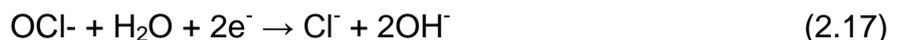
Quando íons cloro estão presentes nas soluções, os produtos gerados a partir do ânodo são Cl_2 e OCl^- . Durante o tratamento de EC, a presença de cloretos pode ocorrer

na solução influenciando na remoção de poluentes devido a oxidação indireta usando cloro ou hipoclorito formado pela oxidação anódica do cloro, ocorrendo uma oxidação eletroquímica. A oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos pode ser realizada por oxidação direta e/ou indireta. O processo de oxidação indireta pode ocorrer na superfície do eletrodo através da mediação de radicais hidroxila continuamente formados durante a descarga de água e/ou sobre a solução por meio de outros fortes agentes oxidantes eletrogerados, tais como o cloro ativo, persulfato, entre outros (FERNANDES *et al.*, 2015).

As reações envolvidas na eletroxidação do cloro, segundo DENG *et al.* (2007), são:



Reações catódicas:



O OCl^- (hipoclorito) é um forte oxidante capaz de oxidar moléculas presente na solução. A presença de íons cloreto na solução a ser tratada podem vir a prejudicar o desempenho de outros íons, como os carbonatos e sulfatos. A presença de carbonatos e sulfatos na solução tratada levam a precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+} formando uma incrustação na superfície dos eletrodos que pode levar a redução da eficiência de corrente. O íon Cl^- gerado na eletrólise do NaCl , age na desinfecção para o tratamento de águas, e para o tratamento de efluentes atua como oxidante (CHEN, 2004; SAHU *et al.*, 2014).

2.11.5 Material do Eletrodo

O tipo de material dos eletrodos é um parâmetro fundamental para uma eficiente eletrocoagulação. Não devem ser usados materiais que sejam tóxicos à saúde humana nem que afetem o meio ambiente. Materiais como carbono, titânio e aço inox são utilizados como eletrodos no processo de eletrocoagulação (TOLENTINO-BISNETO & BIDOIA, 2002; KABDAŞLI *et al.*, 2009; MANSOORIAN *et al.*, 2014). Porém, devido ao menor custo, os materiais comumente empregados são ferro ou alumínio, que podem ser utilizados em diversas formas, seja como placas planas, barras cilíndricas ou tridimensionais (MATIAS *et al.*, 2015). Os eletrodos de ferro são mais utilizados devido a seu custo inferior ao alumínio, porém as chapas de alumínio apresentam alta eficiência de coagulação de Al^{3+} (SHEN *et al.*, 2003).

O material do ânodo determina os íons e as espécies liberadas na solução, onde algumas agem como coagulantes e outras como floculantes. O material usado para o cátodo pode ser o mesmo que o utilizado para ânodo, mas ele pode ser afetado pela oxidação química, que causa um excesso na liberação de íons na solução. Desta forma, quando a solução a ser tratada apresentar alta carga de Ca^{2+} e Mg^{2+} , recomenda-se o uso de um cátodo inerte, como aço inox. A conexão dos eletrodos para a eletrocoagulação pode ser feita de modo monopolar ou bipolar, conforme apresentado na Figura 2.10.

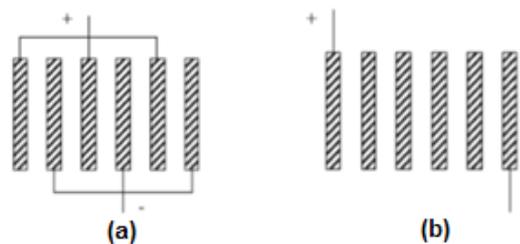


Figura 2.10 - Conexão entre os eletrodos a) monopolar b) bipolar.

2.11.6 Tempo de eletrólise

O tempo de eletrólise o qual a solução a ser tratada será exposta tem relação direta com a eliminação dos poluentes presentes. Quando o tempo de eletrólise aumenta, a concentração de íons e seus flocos de hidróxidos aumentam na solução, levando a uma

maior geração de lodo residual. No processo de eletrocoagulação, muitos dos poluentes são separados da solução e flotados e/ou decantados na forma de lodo. O lodo produzido é proporcional às características da solução bruta e a matéria desestabilizada por coagulação é proporcional à intensidade de corrente aplicada no sistema e ao tempo de tratamento (KOBAYA *et al.*, 2006; MENESES *et al.*, 2012).

As concentrações de cátions eletrolíticos são geradas em função do tempo de reação eletroquímica, sendo então a eficiência na redução de contaminantes dependente diretamente destes íons produzidos pelos eletrodos. Embora, comumente possa parecer que com a aplicação de um tratamento com maior tempo de eletrólise se atinja maior remoção de poluentes, em alguns casos (de acordo com as características da solução) em um determinado momento parte da matéria orgânica e inorgânica passível a remoção, e já coagulada, pode novamente se solubilizar, voltando a fazer parte da carga poluente presente no sistema (BOROSKI *et al.*, 2009). Desta forma, para processos onde não ocorra oxidação da matéria orgânica, o tempo de eletrólise deve ser acompanhado e investigado, para que se identifique o tempo ideal para que haja uma máxima redução da carga poluente, uma vez que, curtos tempos de eletrólise podem ser insuficientes na remoção dos poluentes, assim como tempos excessivos de eletrólise podem devolver a carga poluidora já removida, de volta para a solução tratada.

2.12 Remediação de Ciprofloxacina

A busca por técnicas eficientes que remediem a presença de antibióticos no meio ambiente, tem levado a publicação de estudos que avaliam a eficiência de métodos não convencionais. GUO *et al.* (2013), acompanharam a degradação fotoquímica da ciprofloxacina utilizando UV e UV/H₂O₂ e identificaram que o processo sofre influência pelo pH da solução, quantidade de H₂O₂ e presença de moléculas orgânicas. Dentre os dois métodos testados, o mais eficiente foi o processo UV/H₂O₂. PERIN *et al.* (2013), acompanharam a degradação da ciprofloxacina por meio da técnica Foto-Fenton, testando diferentes concentrações de CIP, assim como diferentes valores de pH e fontes de ferro. Os autores identificaram que a eficiência na degradação da CIP é prejudicada quando utilizado nitrato de ferro, porém quando utilizado citrato de ferro em pH da solução 4,5 obteve-se uma remoção de 87% de COT, atestando a eficiência do processo nessas condições. Em trabalho semelhante WACHTER (2014), avaliou a degradação

eletroquímica da CIP(HCl) e obteve que as condições ótimas para a degradação da CIP(HCl) são encontradas em valores de pH próximos a 10, densidade de corrente de 30 mA cm⁻² e tempos de eletrólise próximos a 60 minutos, podendo esses valores sofrerem variação de acordo com a constituição do eletrodo. O autor justifica o elevado valor de pH pelo fato de os valores de pKa da molécula serem inferiores ao pH, o que deixa a molécula susceptível à ataques de oxidantes. SILVA (2012) avaliou uma nova técnica de eletrocoagulação para degradação da CIP, a partir do emprego de agentes oxidantes gerados *in situ*. Assim como os demais estudos citados anteriormente, o autor identificou uma forte influência do pH sobre a eficiência do processo a qual foi favorecida em valores de pH inferiores a 4, além de densidade de intensidade de corrente próxima a 80 mA cm⁻² e tempo de eletrólise próximo a 30 minutos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) – *campus* Toledo-PR.

3.1 Construção e Operação do Reator de EC

Para o presente estudo, foi confeccionado um reator de eletrocoagulação para o tratamento de uma solução aquosa contendo o princípio ativo do antibiótico cloridrato de ciprofloxacina – solução de CIP(HCl) (SCC). O processo de eletrocoagulação foi executado em batelada, com eletrodo de alumínio, tendo como parâmetros de estudo a serem avaliados: pH inicial da solução, intensidade de corrente e tempo de eletrólise.

Para os experimentos de EC no tratamento da SCC, foi utilizado um reator de eletrocoagulação de escala laboratorial e sistema fechado. O reator foi construído com placas de 6mm de acrílico no formato de um paralelepípedo retangular, com dimensões de (12,0 cm de altura x 12,7 cm de largura x 11,0 cm de comprimento) e capacidade total de 1000 mL. Além disto, utilizou-se um conjunto de 6 placas de 2 mm de alumínio (15,5 cm de altura x 0,2 cm de largura x 9,0 cm de comprimento) como eletrodos, duas barras rosqueadas de aço de (4mmx15cm) para conexão monopolar entre as placas e, um conjunto de porcas como fixadores e separados de placas. Acoplada a cada barra há uma série das 6 placas de Al equidistantes em 2,3 cm. As duas barras, contendo as placas de Al, formam um conjunto de 6 pares de eletrodos em conexão monopolar. A diferença de potencial entre as barras de acoplamento foi estabelecida, por conexões elétricas aos terminais positivo e negativo de uma fonte de corrente contínua (DC Power Supply FA 3005), com as seguintes características elétricas: tensão máxima 30 V e corrente elétrica máxima de 10 A. O conjunto de eletrodos foi inserido verticalmente no reator, que serve de base de sustentação para o eletrodo, ficando parcialmente imerso na solução, obtendo área efetiva de aproximadamente 0,045 m². O reator de eletrocoagulação é apresentado esquematicamente na Figura 3.1.

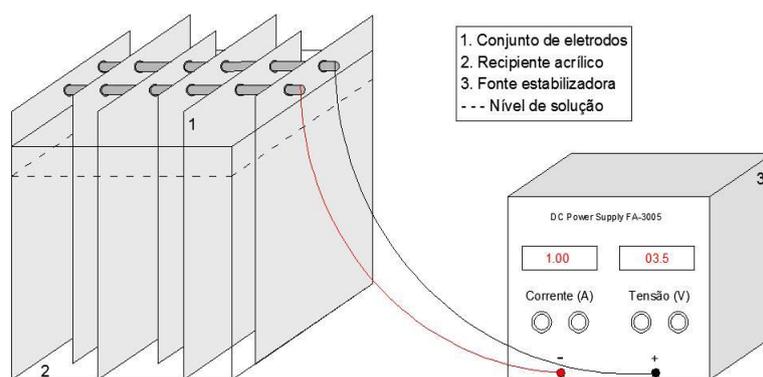


Figura 3.1. Esquema do reator de eletrocoagulação utilizado para a realização dos experimentos: (1) conjunto de eletrodos; (2) recipiente de tratamento; (3) conexão entre fonte de tensão e o recipiente de tratamento.

3.2 Reagentes

O princípio ativo de CIP(HCl) utilizado no estudo contém grau de pureza de 98,54%, e foi obtido de um laboratório de manipulação de fármacos, localizado na cidade de Guarapuava – PR.

Para o preparo da solução de CIP(HCl) (SCC) utilizou-se água destilada. Para o ajuste do pH utilizou-se alíquotas de hidróxido de sódio (NaOH 1,0 M) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 1,0 M). NaCl foi utilizado para aumentar a condutividade elétrica da solução.

Para realização da análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizou-se água Milli-Q (Millipore) e como fase móvel foi utilizada uma solução concentrada de ácido ortofosfórico (formula linear H_3PO_4 , peso molecular 98 g/mol, CAS# 7664-38-2, concentração 85-90%, grau HPLC, marca Fluka, fornecedor Sigma-Aldrich). Além disso utilizou-se como solvente de uso cromatográfico acetonitrila (formula linear C_2H_3N , peso molecular 41,05 g/mol, CAS# 75-05-8, concentração $\geq 99,9\%$, grau LC-MS, marca Fluka, fornecedor Sigma-Aldrich). Trietilamina (formula linear $(C_2H_5)_3N$, peso molecular 101,19 g/mol, CAS# 121-44-8, concentração $\geq 99,5\%$, grau, marca Fluka, fornecedor Sigma-Aldrich) foi utilizado como fase móvel no controle de retenção e melhora da conformação do pico do fármaco CIP(HCl) no detector UV do instrumental cromatográfico. Para as análises TXRF utilizou-se padrão de gálio e água destilada.

Para ensaios de toxicidade utilizou-se no preparo das soluções cloreto de magnésio hexaidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), sulfonato de sódio (Na_2SO_4), cloreto de cálcio diidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), cloreto de potássio (KCl) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 1,0 M). Para o

preparo de água dura, utilizou-se sulfato de magnésio heptahidratado (formula linear $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, peso molecular 246,5 g/mol, CAS# 10034-99-8), bicarbonato de sódio (formula linear $NaHCO_3$, peso molecular 84,01 g/mol, CAS# 144-55-8), cloreto de potássio (formula linear KCl , peso molecular 74,55 g/mol, CAS# 7447-40-7) e sulfato de cálcio dihidratado (formula linear $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, peso molecular 172,2 g/mol, CAS# 10101-41-4). Para as análises antimicrobianas utilizaram-se, cloreto de bário ($BaCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e cloreto de sódio ($NaCl$).

3.3 Materiais de bioensaios

Para as análises de toxicidade aguda (ecotoxicidade) foram utilizados microcrustáceos *Artemia salina*. Para as análises de fitotoxicidade foram utilizadas sementes de alface *Lactuca sativa*. Para a realização da análise antimicrobiana, utilizou-se Ágar Mueller-Hinton, para o preparo do meio de cultivo, e os microrganismos testes utilizados foram *Escherichia coli* ATCC[®] 25922 e *Staphylococcus aureus* ATCC[®] 25923.

3.4 Solução de Cloridrato de Ciprofloxacina (SCC)

O antibiótico Cloridrato de Ciprofloxacina foi escolhido para o presente estudo por ser um medicamento de alta prescrição para o tratamento de diversas infecções, conseqüentemente de alto consumo, o que faz com que haja uma grande quantidade de resíduos deste composto dispostos no meio ambiente (WITTE *et al.*, 2009).

Para o preparo da solução, foi feita a solubilização da CIP(HCl) contendo 98,54% de pureza, em água destilada na concentração de 25 mg L⁻¹. Após preparada, a solução foi armazenada em bombona plástica, vedada, livre de luz e à temperatura ambiente. Embora a concentração da SCC (25 mg L⁻¹) ser superior à comumente encontrada em efluentes reais dispostos no meio ambiente, que se da na ordem de µg/L (ver Tabela 2.2), a mesma se mostrou conveniente e importante no estudo de remoção da CIP(HCl) pela técnica de eletrocoagulação, visto que as análises realizadas para a quantificação da CIP(HCl) são sensíveis, o que dificulta a identificação de quantidades extremamente pequenas. Portanto, visando à minimização de resultados errôneos e, permitindo obter confiabilidade e reprodutibilidade nos resultados da eficiência de remoção da CIP(HCl)

pela EC, optou-se por iniciar o estudo com uma concentração maior de CIP(HCl) em solução.

O intuito de se trabalhar com uma solução de CIP(HCl) foi testar a eficiência do processo de EC frente a remoção deste composto. Desta forma, os resultados obtidos podem ser utilizados futuramente como ponto de partida para o emprego do tratamento de EC em um efluente real que contenha resíduos de CIP.

3.4.1 Caracterização da SCC

Para caracterizar a SCC antes e após o tratamento, foi realizada uma série de análises físico-químicas, medidas de espectrometria de absorção molecular em UV-vis e infravermelho, espectrometria e difratometria por raios-X, como resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Medidas de parâmetros físico-químicos, espectrometria molecular (UV-vis, Infravermelho), espectrometria de TXRF e difratometria por raios X

Análise	Método	Referência	Equipamento
Oxigênio Dissolvido	Eletrométrico	APHA, 2005	HANNA, HI 9828
Condutividade Elétrica	Condutivimétrico	APHA, 2005	ION, COM-500
Sólidos Totais Dissolvidos	Eletrométrico	APHA, 2005	HANNA, HI 9828
pH	Eletrométrico	APHA, 2005	Tecnopon, MPA 210
Temperatura	Termômetro	APHA, 2005	IncoTerm, 6132
Espectrofotometria	Espectrométrico	AMÉRICO <i>et al.</i> (2008)	Shimadzu, UV-Vis 1800
CLAE	Cromatográfico	ANVISA, 2010b	Shimadzu, série 20 ^a
COT	Espectrométrico	APHA, 2005	Shimadzu, TOC-L
FTIR	Espectrométrico	RIBEIRO <i>et al.</i> (2015)	Perkin Elmer, FT-IR/FT-NIR Spectrum Frontier
DRX	Difratométrico	LIU <i>et al.</i> (2005)	Bruker, D2 PHASER
TXRF	Espectrométrico	ESPINOZA-QUIÑONES <i>et al.</i> (2015)	Bruker, S2 PICOFOX™

As medidas de OD foram realizadas seguindo a metodologia descrita por APHA (2005) pelo método eletrométrico, utilizando uma sonda multiparâmetros (HANNA, modelo HI 9828). Para medição do OD, o fluxo de oxigênio presente no meio atravessa uma membrana permeável ao gás, alcançando a superfície de um eletrodo carregado negativamente em relação ao anodo. A corrente gerada pela redução do oxigênio sobre o

cátodo é proporcional à pressão absoluta do oxigênio fora da membrana. Quando um potencial elétrico negativo suficientemente alto é aplicado no cátodo em relação ao eletrodo de referência, o oxigênio é reduzido na superfície do cátodo. O registro da corrente fluindo entre os eletrodos em função do potencial aplicado é determinado através da taxa de transporte de oxigênio do meio líquido através da camada de transporte para a superfície do catodo e através da taxa de redução catódica do oxigênio. Desta forma consegue-se determinar a concentração de oxigênio dissolvido na amostra, a qual pode ser expressa em porcentagem de saturação ou em mg L^{-1} .

As medidas de condutividade elétrica da solução CIP(HCl) foram realizadas com auxílio de um condutímetro digital (ION, modelo CON 500). O equipamento foi previamente calibrado com uma solução padrão. A medição é realizada a partir de um detector, onde a célula de medição da condutividade é composta por dois eletrodos cilíndricos concêntricos que medem a resistência elétrica da solução em que esta imersa. O mecanismo da condução de intensidade de corrente em soluções eletrolíticas é feita pelo movimento de íons atraídos por um campo elétrico. A temperatura do meio afeta a condutividade de maneira que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura e, desta forma, para equipamentos que não possuam o sistema de compensação automático de temperatura, a condutividade deve ser determinada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é a temperatura de referência. A unidade de medida expressa nesta medição foi $\mu\text{S cm}^{-1}$.

A identificação dos STD foi realizada com auxílio de uma sonda multiparâmetros (HANNA, modelo HI 9828). Os medidores de STD tem seu funcionamento baseado na aplicação de energia entre dois eletrodos. Os íons carregados positivamente dentro da solução se movem em direção ao eletrodo de carga negativa, e íons negativamente carregados se movem em direção ao eletrodo de carga positiva, gerando uma corrente elétrica. O medidor STD permite monitorar a quantidade de corrente que passa entre os eletrodos, fornecendo a quantidade total de íons na solução. A unidade expressa nesta análise foi mg L^{-1} .

As medidas de pH foram realizadas através do método eletrométrico, utilizando um pH-metro digital (TECNOPON, modelo NT-PHMP). Para calibração do aparelho, foram utilizados padrões com valores de pH 4, 7 e 10. O pH-metro tem seu funcionamento baseado a partir de um eletrodo onde uma membrana de fibra de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons H^{+} . Nos dois lados da membrana gera-se

uma diferença de potencial elétrico proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, o qual é medido em relação a um potencial de referência.

3.4.1.1 Análises para Quantificação da CIP(HCl)

3.4.1.1.1 Análise espectrométrica EAMUV-vis

A identificação de fármacos pode ser realizada por meio de análise de seu espectro de absorção molecular na região ultravioleta, que varia entre 190 nm e 400 nm (AMÉRICO *et al.*, 2008). O equipamento utilizado para a realização de todas as leituras espectrométricas foi o espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo 1800). Os porta-amostras utilizados para este procedimento foram cubetas de quartzo, com caminho óptico de 10mm. Inicialmente buscou-se observar as bandas de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) da CIP(HCl), variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Em seguida foi construída uma curva de calibração a partir de diluições da SCC, variando em diversas concentrações entre 0,15 e 25 mg L⁻¹. Este procedimento também foi realizado para a SCC em diferentes valores de pH a fim de acompanhar a evolução do perfil de absorção molecular em UV-vis da CIP(HCl), bem como a alteração da intensidade do pico de máxima absorvância tido como referência de identificação e quantificação da CIP(HCl).

3.4.1.1.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises foram realizadas adaptando-se o método validado pela Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010b) que consiste na aferição de uma solução padrão e uma solução referência. Inicialmente construiu-se uma curva de calibração a partir de uma série de diluições da SCC, considerando-se diversas concentrações entre 0,15 e 25 mgL⁻¹. A resposta cromatográfica ou curva de calibração da CLAE é, geralmente, linear com a concentração do composto sob estudo.

Como preparação preliminar, as amostras de soluções de CIP(HCl) tratadas e não-tratadas foram microfiltradas em membrana de acetato de celulose (0,45 μm), separando-se qualquer precipitado da fase aquosa. Previamente verificou-se através do *software* livre *Mol View* que as dimensões da molécula de CIP(HCl) se dão na ordem de nanômetros

(nm), o que permite a passagem da molécula pelos poros do microfiltro utilizado, impossibilitando assim que o composto em interesse ficasse retido na etapa de filtração. Determinou-se a concentração do fármaco CIP(HCl) em amostras tratadas e não-tratadas utilizando um cromatógrafo líquido de alta performance (Shimadzu, série 20A) equipado com um detector UV- vis de rede de diodos (SPD-20A) e uma coluna C-18 (Agilent, 4,6 x 250 mm) com granulometria de 5 µm como fase estacionária. Como fase móvel utilizou-se uma solução contendo 85% de ácido fosfórico 0,025 M (com pH previamente ajustado com trietilamina para 3,0±0,1) e 15% de acetonitrila, com fluxo de 1,5 mL min⁻¹. O volume de injeção das amostras foi de 20 µL com tempo de corrida de 10 min. A CIP(HCl) foi identificada em ≈ 6,0 minutos de tempo de corrida. A pressão do sistema se manteve estável em 131 Kgf, a temperatura ambiente. O comprimento de onda utilizado para a identificação e quantificação da SCC no detector UV-vis (SPD-20A) foi de 275,5 nm.

3.4.1.2 Carbono orgânico total (COT)

A análise do COT tem a capacidade de identificar e integrar a quantidade de átomos de carbonos presentes dentro das estruturas das diversas e possíveis espécies orgânicas, dissolvidas e não dissolvidas, através de um processo de oxidação catalítica a elevadas temperaturas. Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas sim quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes. Para determiná-lo, as moléculas orgânicas são convertidas a CO₂, uma forma molecular simples, que pode ser medida quantitativamente. Os métodos para analisar COT utilizam calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou combinações desses métodos.

As análises de COT foram realizadas objetivando-se a obtenção do teor de CIP(HCl) que sofreu mineralização durante o processo eletroquímico. Estas análises foram realizadas tanto na SCC quanto nas soluções após determinados tempos de tratamento. A determinação do carbono orgânico total (COT) foi realizada através da oxidação catalítica a 680°C, em um analisador TC-TOC-TN, calibrado com soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio (carbono total) e da mistura de hidrogenocarbonato de sódio/carbonato de sódio (carbono inorgânico). O equipamento utilizado para as determinações de COT foi um analisador de carbono orgânico total Shimadzu (TOC-L), o qual se fundamenta na oxidação catalítica a elevadas temperaturas

e determinação de CO₂ por espectroscopia infravermelho. Por se tratar de uma solução de baixa concentração, não houve a necessidade de diluí-la para efetuar a análise de COT. As amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos. Durante a mesma análise, pode-se obter as concentrações de Carbono Total, Carbono Inorgânico e Nitrogênio Total.

3.5 Planejamento Experimental Completo – Metodologia de Superfície de Resposta

Foi aplicada a Metodologia de Superfícies de Resposta de modo a ter uma melhor estimativa da região de operação do reator EC, considerando os parâmetros principais de operação e uma combinação fatorial de níveis destes parâmetros. A construção da superfície de resposta é uma forma de visualizar e destacar estatisticamente a região de máxima remoção dos poluentes. Esta superfície de resposta é uma função multiparamétrica, sendo considerados os parâmetros de operação do reator como as variáveis de controle do processo, cujo resultado é prever estatisticamente o conjunto de dados das variáveis de resposta, tais como a porcentagem de remoção ou redução de cada tipo de poluente ou composto. Neste estudo, foram consideradas três variáveis do processo EC: o pH inicial da solução, a intensidade de corrente e o tempo de eletrólise, enquanto duas variáveis de respostas foram consideradas: a redução da concentração da CIP(HCl) e a redução da quantidade de carbono orgânico total. A coleta de dados advinda dos experimentos de EC foi feita seguindo um planejamento experimental completo (PEC) de modo a garantir a melhor representatividade do funcionamento do sistema de tratamento e de suas respostas a serem modeladas.

Uma ampla faixa de variabilidade de tempo de eletrólise e pH foi preliminarmente testada, de modo a definir os níveis máximos e mínimos destes parâmetros na procura de seus valores pseudo-ótimos para a obtenção da melhor performance do reator EC na remoção dos poluentes, tidos como variáveis de resposta. Seguindo a metodologia descrita por MONTGOMERY (2008), visando a obtenção das condições ótimas do processo de eletrocoagulação e a redução do número inicial de experimentos realizados nos testes preliminares, foi aplicado um PEC 3³ totalizando 27 experimentos. Foram estudados três parâmetros operacionais no reator de EC, sendo eles: pH inicial da solução_(q1), intensidade de corrente_(q2) e tempo de eletrólise_(q3), variando em três níveis (-1, 0, 1), conforme apresentado na Tabela 3.2. A escolha dos níveis dos parâmetros

operacionais do reator (POR) foi feita por meio de respostas obtidas em testes preliminares. Os experimentos foram realizados aleatoriamente, visando minimização de erros. As condições operacionais do reator para a realização dos 27 experimentos do planejamento estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.2 - Variáveis utilizadas no planejamento e seus respectivos níveis

Variáveis	Coeficiente	Níveis		
		-1	0	1
pH inicial	q_1	3,0	5,5	8,0
Intensidade de Corrente (A)	q_2	1	2	3
Tempo de eletrólise (min)	q_3	30	75	120

Para melhor visualização dos resultados, os dados experimentais obtidos foram submetidos à análise estatística baseada nas Superfícies de Respostas, empregando um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 3.1), tendo como variável de resposta a redução da CIP(HCl) e COT.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_{1i} q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{2i} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k \beta_{ij} q_i q_j \quad (3.1)$$

Sendo Y a função resposta de cada parâmetro analisado, q os parâmetros do reator (pH inicial, intensidade de corrente e tempo de eletrólise) e β os coeficientes significativos do modelo representando as interações entre os POR.

Para a validação deste modelo proposto foi realizada uma análise de variância (ANOVA) usando o *software Statistica® (Statsoft, Inc.)* e o *software livre Action*, por meio do teste F. A qualidade do ajuste das respostas de redução de CIP(HCl) e COT obtidos em função do modelo polinomial escolhido, foi avaliada pelos coeficientes de determinação (r^2 e $r^2_{ajustado}$). Para verificar os parâmetros significativos do modelo (q_1 : pH inicial; q_2 : intensidade de corrente; q_3 : tempo de eletrólise) em função das variáveis respostas, aplicou-se o gráfico de Pareto.

Tabela 3.3. Níveis das variáveis utilizadas no planejamento experimental completo 3³

Experimento	Condições Experimentais		
	pH inicial	Intensidade de Corrente	Tempo eletrólise
1	1	1	1
2	1	1	0
3	1	1	-1
4	1	0	1
5	1	0	0
6	1	0	-1
7	1	-1	1
8	1	-1	0
9	1	-1	-1
10	0	1	1
11	0	1	0
12	0	1	-1
13	0	0	1
14	0	0	0
15	0	0	-1
16	0	-1	1
17	0	-1	0
18	0	-1	-1
19	-1	1	1
20	-1	1	0
21	-1	1	-1
22	-1	0	1
23	-1	0	0
24	-1	0	-1
25	-1	-1	1
26	-1	-1	0
27	-1	-1	-1

A contribuição dos fatores estudados sobre a resposta foi quantificada segundo a Equação (3.2) (YETILMEZSOY *et al.*, 2009; DOPAR *et al.*, 2011):

$$\%C = \frac{\sum SQ_{efeito\ i}}{SQ_{linear} + SQ_{quad} + SQ_{int}} \quad (3.2)$$

Sendo %C, a porcentagem de contribuição do parâmetro *i* e $SQ_{efeito\ i}$, SQ_{linear} , SQ_{quad} e SQ_{int} as somas quadráticas do efeito *i*, dos fatores lineares, quadráticos e interações, respectivamente.

3.6 Experimentos de Eletrocoagulação

Antes de cada experimento, o pH da SCC foi ajustado em valores pré-estabelecidos, utilizando alíquotas de soluções de NaOH (1,0 M) e H₂SO₄ (1,0 M). Em cada batelada foi utilizado 1000 mL da SCC. Utilizou-se em cada experimento 0,5 gramas do eletrólito NaCl para aumentar a condutividade elétrica da solução e estabelecer correntes elétricas de 1-3 A em tensões elétricas de 10-15 V, diminuindo o consumo elétrico do reator.

Os tempos de eletrólise aplicados no planejamento experimental foram 30, 75 e 120 minutos. Já na etapa de cinética da reação os tempos de tratamento aplicados variaram de 5 e 200 min. De acordo com ESPINOZA-QUIÑONES et al. (2009), a cada 30 min de tempo de reação, uma película isolante pode se formar na superfície das placas de alumínio do reator, reduzindo o efeito corrosivo das mesmas e diminuindo a quantidade de íons de alumínio na solução. Este fator prejudica a eficiência do processo eletroquímico. CRESPILO et al. (2004), optaram por utilizar tempos de 2 minutos para a inversão de polaridade. Para minimizar e/ou impedir o efeito causado pela formação da película isolante, se fez a inversão da polaridade das placas com a inversão manual da conexão elétrica nos terminais de alimentação da fonte de corrente contínua a cada 15 min, durante a execução dos experimentos de tratamento, evitando assim a passivação das placas de alumínio.

Ao final de cada tratamento observou-se a formação de um lodo residual com aspecto gelatinoso, proveniente da interação dos hidróxidos de alumínio, formados na solução, com os contaminantes. Portanto, após cada tratamento realizado, as soluções foram deixadas em repouso para decantação seguida de filtração (ou centrifugação), visando a separação total do lodo residual da solução tratada. O volume do lodo gerado foi

determinado, submetido ao processo de secagem, em estufa a 100°C por 24 horas e, determinada a sua massa seca. A quantidade de alumínio, tanto na fase aquosa como sólida, foi determinada pela técnica espectrométrica de TXRF. Os sobrenadantes foram filtrados em membranas de acetato de celulose hidrofílica e não estéril com 0,45 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro para as análises de CLAE. Para as análises de COT o sobrenadante foi centrifugado. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração (4°C) até a realização das análises dos parâmetros físico-químicos.

Após cada experimento realizou-se a limpeza dos eletrodos para remoção de qualquer incrustação que tenha se formado em sua superfície, visando manter a eficiência do processo nos experimentos seguintes. Para isto, as placas de alumínio foram lavadas com auxílio de uma lixa abrasiva e água corrente. Ao final da limpeza, as placas foram secas em temperatura ambiente e pesadas para identificação da perda de massa.

3.7 Influência dos parâmetros operacionais do reator (POR)

Para avaliar a influência dos POR (pH inicial da solução, intensidade de corrente, e tempo de eletrólise) em uma faixa de estudo mais ampla que a utilizada no PEC, foram realizados experimentos variando o parâmetro em análise e mantendo os outros dois fixos nas condições ótimas obtidas pelo PEC. Na realidade, as superfícies de respostas são descritas por funções resposta em 4 dimensões: três variáveis de controle do processo e uma variável de resposta. De modo a simplificar estas superfícies, o número de variáveis é reduzido de três para dois ou de três para um, impondo os valores ótimos para uma ou duas variáveis de controle, como previstos pela análise de procura dos pontos de máxima remoção do poluente. Contudo, as projeções de superfícies de resposta, em 4D, para superfícies em 3D, ou para curvas em 2D, irão mostrar parte da faixa de variabilidade dos parâmetros de controle, trazendo talvez pouca ou restrita informação e inibindo a visualização da mais ampla informação na resposta que poderia ser vista quando se estende a análise para além dos limites dos níveis impostos no planejamento.

Nesse contexto, pode-se utilizar como ponto de partida o ponto de máxima remoção do poluente na superfície de resposta. Se for fixado a intensidade de corrente e o tempo de eletrólise nos seus valores ótimos (correspondente ao ponto de máxima remoção), é possível analisar a influência do pH inicial da SCC, desde condições ácidas até condições salinas, na melhora da eficiência ou procura de uma condição mais adequada que possa

reduzir talvez os custos do tratamento. Seguindo um procedimento similar, foi fixado o pH inicial e o tempo de eletrólise nos seus valores condizentes à condição experimental de máxima remoção do poluente, testando valores menores ou maiores de intensidade de corrente elétrica fora da faixa de variabilidade aplicada no planejamento. Isto pode levar a obter uma resposta muito próxima sem precisar utilizar o valor ótimo da intensidade de corrente, além de prever a tendência da resposta como função da corrente elétrica. Por último, foram fixados o pH inicial e a intensidade de corrente elétrica nos seus valores ótimos, previstos no planejamento, permitindo construir a curva da cinética do processo de remoção do poluente, podendo fazer a previsão da tendência da remoção em diversas regiões de tempos de eletrólise e compreender melhor o processo de eletrocoagulação.

3.8 Bioensaios de Toxicidade

A aplicação de tratamentos alternativos para tratamentos de resíduos poluidores ambientais traz consigo a necessidade de que seja avaliado o potencial tóxico formado após o tratamento. A associação de respostas químicas às respostas biológicas em organismos de diferentes níveis tróficos complementa os estudos ambientais, pois este tipo de estudo pode mostrar respostas quanto ao genotóxico ser um agente poluente a uma cadeia de organismos ou até mesmo ao ser humano. A toxicidade é um parâmetro de extrema importância e que deve ser cuidadosamente avaliado, pois em alguns casos nos processos de degradação, podem ser formados subprodutos de reação com elevada toxicidade que tornam a solução tratada mais tóxica que sua composição inicial (OLIVI *et al.*, 2008). Os organismos vivos são quase sempre expostos a agentes ambientais que podem afeta-los tanto em nível celular quanto molecular, possuindo efeitos genotóxicos. Um maior entendimento sobre o potencial genotóxico de algumas substâncias é importante pois possibilita prevermos o impacto que certos agentes podem causar às populações animal, vegetal e humana. Neste trabalho foram realizados testes toxicológicos com dois organismos: microcrustáceo *Artemia salina* e sementes de alface *Lactuca sativa*.

3.8.1 Bioensaio de toxicidade aguda com microcrustáceo *Artemia salina* – Ecotoxicidade

As *Artemias salinas* são microcrustáceos que habitam em águas salinas, podendo resistir a altas concentrações de sais no meio em que poucos animais sobreviveriam, além de resistir em condições anaeróbias. Devido a sua resistência em condições extremas, as *artemias* têm sido bastante utilizadas para testes de toxicidade, uma vez que, além de responder aos compostos testes sem ser influenciada pela concentração salina do meio, sua obtenção é fácil e de baixo custo (NUNES *et al.*, 2006). Muitos autores já publicaram trabalhos utilizando *Artemia salina* em bioensaios de toxicidade (GUERRA *et al.*, 2001; BIZUKOJE *et al.*, 2005;; PALÁCIO *et al.*, 2009; PALÁCIO *et al.*, 2015; MANENTI *et al.*, 2015).

A importância deste bioensaio de toxicidade deve-se ao fato de que alguns estudos correlacionam a toxicidade sobre *Artemia salina* com atividades anticancerígena, antifúngica e antimicrobiana (MEYER *et al.*, 1982; MACRAE *et al.*, 1988; SAHPAZ *et al.*, 1994). Para realização da análise de toxicidade aguda por *Artemia salina*, seguiu-se a metodologia descrita por MEYER *et al.* (1982). Inicialmente preparou-se uma solução nutritiva – solução de Meyer – por meio da solubilização de sais em 1000 mL de água destilada, conforme apresentado na Tabela 3.4. O pH da solução foi ajustado para 9,0 com uma solução de carbonato de sódio 1 M (Na_2CO_3).

Tabela 3.4 - Composição da Solução nutritiva de Meyer.

Sal	Nomenclatura	Fórmula Molecular	Concentração (g L ⁻¹)
1	Cloreto de Sódio	NaCl	23
2	Cloreto de Magnésio hexahidratado	MgCl ₂ .6H ₂ O	11
3	Sulfonato de Sódio	Na ₂ SO ₄	4
4	Cloreto de Cálcio diidratado	CaCl ₂ .2H ₂ O	1,3
5	Cloreto de Potássio	KCl	0,7

Fonte: MEYER *et al.*, 1982.

Em um béquer de 1000 mL, foi colocada uma folha plástica com uma série de microfuros, de modo que o volume do recipiente fosse dividido ao meio. A este béquer, adicionou-se a solução de Meyer. Uma metade do volume do recipiente foi exposto à luz artificial, proveniente de uma lâmpada de tungstênio de 15 W, de modo que a luz incidisse

perpendicularmente a parede contendo os microfuros. Na outra metade do colume do recipiente, sem iluminação direta da lâmpada, cistos foram adicionados. Quando eclodirem, as larvas de artemias procurarão o volume do recipiente com iluminação, passando pelos microfuros feitos na parede que serve de divisória. Foram adicionados 1 g L^{-1} (aproximadamente 250.000 cistos). A temperatura foi mantida ambiente, mantendo-se em torno de 28°C . Desta forma, após 48 horas, percebeu-se que as larvas mais resistentes migraram para o outro lado da parede, aproximando-se da luz. Estas larvas foram então utilizadas nos bioensaios de toxicidade. Na Figura 3.2 está representado o sistema acima descrito.

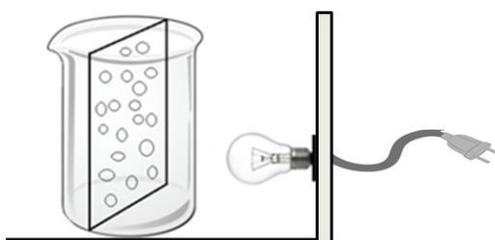


Figura 3.2 - Sistema montado para a eclosão dos cistos de *Artemia salina*.

Pelo método de Meyer, objetivou-se encontrar o nível de toxicidade da concentração residual de CIP(HCl) na solução tratada pela EC para qual haja uma sobrevivência de pelo menos 50 % dos organismos. Para tanto, foram preparadas amostras diluídas da solução de CIP(HCl) antes e após o tratamento de EC, a partir da solução de Meyer. Foram feitas cinco diluições diferentes para cada amostra nas concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100%. Em tubos de ensaio com o fundo chato foram adicionados 5 mL de cada solução preparada, adicionando-se em cada uma, 10 larvas de *Artemia salina*. Os recipientes foram mantidos em temperatura ambiente e sob a presença constante de luz, durante 24 horas, dentro de uma capela de fluxo laminar a fim de evitar qualquer contaminação do meio. Decorridas 24 horas, fez-se a contagem do número de organismos que permaneceram vivos e com mobilidade inalterada. Desta forma, pode-se estimar a dose letal (DL_{50}) das amostras, ou seja, a concentração de fármaco residual na amostra necessária para causar a morte de pelo menos 50% dos organismos. Os valores da DL_{50} foram estimados através do programa Trimmed Spearman-Kärber Method, versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1978).

3.8.2 Bioensaio de germinação de *Lactuca sativa* – Fitotoxicidade

A semente de alface *Lactuca sativa*, diferente da *Artemia salina*, não é uma espécie representativa de ecossistemas aquáticos. Desta forma, quando utilizadas como bioindicador em testes de toxicidade fornecem dados a cerca do possível efeito tóxico causado pelos contaminantes sobre as comunidades vegetais que se encontram próximas das margens dos corpos de água contaminados (SOBRERO & RONCO, 2004). Os bioensaios realizados com este tipo de organismo trazem resposta da toxicidade aguda, obtida pelos efeitos fitotóxicos causados por compostos contaminantes no processo de germinação e desenvolvimento de plântulas durante os primeiros dias de crescimento. Para realização deste teste, seguiu-se a metodologia descrita por SOBRERO & RONCO (2004).

3.8.2.1 Preparo da água dura reconstituída

Em aplicações de cultura de plantas é recomendado o suprimento de fontes de íons essenciais, tais como magnésio, sódio, potássio e cálcio para seu desenvolvimento celular. Visando manter as sementes testes em condições ótimas de crescimento, foi preparada uma solução nutritiva, água dura, fonte dos nutrientes necessários para sua germinação. Para o preparo da água dura utilizada no método, fez-se a diluição de sais em água destilada previamente aerada, conforme descrito na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Fórmula da água dura reconstituída, para preparo de 1 litro de solução

Sal	Nomenclatura	Fórmula Molecular	Massa (g)
1	Sulfato de Magnésio Heptahidratado	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,2455
2	Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	0,1920
3	Cloreto de Potássio	KCl	0,0080
4	Sulfato de Cálcio Diidratado	CaSO ₄ .2H ₂ O	0,1200

Fonte: Adaptado de APHA, 1998.

Para o preparo total de 1000 mL de solução, os sais 1, 2 e 3 devem ser diluídos juntos em 950 mL de água destilada. O sal 4 (Sulfato de Cálcio Diidratado), deve ser

preparado separadamente adicionando-se sua massa em 50 mL de água destilada. Esta solução deve ser mantida sob agitação com auxílio de um agitador magnético até sua total diluição. Depois de diluída as soluções foram misturadas, totalizando 1000 mL de água dura.

3.8.2.2 Metodologia

Inicialmente prepararam-se para cada amostra a ser analisada, cinco diluições por meio da adição de água dura reconstituída, nas seguintes concentrações: 1, 3, 10, 30 e 100 %. O teste foi acompanhado por um branco contendo somente água dura.

Em placas de Petri com 10 cm de diâmetro, previamente identificadas de acordo com a amostra a ser analisada, foram adicionados discos de papel de filtro (Whatman nº 3, 90 mm de diâmetro). A estes papeis foram adicionados 2,5 mL da solução diluída. Sobre o papel saturado com a solução, foram dispostas 20 sementes de alface, mantendo um espaço entre elas de modo a permitir o crescimento de suas raízes. Por fim as placas foram tampadas e envolvidas por papel filme para reduzir a perda de umidade interna, e então foram incubadas a 22 ± 2 °C, sob ausência de luz, por 120 horas. Os testes foram realizados em triplicata. Ao fim das 120 horas, cada amostra foi analisada em comparação ao controle (expostos à água dura) sujeitos às mesmas condições do ensaio, exceto pela ausência da amostra. Por fim, por meio de análises estatísticas, pode-se estimar a dose letal média (DL_{50}), ou seja, a concentração da solução necessária para prejudicar o efeito de germinação e crescimento das raízes e radículas de 50% dos organismos do ensaio.

Para avaliar os efeitos causados na germinação das sementes, registrou-se o número de sementes que germinaram normalmente, ou seja, aquelas as quais apareceram a raiz. Os efeitos causados sobre o comprimento das raízes e das radículas foram analisados medindo-se cada raiz e radícula de cada uma das plântulas, cuidadosamente, utilizando-se um paquímetro. Na medida do comprimento da raiz se considera desde o nó até o ápice radicular. Na medida do crescimento da radícula se considera desde o nó até o local de inserção dos cotilédones.

3.8.2.3 Parâmetros de crescimento, inibição e germinação

Inicialmente foram feitos os cálculos de média e desvio padrão do crescimento das raízes e radículas, e em seguida pode-se calcular a porcentagem de inibição do crescimento das raízes e das radículas, a partir da média de comprimento para cada diluição com relação à média de crescimento do controle, conforme as Equações 3.3, 3.4, 3.5, 3.6. A partir das equações 3.7 e 3.8 pode-se calcular a porcentagem de inibição da germinação, com a média dos valores de sementes que germinaram para cada diluição com relação à média de germinação do controle negativo. Os valores de DL_{50} foram obtidos através do programa *Trimmed Spearman- Karber Method*, versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1978).

$$\% \text{ crescimento da raiz} = \frac{\text{média comprimento da raiz na amostra (MCRA)}}{\text{média comprimento da raiz no controle (MCRC)}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\% \text{ inibição de crescimento da raiz} = \frac{MCRC - MCRA}{MCRC} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\% \text{ crescimento da radícula} = \frac{\text{média comprimento da radícula amostra (MCRdA)}}{\text{média comprimento da radícula controle (MCRdC)}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\% \text{ inibição de crescimento da radícula} = \frac{MCRdC - MCRdA}{MCRdC} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\% \text{ germinação relativa} = \frac{\text{n}^\circ \text{ sementes que germinaram na amostra}}{\text{n}^\circ \text{ sementes que germinaram no controle}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\% \text{ germinação absoluta} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes que germinaram}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes totais}} \times 100 \quad (3.8)$$

3.9 Atividade Antimicrobiana

Análises de atividade antimicrobiana foram aplicadas na SCC antes do tratamento por EC, bem como, na solução após 10, 20, 30, 40, 60, 75, 105 e 120 min. de tratamento a fim de avaliar se os intermediários da reação mantiveram a atividade biológica. Para verificar a atividade antimicrobiana das soluções, foram realizados testes com cepas de dois microrganismos, o *Staphylococcus aureus* (ATCC[®] 25923) e *Escherichia coli* (ATCC[®]25922), adaptando-se a Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010b). A metodologia utilizada foi o teste de sensibilidade por disco-difusão descrito por *Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests* (NCCLS, 2003).

Para padronizar a densidade do inóculo para os testes, deve-se usar um controle de turbidez de BaSO₄, equivalente a uma solução padrão de McFarland 0,5. A solução padrão de McFarland 0,5 de BaSO₄ foi preparada adicionando-se uma alíquota de 0,5 mL de BaCl₂ (0,048 mol L⁻¹) a 99,5 mL de H₂SO₄ (0,18 mol L⁻¹), homogeneizando constantemente para manter a suspensão. Desta forma, os microrganismos foram inoculados em uma solução 0,85% de NaCl até atingir uma turvação equivalente à 0,5 Farland, que corresponde a uma absorbância entre 0,08-0,1 no comprimento de onda de 625 nm. Isso resulta numa suspensão contendo aproximadamente de 1×10^8 a 2×10^8 UFC mL⁻¹. Os inóculos microbianos foram semeados na superfície de placas de petri (90x16 mm), previamente esterilizadas, contendo aproximadamente 20 ml de Ágar Mueller Hinton (38 g L⁻¹) com auxílio de alças de Drigalski estéreis. Discos de papel filtro, saturados com as amostras a serem analisadas, foram colocados na superfície da placa de ágar semeada, como apresentado na Figura 3.3. As placas foram incubadas a 37°C por 48 horas. A avaliação da atividade antimicrobiana foi realizada medindo a formação de halos de inibição ao redor dos locais onde foi aplicado o inóculo. Este procedimento foi realizado tanto para *S. aureus* como para *E. coli*.



Figura 3.3. Discos dispostos sobre a superfície ágar semeada.

3.10 Análises Complementares

Para avaliar a composição da SCC após o tratamento de EC, bem como do lodo residual do processo utilizou-se análises de difração de raio-X (DRX), análise de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), além de Fluorescência de raios-X por reflexão Total (TXRF).

3.10.1 Análise de difração de raio-x (DRX)

Para realização desta análise foi utilizado o equipamento de difratometria de raios-X ou DRX (Bruker, modelo D2 PHASER). Esta análise foi realizada com o intuito de caracterizar as estruturas cristalinas e amorfas da CIP(HCl), por meio de uma análise qualitativa das estruturas dos filmes crescidos em multicamadas na amostra. Esta análise foi aplicada tanto para a SCC bruta como após o tratamento nas condições ótimas de redução da CIP(HCl) além do lodo residual. Todas as amostras analisadas foram previamente evaporadas em estufa recirculada à 100°C por 24 horas, visando a obtenção de uma maior resolução nos difratogramas de raios-X. Após secas, as amostras foram maceradas com auxílio de um almofariz de ágata e posteriormente separadas em peneiras com malha de 270 mesh (53 µm).

No equipamento DRX a fonte de radiação provém de um tubo de raios X (ânodo de Cu com linhas espectrais principais $K_{\alpha 1,2}$ no comprimento de onda $\lambda = 0,154$ nm). O tubo de raios X foi operado na tensão 30 kV e corrente de 10 mA, permitindo ter uma potência total de 300 W. O sistema contendo o tubo de raios X (Cu, $\lambda = 0,154$ nm), suporte de amostra (fixo no centro do sistema e rotação azimutal) e o detector Lynkeye (permite medidas rápidas) encontra-se acoplado e permite varreduras de -3° até 160° na geometria $\theta/2\theta$. O suporte de amostra foi ajustado a girar de forma azimutal a 15 rpm, permitindo uniformizar a irradiação de toda a superfície da amostra em pó de 20 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Foi feita uma varredura no ângulo 2θ de 6 a 60° , com incremento de $0,02^\circ$ com tempo de leitura de 0,2 s em cada passo. Esta análise permite identificar as fases cristalinas referente ao composto cloridrato ciprofloxacina e outros compostos, podendo-se assim, identificar sua presença ou não na solução após tratamento, bem como no lodo residual. Desta forma pode-se verificar se durante o tratamento de EC a

CIP(HCl) foi removida da solução por coagulação ou degradada pelo fracionamento de sua estrutura inicial.

3.10.2 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Visando identificar ou detectar a ausência de grupos funcionais principais característicos às moléculas orgânicas durante o tratamento da SCC por EC, aplicaram-se análises de FTIR. Esta técnica permite a medição dos espectros vibracionais dos compostos presentes na amostras antes e após o tratamento de EC. O equipamento utilizado foi um FTIR (Perkin Elmer, FT-IR/FT-NIR Spectrum Frontier).

As amostras foram analisadas utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros foram obtidos em triplicatas na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Inicialmente foi realizada a leitura do espectro branco, ou seja, do cristal de seleneto de zinco sem amostra. Em seguida, com o auxílio de uma micropipeta, uma quantidade pequena da amostra foi colocada sobre a superfície do ATR, logo após, o medidor de força foi ajustado para 100% para a obtenção do espectro. O mesmo procedimento foi repetido para todas as amostras a serem analisadas. Ao fim de cada amostra o cristal de seleneto de zinco foi limpo com álcool isopropílico.

3.10.3 Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

Esta análise foi aplicada a fim de avaliar as variações nas concentrações dos elementos alumínio e cloro nas SCC tratadas por EC, bem como nos lodos gerados pelo processo. A identificação das concentrações do alumínio foram feitas para que se pudessem compreender os resultados obtidos nas análises de toxicidade, além de que, sua presença no lodo residual influência no custo operacional do processo. Já a identificação do elemento cloro nas SCC permite identificar se durante a EC também ocorre processos de eletroxidação do composto, o que promove a degradação da molécula de CIP(HCl). Para tais análises foi utilizada a técnica de espectrometria de alta sensibilidade fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) para determinação destes elementos. Para a realização desta análise elementar seguiu-se a metodologia descrita

por ESPINOZA-QUIÑONES et al. (2015), utilizando um espectrômetro TXRF (Bruker, modelo S2 PICOFOX™). Esse equipamento permite uma análise simultânea e multielementar de diversos elementos presentes na amostra. Para quantificar as amostras, é necessário que se adicione um padrão interno de um elemento que não deve estar inicialmente presente na amostra. Desta forma, neste estudo adicionou-se Gálio. Esse padrão interno corrige a instabilidade do sistema, tais como a oscilação no gerador de raios-X, a emissão de raios-X pelo ânodo, a detecção de raios-X e problemas operacionais como posicionamento não homogêneo das amostras (MOREIRA *et al.*, 2006).

As amostras líquidas foram preparadas em microtubos do tipo *Eppendorf*, onde foram adicionados 990 µL de amostra e 10 µL do padrão interno Gálio, perfazendo uma concentração de 10 ppm do padrão interno Gálio. As amostras sólidas (lodo) também foram preparadas em microtubos *Eppendorf*, onde foram adicionados 30 mg amostra previamente moída, 150 µL do padrão interno Gálio e 2,5 mL de Triton (1%). Por fim, 5 µL das amostras foram pipetados sobre o centro de discos de quartzo, previamente limpos. Estando as amostras dispostas sobre os discos, os mesmos foram deixados secar em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente por 24 horas. Após este período, deu-se início a análise.

O processo de limpeza dos discos foi feito primeiramente com álcool isopropílico, e em seguida os discos foram colocados em um suporte específico e postos em solução de RBS 5% sob aquecimento por meia hora. Em seguida os discos foram enxaguados com água destilada e colocados em solução de ácido nítrico 10% sob aquecimento por duas horas. Novamente os discos foram enxaguados com água destilada postos em água sob aquecimento por mais meia hora. Por fim, os discos são enxaguados com água destilada e mantidos em capela de fluxo laminar a temperatura ambiente para completa secagem.

3.11 Estimativa do Custo Operacional

A eficiência da EC foi calculada por meio da Equação 3.9 nas condições otimizadas. Ao fim de cada experimento de EC os eletrodos foram limpos com auxílio de uma lixa abrasiva e água corrente. Em seguida os eletrodos foram deixados secar em temperatura ambiente, e então, pesados. A perda de massa do eletrodo durante o processo foi obtida por meio de medidas do peso dos eletrodos antes e após o procedimento de EC.

$$\varphi = \frac{\Delta M_{exp}}{\Delta M_{teor}} \times 100 \quad (3.9)$$

Sendo φ é a eficiência de corrente (%), ΔM_{exp} é a variação de massa experimental e ΔM_{Teor} é a variação de massa teórica dos eletrodos durante os experimentos de EC.

A variação de massa teórica pode ser calculada de acordo com a Equação 3.10:

$$\varphi = \frac{I \cdot T \cdot M}{z \cdot F} \quad (3.10)$$

Sendo, I é a intensidade de corrente (A), T é o tempo (s), M representa a massa molar do elemento predominante do eletrodo, z é o número de elétrons implicados na oxidação do eletrodo e F é a constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$).

O custo energético do processo pode ser calculado a partir da Equação 3.11:

$$CE = \frac{I \cdot U \cdot T}{1000 \cdot Vt} \quad (3.11)$$

Sendo CE representa o consumo de energia elétrica (kWh^{-1}), I é a intensidade de corrente (A), U é a tensão (V), T o tempo de tratamento (h) e Vt é o volume total da solução no reator (m^3).

Portanto, considerando apenas estes dois fatores conforme Kobya et al. (2006), o custo total de operação pode ser estimado pela equação 3.12:

$$CO = a \cdot C_E + b \cdot C_{EL} \quad (3.12)$$

Sendo, CO=Custo Operacional em R\$ m^{-3} de solução tratada; a = custo de energia em R\$ kWh^{-1} ; C_E =consumo de energia elétrica, $kWh \text{ m}^{-3}$ de solução tratada; b = custo mássico da placa em R\$ kg^{-1} eletrodo e C_{EL} = consumo do eletrodo, $kg \text{ m}^{-3}$ de solução tratada.

Como critério de comparação dos custos operacionais, aplicou-se um tratamento de coagulação química convencional na SCC, utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como coagulante, em concentração semelhante a de Al encontrada no lodo residual gerado nas condições otimizadas de tratamento de EC.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Solução CIP(HCl)

Os dados iniciais da caracterização da SCC 25 mg L⁻¹, antes do tratamento, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização da solução de cloridrato de ciprofloxacina 25 mg L⁻¹.

Análise	Parâmetro	Valor
Físico-Química	pH	5,5
	Oxigênio Dissolvido	3,5 mg L ⁻¹
	Condutividade elétrica	50 µS/cm
	Sólidos Totais Dissolvidos	32 mg L ⁻¹
Orgânica	COT	13,4 mg L ⁻¹
	CT	13,495 mg L ⁻¹
	Cl	0,095 mg L ⁻¹
	NT	2,385 mg L ⁻¹
Espectrométrica (EAM UV-vis)	λ _{máx}	275,5 nm
	Abs	2,5 u.a.
Cromatográfica (CLAE)	Tempo retenção	6,0 min
	Área do pico	2233754,8 u.a.

O valor de condutividade elétrica, 50 µS cm⁻¹, presente na SCC mostrou-se insuficiente para a passagem de intensidade de corrente durante o tratamento de EC. Para melhorar este parâmetro, foram realizados testes para que a condutividade fosse aumentada por meio da adição do eletrólito NaCl. Conforme apresentado na Figura 4.1, a concentração de 0,5 g NaCl por litro de solução a ser tratada foi suficiente para que a condutividade inicial da solução atingisse aproximadamente 1500 µS cm⁻¹. Neste valor de condutividade elétrica, a fonte de corrente contínua opera a um quarto de sua capacidade máxima (30 V) e gera uma corrente elétrica de aproximadamente 2 A, a qual é adequada para os experimentos de EC, visto que não há um gasto energético excessivo.

O valor de COT inicial encontrado na solução foi de 13,4 mg L⁻¹. Este valor indicou que na SCC com concentração de 25 mg L⁻¹, cerca de 54% de sua estrutura é composta por átomos de carbono. Este valor se faz compatível com o valor nominal presente na molécula de CIP(HCl), onde dos 385,5 g mol⁻¹, 53% é de carbono.

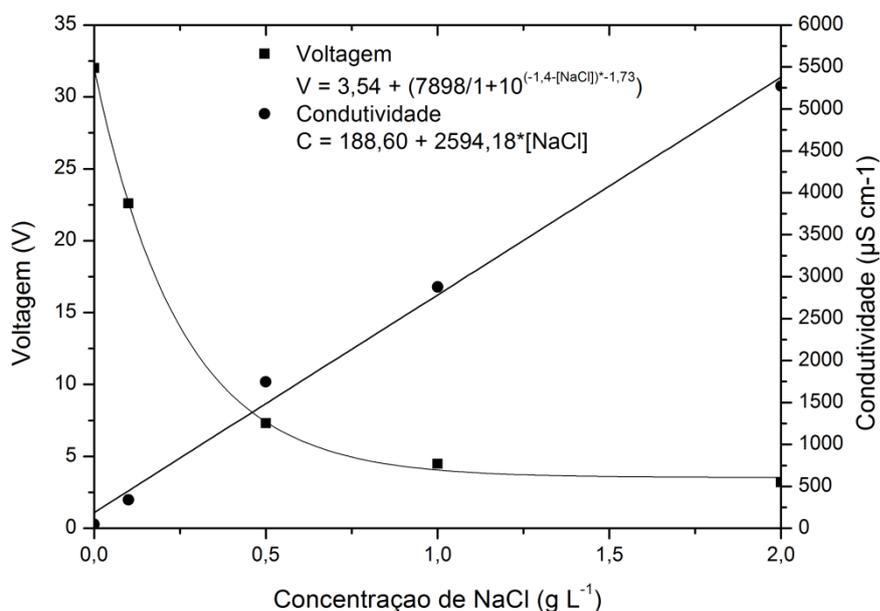


Figura 4.1 - Influência do NaCl sobre a voltagem e condutividade elétrica do sistema.

A análise de EAM Uv-vis da SCC foi realizada para obtenção do espectro da CIP(HCl), assim como na identificação de seu comprimento de onda de máxima absorção. Como apresentado na Figura 4.2, o espectro de CIP(HCl) apresentou pico de máxima absorção em 275,5 nm, com uma absorbância total inicial de 2,5 u.a.

A análise de CLAE da SCC foi realizada visando a identificação do tempo de retenção da CIP(HCl), durante o tempo de corrida pré determinado na metodologia aplicada, assim como, na quantificação da área total do pico de CIP(HCl) integrado pelo detector UV-vis. Como apresentado na Figura 4.3, o tempo de retenção obtido foi em 6,0 min de corrida, onde se identificou o pico de CIP(HCl), bem como se integrou uma área total inicial de $2.233.755 \pm 8890$ u.a. Embora o tempo de retenção da CIP(HCl) tenha se dado em 6,0 minutos, fez-se um teste mantendo a SCC em análise por um tempo de corrida de 40 minutos, visando a identificação de novos picos. Porém, nos 40 minutos, nenhum outro pico nesse intervalo de retenção, foi identificado, confirmando que o tempo de retenção da CIP(HCl) se dá em baixo tempo de corrida.

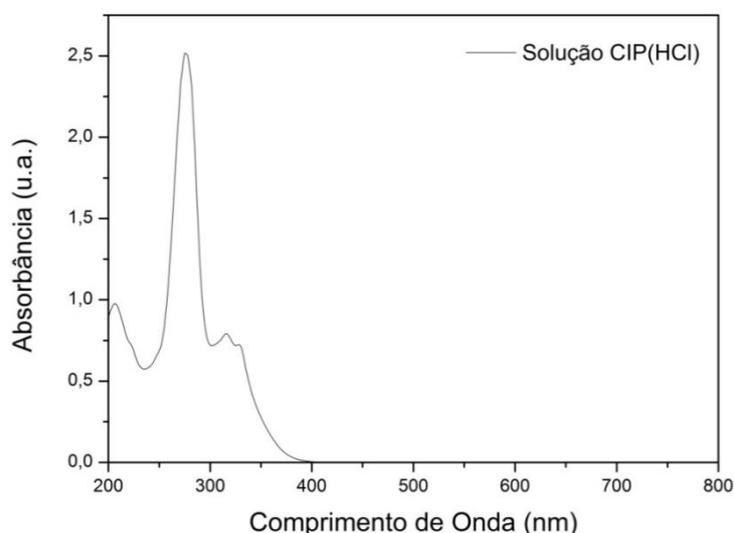


Figura 4.2 - Espectro da solução CIP(HCl) 25 mg L⁻¹ obtido em EAM UV-vis.

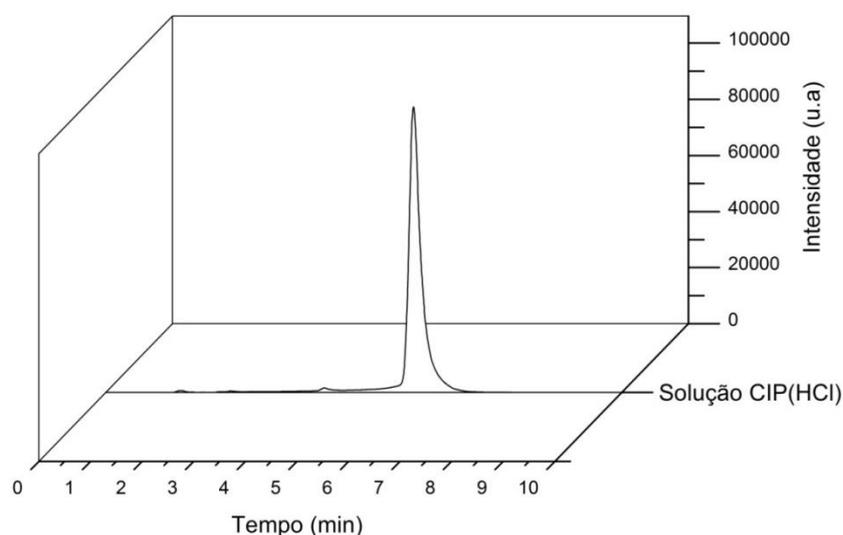


Figura 4.3 - Espectro da solução CIP(HCl) 25 mg L⁻¹ obtido em CLAE.

4.2 Análises para quantificação da CIP(HCl)

4.2.1 Análise Espectrométrica (EAMUV-vis) e Cromatográfica (CLAE)

O espectro da ciprofloxacina apresenta duas bandas de absorção referentes aos grupos cromóforos presentes na molécula: uma amina e um grupo carboxílico (SOUZA *et al.*, 2004; GARCIA-GALAN *et al.*, 2008). Para obtenção do comprimento de onda onde ocorre a máxima absorção da CIP(HCl), realizou-se varreduras espectrométricas em Uv-vis da SCC nos diferentes pHs estudados (3,0; 5,5; 8,0), visando identificar a influência

deste parâmetro. Feita a varredura verificou-se que o pico de máxima absorção, para os pHs 3,0 e 5,5 não variou, mantendo-se a 275,5 nm. CAZEDEY & SALGADO (2013), trabalhando com cloridrato de ciprofloxacina solubilizada em água (pH \approx 6,0), encontraram comprimento de onda de máxima absorção de 275 nm. Porém quando o pH da SCC foi mantido em 8,0, o pico de máxima absorção sofreu um deslocamento passando a ser 270 nm, conforme apresentado na Figura 4.4.

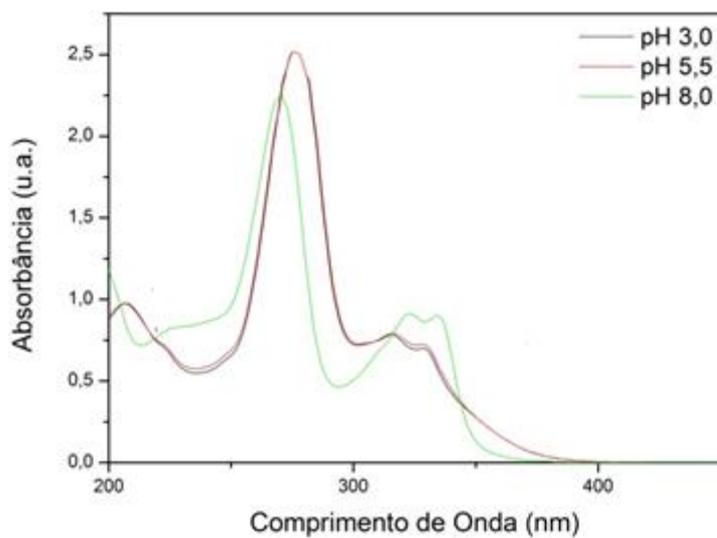


Figura 4.4 - Espectro de absorção da CIP(HCl) em diferentes pH.

De acordo com o diagrama de especiação da CIP (ver Figura 2.6), quando a solução for mantida em pH 8,0 a molécula de CIP tem sua função amina protonada, e a função ácido carboxílico desprotonado, o que faz a molécula em solução possuir carga 0, ou seja, a molécula assume sua forma anfotérica. Já nos pHs 3,0 e 5,5, a molécula em solução possui suas funções amina e ácido carboxílico protonados, predominando sua forma catiônica. O deslocamento do comprimento de onda de máxima absorção foi influenciado pelo protonamento/desprotonamento da molécula de CIP(HCl). Mediante tal resultado, percebe-se que o pH da solução tem influência sobre os valores de absorbância no comprimento de onda de máxima absorção, que está relacionado a protonação e desprotonação dos grupos cromóforos. Embora a variação do pH da SCC desloque o pico de máxima absorção, a partir de testes preliminares verificou-se que em ambos comprimentos de onda, a proporção de redução da CIP(HCl) após o tratamento é a mesma. Isso acontece devido ao fato de que a essência da molécula não é alterada (continua sendo CIP(HCl)). O que sofre alteração são somente suas ligações periféricas,

devido a estar ou não protonada, podendo ligeiramente deslocar os estados energéticos dos elétrons moleculares e dar um pequeno incremento em energia ou diminuição em comprimento de ondas destas transições eletrônicas moleculares. Porém como a redução é calculada de forma relativa, deve-se sempre comparar com o pico principal, embora tenha um pequeno deslocamento por efeito do pH. Desta forma, o deslocamento nos picos de máxima absorção não influenciou no resultado final do trabalho, que é a identificação da máxima redução da CIP(HCl).

4.2.2 Variação do pH das soluções de CIP(HCl) tratadas por EC

Como o pH mostrou influência na posição do pico de máxima absorbância da CIP(HCl), as curvas de calibração foram construídas a partir de soluções com pHs previamente estabelecidos. Esses valores de pH foram definidos a partir de análises prévias dos valores finais de pH da solução, após o tratamento de EC. Percebeu-se que as soluções com pH inicial baixo, ao final do processo de eletrocoagulação, tiveram seu pH aumentado e desta forma percebeu-se que haveria a necessidade de construir uma curva de calibração que se adequassem aos valores finais de pH obtidos após cada tratamento, para garantir sempre estar considerando o pico de máxima absorbância como parâmetro de comparação na obtenção da redução da concentração da CIP(HCl).

A fim de identificar o comportamento da solução de CIP(HCl), em diferentes valores de pH inicial, fez-se um controle do seu pH final durante após o processo de EC. Foram preparadas soluções em triplicata com pH inicial 3,0 (A), 5,5 (B), 8,0 (C) e 9,0 (D), os quais foram mantidos em tratamento por 120 minutos (tempo máximo de EC estipulado no PEC). Verificou-se que o pH inicial aumentou durante a reação em todas as soluções exceto para o pH inicial 9,0, onde manteve-se constante, como apresentado na Figura 4.5.

Segundo CRESPILO *et al.*(2004), toda solução de característica ácida, sofrerá aumento no valor de seu pH. Esse fato é decorrente de durante o processo de EC ocorrer à geração contínua e acumulação de íons OH^- na solução aquosa devido a redução do cátodo. O pH da solução é um fator bastante significativo na solubilidade dos eletrodos, o que influencia na formação de espécies coagulantes na solução (EL NAAS *et al.*, 2009). CHEN *et al.* (2000), notaram que pHs entre 6,87-9,1 tiveram seu valor aumentado para pH entre 7,47-8,95. Porém quando o pH inicial da solução estiver acima de 9,00, o pH da solução após tratamento diminui ou se mantém estável. A estabilização do pH ocorrida

quando o pH inicial é alto, pode ser explicada devido à capacidade tamponante das espécies de Al presente na solução (CAN & BAYRAMOGLU, 2010).

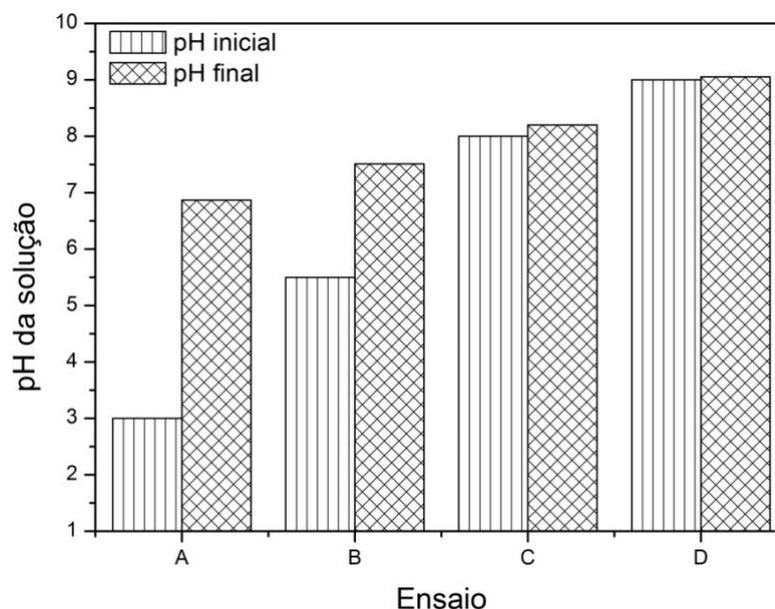


Figura 4.5 - Análise da variação do pH da solução CIP(HCl) pelo tratamento de EC.

Portanto, a curva de calibração para quantificação da CIP(HCl) nas análises espectrofotométricas e cromatográficas de Uv-vis e CLAE, respectivamente, foi construída após a realização dos experimentos do planejamento experimental, onde se pode identificar os valores de pH final das amostras, calculando-se assim a média obtida dos valores dos pHs. Desta forma, prepararam-se duas soluções com pHs diferentes, a partir da SCC, pois para as soluções com pH inicial 3,0 e 5,5 a média dos pHs finais foi 6,25, já para a solução com pH inicial 8,0 a média dos pHs finais foi 8,20. A partir destas soluções realizou-se uma varredura espectrofotométrica para identificar o comprimento de onda de máxima absorção das mesmas, para posteriormente, enfim, realizar a construção das curvas de calibração. Para ambas, o comprimento de onda de máxima absorção foi obtido em 270 nm e o coeficiente angular da reta obtida pela curva de calibração foi o mesmo, indicando que ambas podem ser utilizadas para identificação da concentração de CIP(HCl). Objetivando abranger uma maior faixa de pH final das soluções tratadas a SCC com pH ajustado para 8,20 foi selecionada para a construção das curvas de calibração.

4.2.3 Curvas de calibração espectrométricas e cromatográficas

Para construção das curvas de calibração da EAM UV-vis da CIP(HCl), foram feitas diluições da SCC com pH ajustado para 8,20, variando entre 0,15 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹. Cada diluição foi lida no comprimento de onda previamente identificado de 270 nm, de modo a identificar suas absorvâncias e construir assim a curva de calibração. Para determinar as concentrações de CIP(HCl) na solução tratada foi determinado o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) na curva de calibração da SCC com pH 8,20, a partir da absorvância do fármaco no comprimento de onda de 270 nm. O resultado obtido do ajuste linear dos dados para a curva construída foi altamente satisfatório ($R^2 = 0,9999$), tendo sido assim, aceito seu coeficiente angular (Figura 4.6).

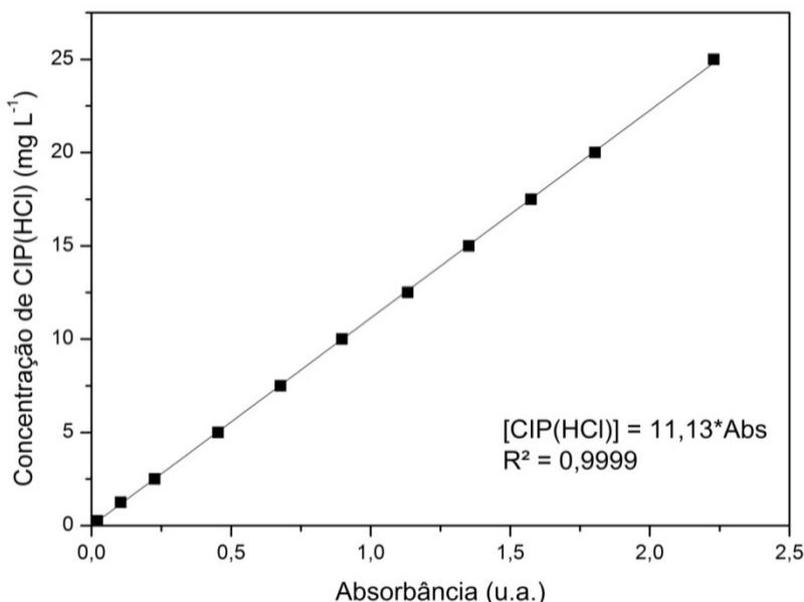


Figura 4.6 - Curva de Calibração para EAM UV-vis da solução CIP(HCl) em 270 nm.

Do mesmo modo como se procedeu nas análises de concentração da CIP(HCl) pela técnica EAM UV-vis, foi feita a determinação do coeficiente de absorvidade molar, em pH 8,2, considerando a área integrada no pico de 270 nm pelo detector UV-vis no equipamento CLAE, utilizando para tanto, as mesmas soluções do procedimento anterior pela técnica EAM UV-vis. O resultado obtido do ajuste linear dos dados, obtidos em triplicata, para a curva construída a partir do pH 8,20 foi satisfatório ($R^2 = 0,9994$), tendo sido assim, aceito seu coeficiente angular (Figura 4.7).

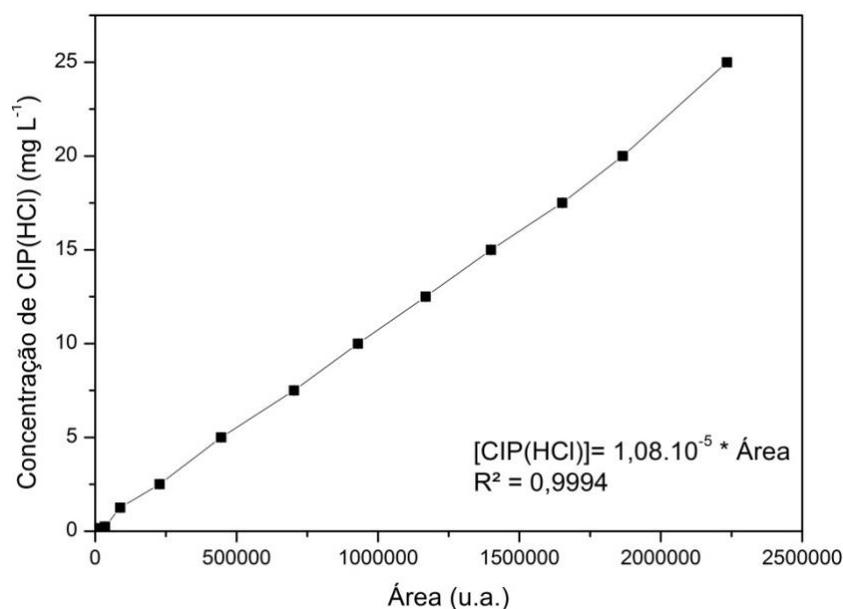


Figura 4.7 - Curva de Calibração para CLAE da solução CIP(HCl) em 270 nm.

4.3 Variáveis de resposta no Planejamento Experimental Completo

A partir das respostas obtidas por meio do planejamento experimental completo 3^3 frente ao processo de eletrocoagulação, pode-se evidenciar as reduções nas concentrações de CIP(HCl), obtidas por CLAE, bem como nas concentrações de COT. As análises foram feitas em triplicata e as médias dos resultados e as interações entre os níveis das variáveis são apresentados na Tabela 4.2. O rendimento de remoção da CIP(HCl) variou aproximadamente entre 78% e 99%, enquanto o rendimento da remoção do COT variou aproximadamente entre 20% e 76%.

Tabela 4.2 – Valores médios e desvios padrões (n=3) das variáveis de resposta redução da CIP(HCl) (método CLAE) e redução do COT (método TOC), para os 27 experimentos conforme o PEC proposto

q_1	q_2	q_3	% Redução CIP(HCl) \pm DP	% Redução COT \pm DP
8	3	120	92,89 \pm 1,44	55,35 \pm 0,86
8	3	75	94,89 \pm 1,46	51,41 \pm 0,80
8	3	30	86,24 \pm 2,91	31,22 \pm 0,48
8	2	120	98,28 \pm 0,98	73,15 \pm 1,14
8	2	75	99,15 \pm 0,21	75,30 \pm 1,17
8	2	30	91,85 \pm 1,66	59,23 \pm 0,92
8	1	120	98,29 \pm 1,38	74,07 \pm 1,15
8	1	75	99,27 \pm 0,70	76,29 \pm 1,19
8	1	30	95,93 \pm 0,71	58,00 \pm 0,90
5,5	3	120	89,61 \pm 1,82	52,95 \pm 0,82
5,5	3	75	87,81 \pm 2,05	47,72 \pm 0,74
5,5	3	30	78,95 \pm 1,57	20,94 \pm 0,33
5,5	2	120	88,88 \pm 1,54	45,81 \pm 0,71
5,5	2	75	87,92 \pm 1,05	46,37 \pm 0,72
5,5	2	30	80,71 \pm 0,98	33,37 \pm 0,52
5,5	1	120	91,07 \pm 0,07	52,34 \pm 0,81
5,5	1	75	91,19 \pm 1,94	53,69 \pm 0,83
5,5	1	30	87,38 \pm 1,44	42,79 \pm 0,66
3	3	120	84,65 \pm 1,90	50,74 \pm 0,79
3	3	75	86,37 \pm 1,66	49,87 \pm 0,77
3	3	30	79,71 \pm 1,43	39,84 \pm 0,62
3	2	120	94,18 \pm 1,06	54,99 \pm 0,85
3	2	75	95,32 \pm 1,18	55,91 \pm 0,87
3	2	30	89,88 \pm 1,05	45,07 \pm 0,70
3	1	120	96,16 \pm 1,54	64,59 \pm 1,00
3	1	75	97,14 \pm 1,76	67,92 \pm 1,06
3	1	30	93,81 \pm 0,37	40,76 \pm 0,63

q_1 : pH inicial; q_2 : intensidade de corrente; q_3 : tempo de eletrólise; DP: Desvio Padrão

4.3.1 Análises Estatísticas para redução da CIP(HCl) e COT

A partir dos dados de redução na concentração de CIP(HCl), obtidos pelas análises de CLAE, e dos dados de redução na concentração de COT, obtidos pelas análises de TOC, pode-se desenvolver os gráficos de médias marginais apresentados na Figura 4.8 e

Figura 4.9, respectivamente. Em ambos os gráficos verifica-se a ocorrência de interações entre os fatores pH inicial, intensidade de corrente e tempo de eletrólise, uma vez que as linhas de resposta não se dispõem paralelamente. Além disso, em ambos verifica-se que as maiores remoções da CIP(HCl) e do COT ocorrem no maior nível de pH inicial, menores níveis de intensidade de corrente e em nível médio de tempo de eletrólise (8,0, 1-2 A e 75 min., respectivamente).

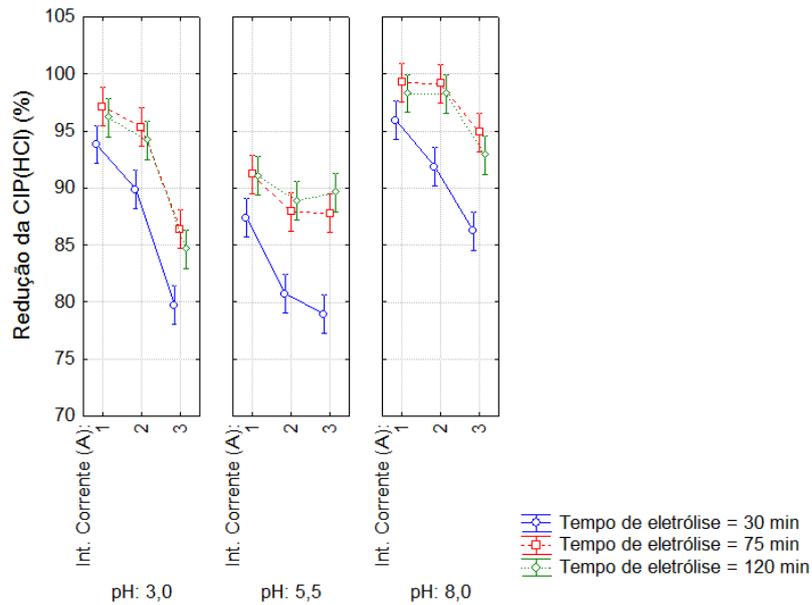


Figura 4.8 - Gráfico das médias marginais para redução da CIP(HCl).

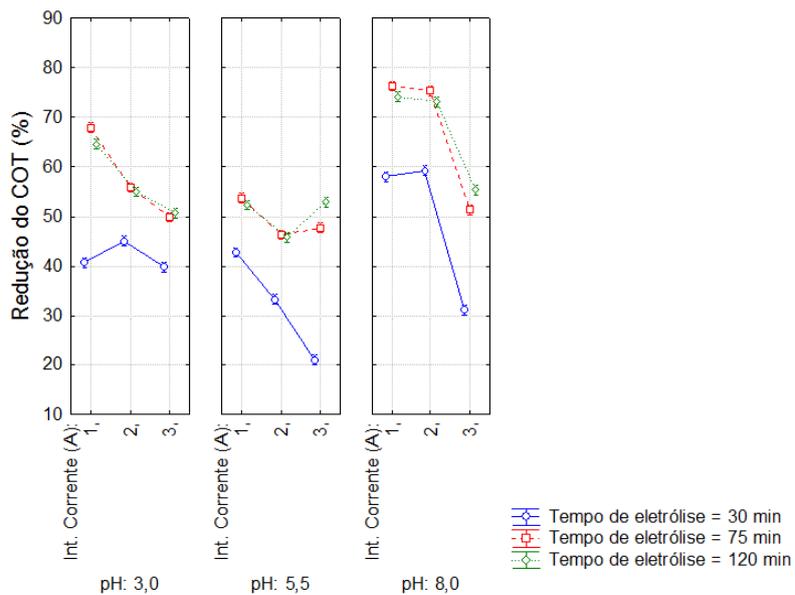


Figura 4.9 - Gráfico das médias marginais para redução do COT.

A análise estatística das variáveis de resposta (redução de poluente) fornece o grau de significância (representatividade estatística) ou de importância (peso na equação) de cada coeficiente proposto no modelo de ajuste da eficiência do processo de EC na remoção da CIP(HCl) e do COT. Os Gráficos de Pareto, apresentados na Figura 4.10 e Figura 4.11, apresentam a influência significativa dos fatores e suas interações para a redução da concentração de CIP(HCl) e COT, respectivamente, considerando apenas os efeitos estatisticamente significativos (p -valor <0.05).

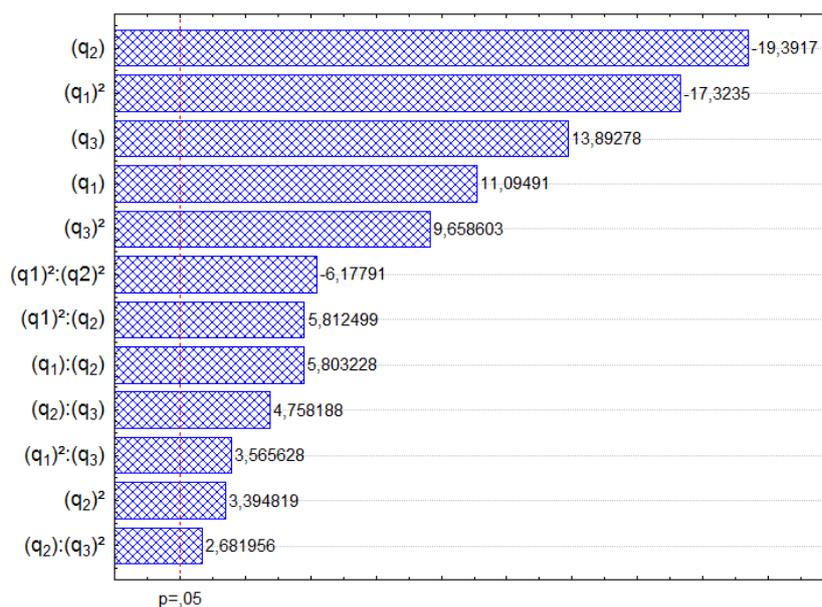


Figura 4.10 - Gráfico de Pareto para redução da CIP(HCl).

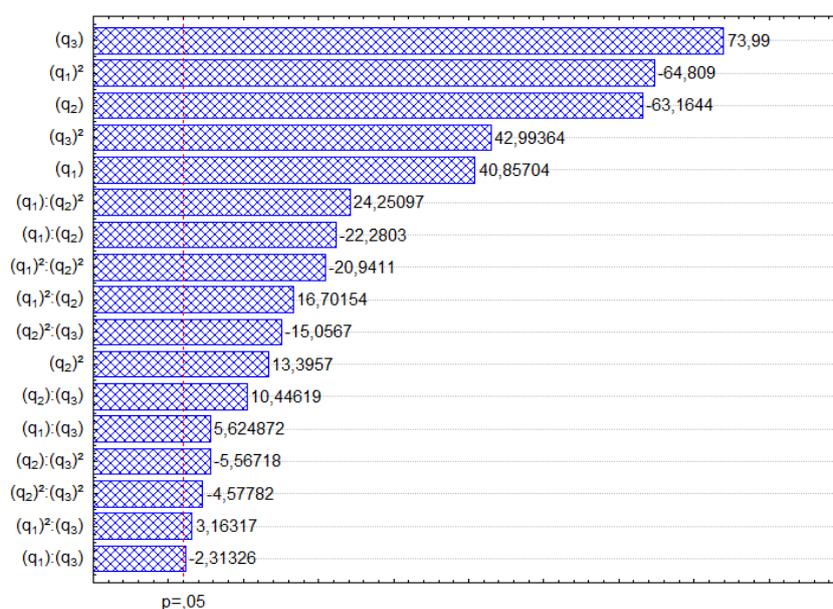


Figura 4.11 - Gráfico de Pareto para redução do COT.

Para a redução da CIP(HCl), verifica-se que as maiores influencias sobre o processo advém dos termos linear da intensidade de corrente e quadrático do pH inicial. Para a redução do COT, verifica-se que as maiores influencias no processo são provenientes dos termos linear do tempo de eletrólise e intensidade de corrente, além do termo quadrático do pH inicial.

Os resultados obtidos com a análise de variância ANOVA para o percentual de redução da CIP(HCl), estão dispostos na Tabela 4.3. Esta análise apresenta que a soma dos termos linear e quadrático do fator pH inicial (q_1) apresentou o maior efeito sobre a reação de eletrocoagulação, seguido pela soma dos termos lineares e quadráticos da intensidade de corrente (q_2) e tempo de eletrólise (q_3), uma vez que obtiveram os maiores valores de variância. No entanto, o menor efeito sobre o processo foi atribuído a interações entre pH inicial da solução e tempo de eletrólise ($q_1:q_3$), seguido da interação entre intensidade de corrente e tempo de eletrólise ($q_2:q_3$). Já os resultados obtidos com a análise de variância ANOVA para o percentual de redução do COT estão apresentados na Tabela 4.4. Nesta análise o termo linear do fator tempo de eletrólise (q_3) apresentou o maior efeito sobre a reação de eletrocoagulação frente a redução do COT, seguido pelos termos lineares do pH inicial (q_1) e intensidade de corrente (q_2), uma vez que apresentaram os maiores valores de variância. No entanto, o menor efeito sobre o processo foi atribuído às interações entre pH inicial e tempo de eletrólise ($q_1:q_3$), seguido da interação entre intensidade de corrente e tempo de eletrólise ($q_2:q_3$).

Tabela 4.3 - Valores obtidos no teste da ANOVA para validação do modelo de redução da CIP(HCl)

Fator	GL	SQ	QM	F	p-valor
q1	2	896,74	448,37	211,60	0,000
q2	2	821,22	410,61	193,78	0,000
q3	2	606,65	303,32	143,14	0,000
q1:q2	3	223,82	74,60	35,21	0,000
q1:q3	1	26,94	26,94	12,71	0,000
q2:q3	2	63,21	31,60	14,91	0,000
Regressão	12	2638,60	--	--	--
Falta de Ajuste	14	28,92	2,06	0,97	0,49
Erro Puro	54	114,42	2,12		
Residuo	68	143,34	2,10		
Total	80	2781,95	34,77	16,49	

GL - Graus de Liberdade; SM - Soma Quadrática; QM - Quadrados Médios

Tabela 4.4 - Valores obtidos no teste da ANOVA para validação do modelo de redução do COT

Fator	GL	SQ	QM	F	p-valor
q ₁	2	4170,12	2085,06	2934,75	0,000
q ₂	2	2962,09	1481,04	2084,59	0,000
q ₃	2	5202,77	2601,38	3661,48	0,000
q ₁ :q ₂	4	1280,26	320,06	450,49	0,000
q ₂ :q ₃	4	275,50	68,87	96,94	0,000
q ₁ :q ₃	3	33,38	11,13	15,66	0,000
Regressão	17	13924,16			
q ₁ :q ₂ :q ₃	7	605,37	86,48	121,72	0,000
Falta de ajuste	2	1,66	0,83	1,16	0,318
Erro puro	54	38,36	0,71		
Resíduo	63	645,40	10,24		
Total	80	14569,56	182,12	17,77	

GL- Graus de Liberdade; SQ- Soma dos Quadrados; QM- Quadrados Médios

Ambas as análises apresentaram um nível de significância de 99,99%, quando o mesmo foi calculado na proporção do erro da média quadrática devido à regressão e aos resíduos sendo $< 0,01$, ou seja, o $F_{\text{calculado}}$ deve ser maior que o $F_{\text{estatístico}}$, levando em consideração os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Como para a análise da redução da CIP(HCl) o valor do $F_{\text{calculado}}$ (16,49) apresentou-se maior do que o valor do $F_{\text{estatístico}}$ (1,89), o modelo quadrático proposto foi validado. Igualmente, para a análise da redução do COT, o valor do $F_{\text{calculado}}$ (17,77) apresentou-se maior do que o valor do $F_{\text{estatístico}}$ (1,78), validando o modelo quadrático proposto.

Com os dados obtidos pela ANOVA pode-se fazer uma avaliação dos efeitos estimados para os fatores. Dessa forma, o percentual de contribuição do efeito de cada grupo de fatores linear, quadrático e interações das variáveis investigadas (q₁ - pH inicial, q₂ - intensidade de corrente e q₃ - tempo de eletrólise) foi calculado de acordo com a Equação (3.2) (YETILMEZSOY *et al.*, 2009; DOPAR *et al.*, 2011).

A partir destas estimativas, pode-se verificar que para a redução da CIP(HCl), 88,1% do processo de EC é influenciado pelos efeitos principais dos fatores de acordo com a soma dos termos linear e quadrático. Destes, verificou-se que a maior influência é proveniente do pH inicial (34%), seguido da intensidade de corrente (31,1%) e tempo de eletrólise (23%). Já as interações entre as variáveis influenciaram 11,9% no processo.

Dentre estas a maior influência é atribuída às interações entre pH inicial e intensidade de corrente (8,5%), seguido da interação entre intensidade de corrente e tempo de eletrólise (2,4%) e com menor influência a interação entre pH inicial e tempo de eletrólise (1,0%). Da mesma forma, pode-se verificar que para a redução do COT, 84,9% do processo de EC é influenciado pelos efeitos principais dos fatores de acordo com a soma dos termos linear e quadrático. Destes, verificou-se que a maior influência é proveniente do tempo de eletrólise (35,8%), seguido do pH inicial (28,7%) e intensidade de corrente (20,4%). No entanto, as interações entre as variáveis influenciaram 15,1% no processo de EC e, dentre estas, a maior influência é atribuída às interações entre pH inicial e intensidade de corrente (8,8%), seguido da interação ternária (4,2%). As menores influências foram atribuídas as interações entre pH inicial e intensidade de corrente (1,9%). A interação entre pH inicial e tempo de eletrólise apresentaram influencia insignificante (0,2%).

A boa reprodutividade dos dados experimentais obtidos para ambos os parâmetros de resposta, foi confirmada com o bom ajuste dos dados experimentais para a redução da CIP(HCl) ($R^2 = 0,948$; $R_{adj} = 0,940$), assim como para a redução do COT ($R^2 = 0,955$; $R_{adj} = 0,944$). Pode-se verificar que os modelos de segunda ordem propostos descreve o comportamento das variáveis estudadas, como mostrado na Figura 4.12(a), para redução da CIP(HCl), e na Figura 4.13(a) para a redução do COT, onde confrantam-se os valores preditos pelo modelo e aqueles obtidos experimentalmente. Nestas figuras verifica-se o bom ajuste dos dados experimentais, dentro da esperada variabilidade inerente do processo experimental, visto que os pontos se encontram próximos á linha reta.

Os gráficos da probabilidade normal, como mostrados na Figura 4.12(b), para redução da CIP(HCl), e na Figura 4.13(b), para redução do COT, trazem consigo informações que permitem afirmar que os resíduos são independentes, ou seja, os resultados não foram tendenciosos, além de que, obedecem á distribuição normal.

Nas Figuras 4.12(c) e 4.13(c), apresentam-se o comportamento dos resíduos relativos as seus correspondentes valores preditos pelo modelo. Essas análises demonstraram que um modelo quadrático capaz de considerar as interações de segunda ordem entre três fatores é suficiente para correlacionar adequadamente as variáveis independentes (pH inicial, intensidade de corrente e tempo de eletrólise) com a variável resposta (% redução de CIP(HCl) e COT). Com base nas análises dos resíduos pode-se afirmar que o modelo proposto, em ambos os casos, descreve de maneira satisfatória o comportamento do processo dentro da faixa investigada dos parâmetros operacionais do reator de EC, uma

vez que, os resíduos mostraram-se dispostos aleatoriamente. Dessa forma, verifica-se que os resíduos seguem uma distribuição normal, são independentes e que o pressuposto de homocedasticidade foi atingido.

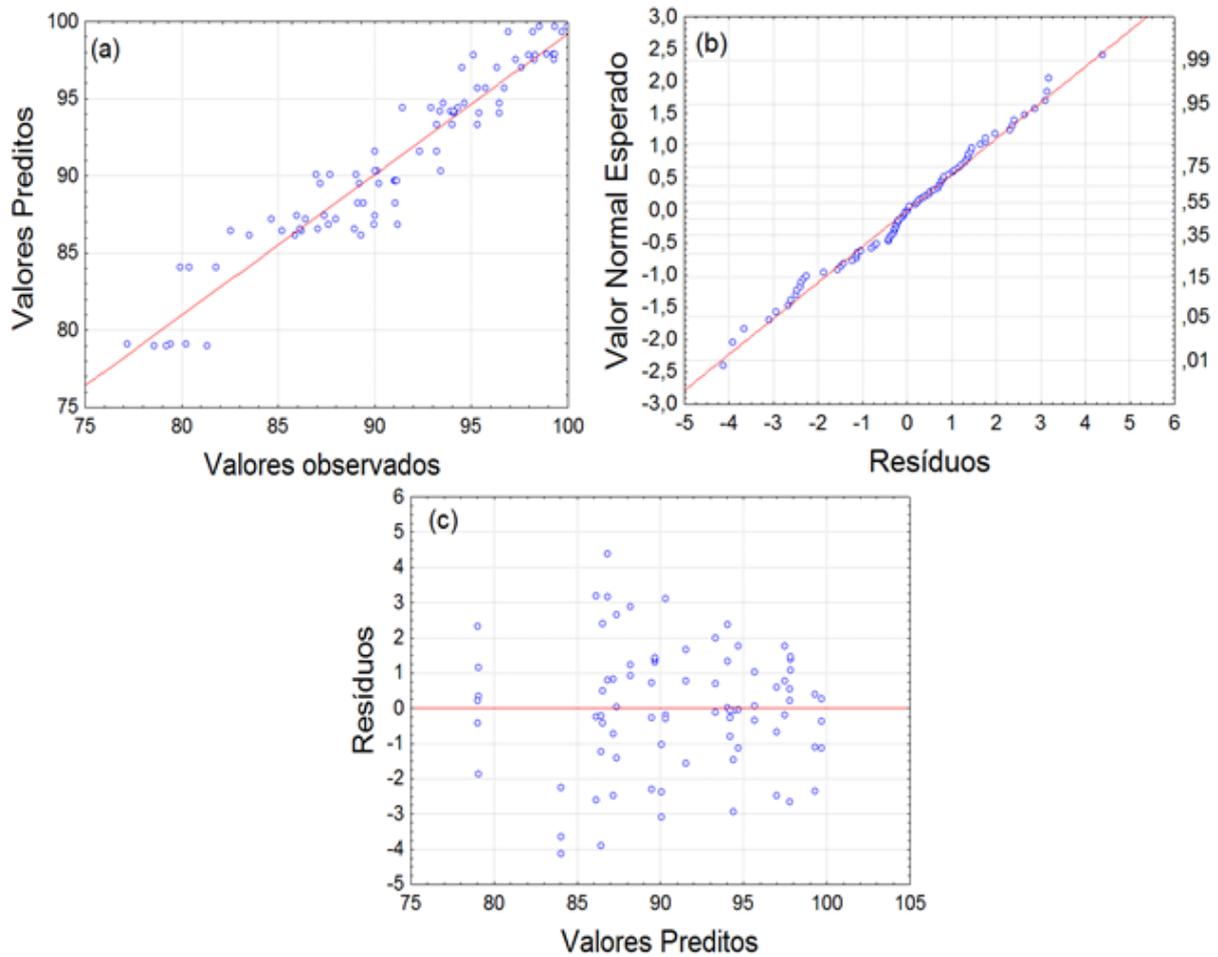


Figura 4.12 – Resposta da redução da CIP(HCl), gráficos (a) Valores Preditos versus Valores Observados; (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (c) Resíduos versus Valores Preditos.

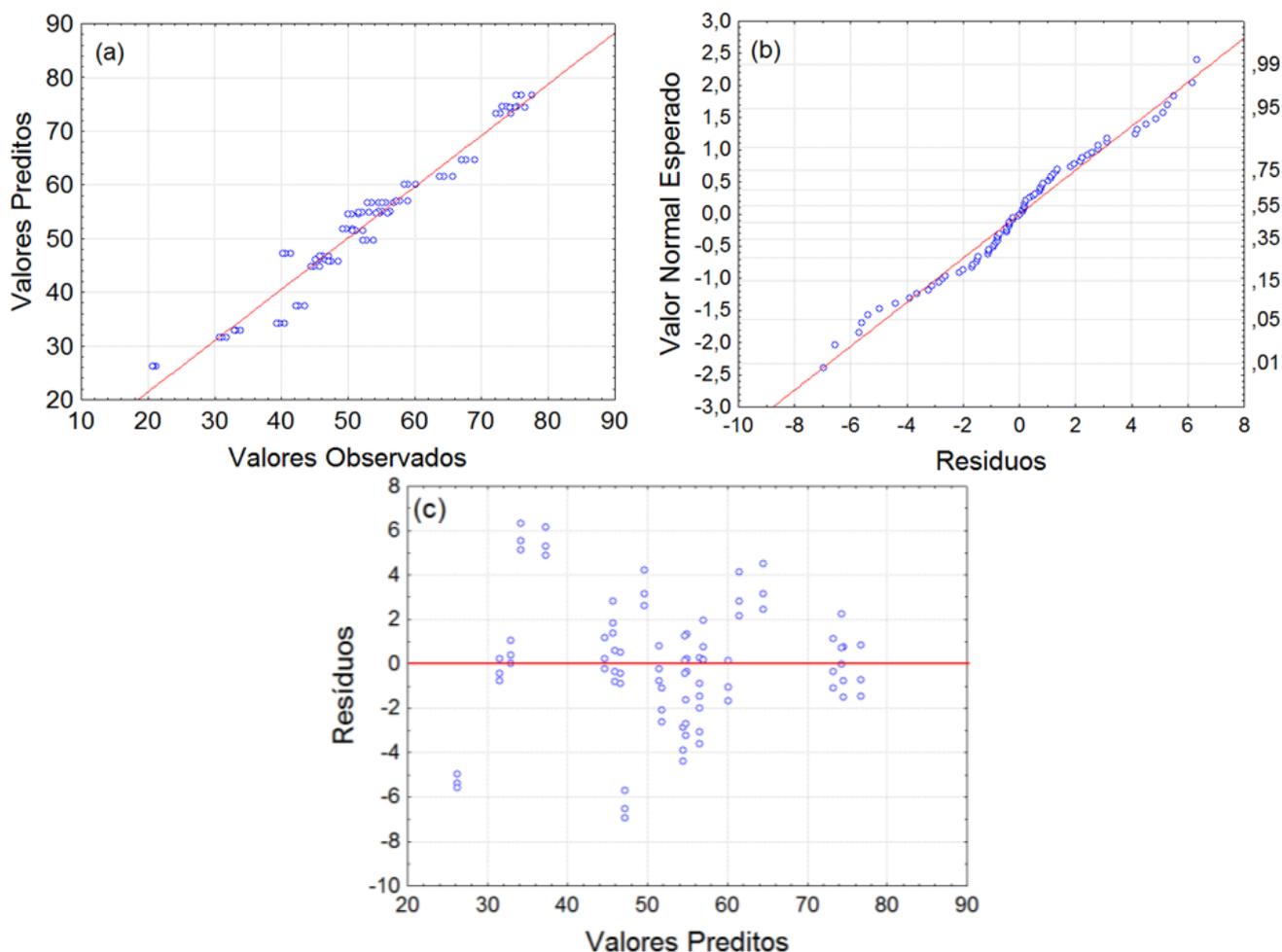


Figura 4.13 – Resposta da redução do COT, gráficos (a) Valores Preditos versus Valores Observados; (b) Distribuição de probabilidade normal dos resíduos; (c) Resíduos versus Valores Preditos.

As superfícies de resposta, em 3-D, da redução da CIP(HCl) e do COT são apresentadas na Figura 4.14 e na Figura 4.15, respectivamente.

Nota-se nas Figuras 4.14(a) e 4.15(a) que, fixando-se o tempo de eletrólise em 75 min., a máxima porcentagem de redução da CIP(HCl) e COT ocorreu na região compreendida entre 1,0 e 2,0 A, indicando que um baixo valor de intensidade de corrente é suficiente para atingir boas respostas de redução do poluente. Quanto ao pH da solução, para o parâmetro CIP(HCl), o máximo de redução foi alcançado nos extremos dos valores de pH inicial da solução (3,0 e 8,0). Já para o parâmetro COT, a máxima redução foi alcançado somente em pH 8,0. Embora o pH ácido tenha apresentado bons resultados, quando a solução fora mantida nesta condição, notou-se uma geração maior de lodo residual, decorrente de uma maior formação de hidro-complexos catiônicos ($Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_2^{4+}$ e $Al(OH)^{4-}$) gelatinosos, que são responsáveis pela remoção dos poluentes por absorção produzindo uma neutralização de cargas e posterior precipitação (MOLLAH,

2001). Visando um tratamento com menor geração de lodo residual, adotou-se o pH alcalino para identificação das melhores condições do reator de EC.

Por questões de baixo consumo energético do reator EC, procurou-se operar o sistema em baixa intensidade de corrente. Desta forma, fixou-se a intensidade de corrente em 1,0 A, como mostram as Figuras 4.14(b) e 4.15(b). Em ambas percebe-se que as maiores reduções, tanto de CIP(HCl) como de COT, se deram em pH 8,0 e tempo de eletrólise superior a 60 min., confirmando os resultados anteriores.

Assim, fixando-se o pH inicial em 8,0, como apresentado na Figura 4.14(c), confirma-se que as maiores reduções de CIP(HCl) se dão em elevados tempos de eletrólise e em intensidades de corrente entre 1 e 2 A. Porém, as maiores reduções do COT ocorrem entre intensidades de corrente 1 e 2 A e em uma ampla faixa de tempo de eletrólise, desde que, superiores a aproximadamente 60 min, como mostra a Figura 4.15(c). Esta resposta frente ao tempo de eletrólise, para o parâmetro COT, possivelmente está relacionado ao fato de que, com o aumento do tempo de eletrólise enquanto ocorre a degradação da CIP(HCl) há também a simultânea formação de outras moléculas orgânicas menores, cujo resultado se manifesta na quantidade de carbono orgânico total, ou seja, a Figura 4.15(c) traz consigo a informação vinda da degradação de qualquer molécula orgânica, seja a CIP(HCl) e/ou aquelas vindas como subproduto da degradação.

Para o desenvolvimento da equação do modelo de redução da CIP(HCl) (Equação 4.1) e redução do COT (Equação 4.2) somente os coeficientes de regressão estatisticamente significativos (p -valor < 0,05) foram considerados.

$$R_{CIP(HCl)} = 136,86 - 19,306 q_1 + 1,77q_1^2 - 14,424 q_2 - 1,752 q_2^2 + 4,862 q_1 \cdot q_2 \quad (4.1)$$
$$- 0,460 q_1^2 \cdot q_2 + 0,109 q_2 \cdot q_3 - 6 \times 10^{-4} q_2 \cdot q_3^2$$

$$R_{COT} = -15,44 + 8,53 q_1 - 1,17 q_1^2 + 129,86 q_2 - 36,69 q_2^2 + 1,56 q_3 - 8,5 \times 10^{-3} q_3^2$$
$$- 46,79 q_1 \cdot q_2 + 13,17 q_1 \cdot q_2^2 + 4,99 q_1^2 \cdot q_2 - 1,41 q_1^2 \cdot q_2^2 + 3,7 \times 10^{-2} q_1 \cdot q_3 \quad (4.2)$$
$$- 0,96 q_2 \cdot q_3 + 4,5 \times 10^{-3} q_2 \cdot q_3^2 + 0,22 q_2^2 \cdot q_3 + 1,0 \times 10^{-3} q_2^2 \cdot q_3^2$$

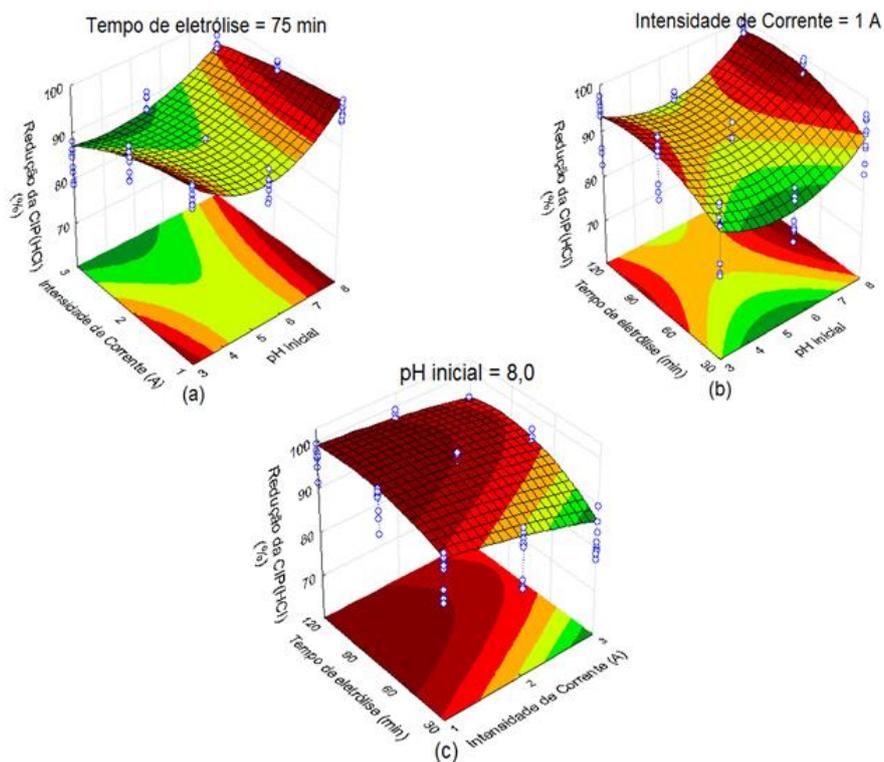


Figura 4.14 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a redução de CIP(HCl): (a) tempo de eletrólise fixo em 75 min.; (b) intensidade de corrente fixa em 1,0 A; (c) pH inicial fixo em 8,0.

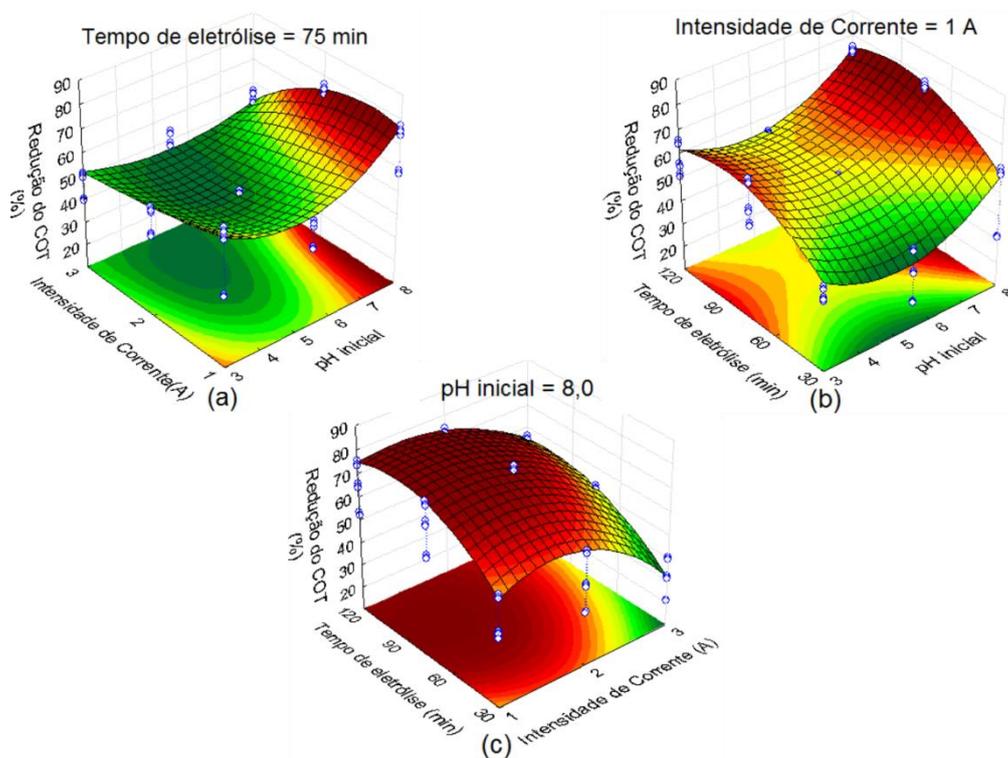


Figura 4.15 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a redução do COT: (a) tempo de eletrólise fixo em 75 min.; (b) intensidade de corrente fixa em 1,0 A; (c) pH inicial fixo em 8,0.

4.4 Efeitos das variáveis do processo

Com base nos dados obtidos no planejamento experimental 3³, os melhores valores de resultados obtidos de cada parâmetro, tendo como resposta a redução da CIP(HCl) e do COT, foram fixados a fim de avaliar a influência de cada parâmetro operacional em particular. Conforme verificado no PEC, a melhor redução da CIP(HCl) e COT foram obtidas em valores aproximados de: pH inicial 8,0; intensidade de corrente 1,0 A; e tempo de eletrólise 75 minutos.

4.4.1 Efeito do pH inicial da solução

O pH inicial da solução é um dos fatores mais importantes que afetam o desempenho do processo eletroquímico, principalmente a eficiência da eletrocoagulação (GUERRA *et al.*, 2010). Para avaliar a influência do pH inicial da solução, fixou-se a intensidade de corrente em 1,0 A e o tempo de eletrólise em 75 minutos, variando o pH inicial da solução de 1,0 a 10,0. Como apresentado na Figura 4.16(a), os melhores resultados frente a redução da CIP(HCl), obtida por CLAE, e do COT foram em pH 9,0, onde alcançou-se redução de 98% e 83% de CIP(HCl) e COT, respectivamente.

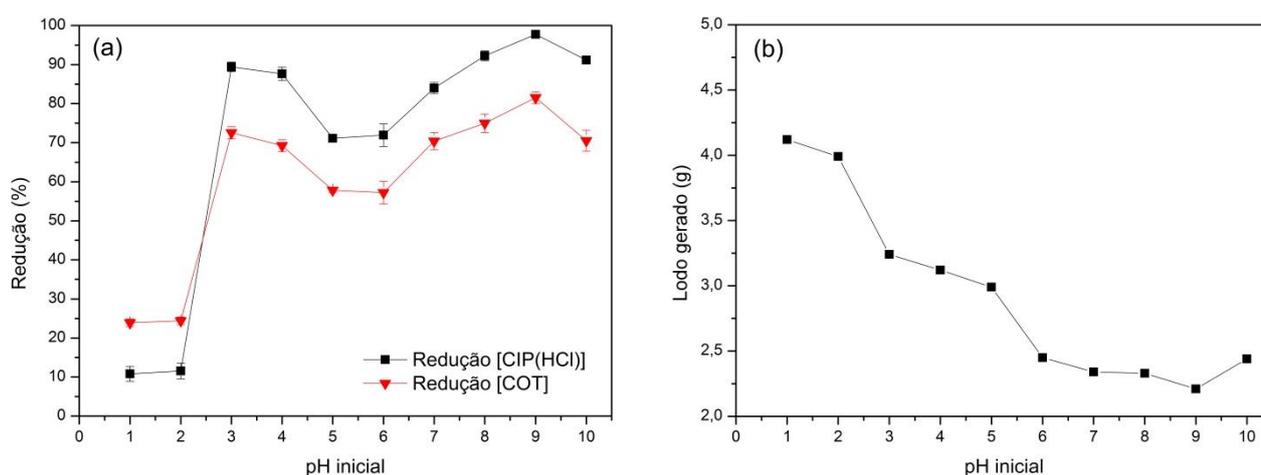


Figura 4.16 - Influência do pH inicial da solução mantendo fixo a intensidade de corrente (1,0 A) e tempo de eletrólise (75 min) em: (a) redução da CIP(HCl) e COT; (b) Geração de lodo residual.

De acordo com os dados expressos na Figura 4.16(a), percebeu-se que o pH da solução de CIP(HCl) tem forte influência no processo de eletrocoagulação. Nota-se que

quando o pH é mantido em 3,0 há um aumento na eficácia de redução da CIP(HCl) se comparados aos pHs inferiores. Embora seja incomum o processo de EC apresentar bons resultados no tratamento de soluções com pH ácido, esse fato pode ocorrer devido aos íons de alumínio presentes na solução. Durante a reação de EC ocorrem reações anódicas e catódicas, de maneira que em pHs baixos a dissolução eletrolítica no anodo de alumínio produz as espécies catiônicas monoméricas tais como Al^{3+} e $Al(OH)_2^+$, os quais em valores apropriados de pH são transformados inicialmente em $Al(OH)_3$ e polimerizados para $Aln(OH)^{3n}$. Simultaneamente à reação anódica, ocorre uma reação catódica, a qual é dependente do pH da solução.

Visando melhor entendimento quanto a influência do pH ácido no processo de eletrocoagulação, dois mecanismos de interação têm sido considerados recentemente, são eles: a precipitação e a adsorção. Quando em baixos pHs a coagulação desenvolvida na EC é tida como precipitação, enquanto em uma escala mais elevada de pH (> 6,5) é tida como adsorção (CAN *et al.*, 2003; KOBAYASHI *et al.*, 2003). De acordo com o diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio (ver Figura 2.9), quando a solução se encontra em valores de pH elevados (>9,0), o $Al(OH)_4^-$ estará presente no sistema. Em pHs próximos à neutralidade há grande quantidade de $Al(OH)_3$ que possuem grandes áreas superficiais promovendo uma rápida adsorção de compostos orgânicos solúveis e a captura de partículas coloidais. Portanto, dependendo do pH do meio aquoso, o Al pode se transformar em hidro-complexos catiônicos ($Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$) gelatinosos que são capazes de remover poluentes por adsorção produzindo uma neutralização de cargas e posterior precipitação (MOLLAH *et al.*, 2001).

Desta forma, a SCC em pH 3,0 apresentou bons resultados quanto à redução de CIP(HCl) pelo processo de EC, uma vez que teve seu tratamento baseado no arraste dos poluentes pelos hidro-complexos catiônicos de alumínio gerados. Porém, embora tenha apresentado resultados satisfatórios, notou-se uma grande geração de lodo residual se comparado aos tratamentos com valores superiores de pH, como apresentado na Figura 4.16(b), resultante da rede de precipitados gerados no processo, o qual possivelmente esteja carregado de alumínio residual e, desta forma, não viabiliza-se o tratamento, uma vez que busca-se por uma tecnologia alternativa que não gere grandes quantidades de resíduos. Em estudo para a aplicação da EC no tratamento do resíduo fármaco de dexametasona, ARSAND *et al.* (2013) encontraram que, as soluções alcalinas

apresentam menor quantidade de alumínio residual do que em pHs próximos a neutralidade.

Analisando a Figura 4.16(a) pode-se notar que quando o pH é mantido próximo ao pH natural da solução (pH = 5,5) a eficiência da EC na redução da CIP(HCl) é inferior à obtida em pH 3,0, porém quando a solução é mantida em pH neutro (pH=7,0) a redução da CIP(HCl) passa a ser maior apresentando um máximo de redução em pH 9,0. Como dito anteriormente (seção 5.2.) o espectro UV-vis da CIP(HCl) é composto por duas bandas de absorção, onde para diferentes valores de pH, há um comprimento de onda de máxima absorção. De acordo com a literatura a molécula de ciprofloxacina apresenta duas constantes de dissociação com valores próximos de $pK_{a1}=6,09$ e $pK_{a2}= 8,72$, referentes aos grupos carboxílico e amina, respectivamente (JALIL *et al.*, 2015). Desta forma, com o aumento do valor do pH, ou seja, com a diminuição da acidez do meio, há o favorecimento do deslocamento do equilíbrio no sentido da desprotonação da molécula. Sendo assim, com o aumento do pH há uma maior influência sobre o desprotonamento do radical piperazínico da ciprofloxacina. Com o desprotonamento da molécula, a mesma passa a possuir carga negativa e, com a passagem da corrente elétrica durante o processo de EC, volta ganha carga suficiente para se neutralizar e desestabilizar-se em solução, ficando susceptível a remoção.

OUAISSA *et al.* (2014) trabalhando com a degradação do antibiótico tetraciclina por eletrocoagulação, encontrou que o melhor pH inicial da solução foi entre pH 4,0 – 10,0. O autor atribuiu o efeito do pH considerando o equilíbrio da molécula de tetraciclina, a qual possui três constantes de dissociação, sendo elas $pK_{a1}=7,68$, $pK_{a2}=3,30$ e $pK_{a3}=9,69$. Quando o pH fica abaixo de 3,3, a TC existe como um cátion devido à protonação do grupo dimetil-amônio. Em pH entre 3,3 e 7,7 a TC existe como sua forma neutra devido à perda de prótons a partir da porção fenólica dicetona. Ou seja, a eletrocoagulação mostra-se mais eficiente quando as moléculas atacadas possuem seus sítios ativos desprotonados.

ARSAND *et al.*, (2013) trabalhando com a degradação de dexametasona por eletrocoagulação, encontrou que $6,5 < \text{pH} < 8,5$ apresentam bons resultados de eficiência do processo. EMAMJOMEH & SIVAKUMAR(2006), também descobriram que a melhor zona de trabalho para a remoção de fluoreto de águas por meio do processo EC foi no intervalo de pH 6-8. WACTHER (2014), trabalhando com a degradação da ciprofloxacina por eletrocoagulação com eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo,

encontrou que o melhor pH para a degradação da CIP foi em torno de pH = 10,0. O autor atribuiu os resultados encontrados aos pKa, uma vez que em pH=10,0 a molécula encontra-se desprotonada e susceptível ao ataque dos radicais hidroxilas.

GUO et al. (2013) estudando a degradação fotoquímica da CIP utilizando UV e UVH₂O₂, encontraram remoções de 12, 1, 81, 73 e 66 % para a CIP em solução aquosa em pH 2,3, 4, 7, 9,2 e 11, respectivamente. Notou-se que o máximo de remoção foi atingido em pH 7,0. Os autores também atribuíram os resultados encontrados aos pKa da CIP, uma vez que o pH 7,0 está entre os pKa da molécula, tornando-a neutra, o que a permite absorver fótons formando um estado excitado, para logo em seguida ser facilmente degradada.

4.4.2 Efeito da Intensidade de corrente

Diante do resultado obtido anteriormente do pH ótimo, para avaliar o efeito da intensidade de corrente, fixou-se o pH da solução em 9,0 e o tempo de eletrólise em 75 minutos, variando a intensidade de corrente entre 0,5 A e 4,0 A. Os melhores resultados foram obtidos em intensidade de corrente 0,8 A, onde alcançou-se redução de 98% e 87% para CIP(HCl) e COT, respectivamente, como apresentado na Figura 4.17.

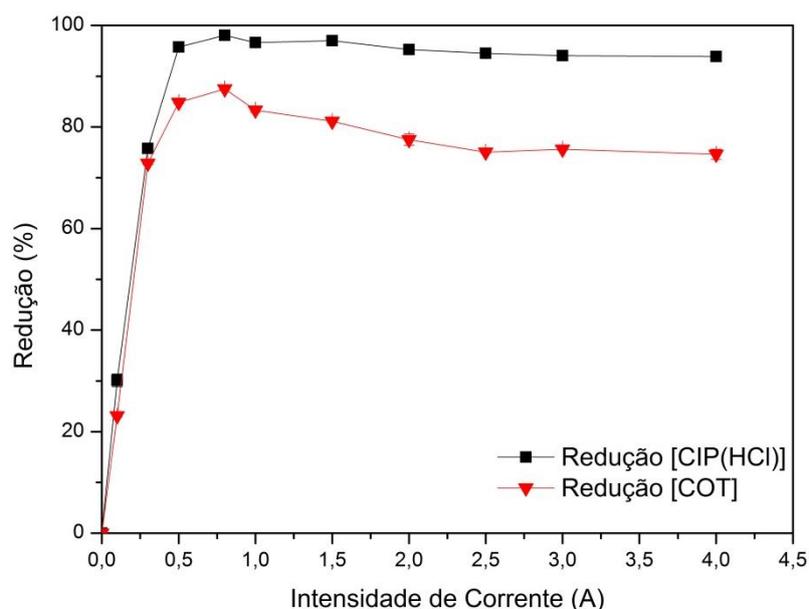


Figura 4.17- Influência da intensidade de corrente aplicada mantendo fixo o pH inicial da solução (9,0) e tempo de eletrólise (75 min).

O valor de intensidade de corrente influencia diretamente o consumo de energia no processo eletroquímico, o que o torna viável ou não. Portanto, a intensidade de corrente deve ser mantida em níveis onde haja uma máxima redução de CIP(HCl), sem um gasto energético excessivo. Desta forma, o valor de intensidade de corrente 0,8 A além de apresentar os melhores resultados frente a redução nas concentrações de CIP(HCl) e COT, auxilia na redução de custos do processo.

4.4.3 Cinética da reação

Uma análise da cinética de remoção da CIP(HCl) pelo processo EC, considerando os melhores valores tanto para o pH (9,0) como da intensidade de corrente (0,8 A), pode permitir melhor entendimento sobre o comportamento das reduções da CIP(HCl), analisadas CLAE, além da redução do COT. Na Figura 4.18(a) está graficado o comportamento cinético da degradação tanto da CIP(HCl) como do COT, na faixa de tempo de eletrólise de 5 a 200 min.

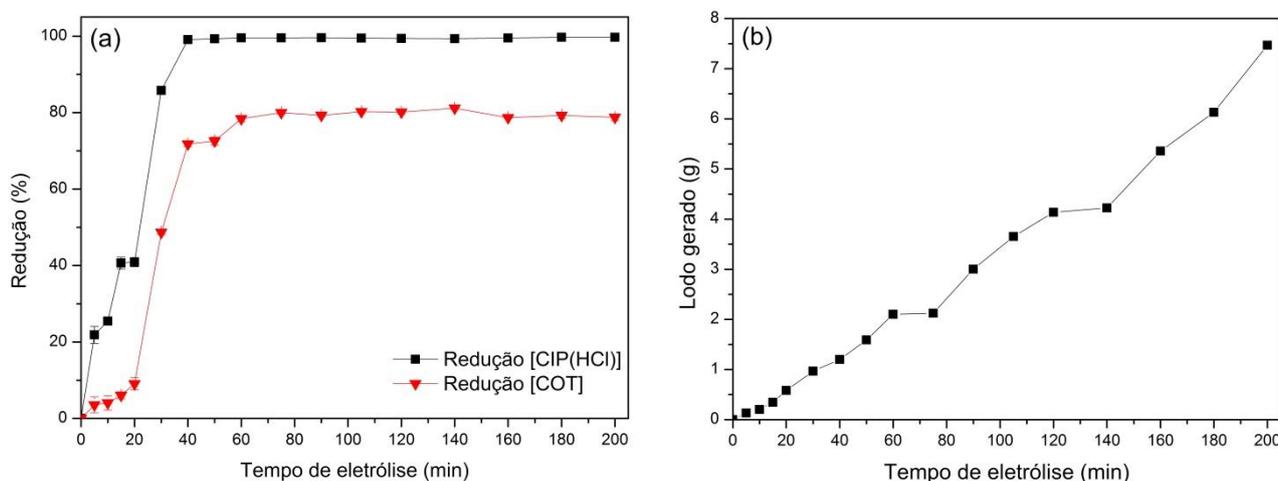


Figura 4.18 - Cinética da reação de eletrocoagulação aplicada a solução aquosa de CIP(HCl) mantendo fixo o pH inicial da solução (9,0) e intensidade de corrente (0,8 A): (a) redução da CIP(HCl) e COT; (b) Geração de lodo residual.

Observa-se na Figura 4.18(a) que em 40 min de tratamento obteve-se o platô de máxima redução da CIP(HCl) ($\approx 99\%$). Entretanto, a quantidade de COT removido pelo processo EC no mesmo tempo de eletrólise foi de 72%, porém esta redução se estabilizou com o aumento do tempo de eletrólise. Aos 60 minutos de reação, a redução de COT

atingiu seu platô de máxima redução ($\approx 80\%$). Percebe-se que, entre os máximos de redução na concentração de CIP(HCl) e COT, há uma diferença de $\approx 20\%$. Esse valor inferior na capacidade de redução no COT possivelmente está relacionado a presença de outras moléculas orgânicas menores formadas ao longo do tratamento. Desta forma, o COT não faz referência apenas da molécula de CIP(HCl) presente na solução, mas sim aos carbonos presentes sob forma de outros compostos orgânicos menores. Assim, a redução do COT é inferior, uma vez que, embora a CIP(HCl) tenha sido quase em sua totalidade reduzida, ainda há uma quantidade de carbono presente na solução possivelmente sob outras formas moleculares, que são detectadas na análise do TOC. Na Figura 4.18(b) apresenta-se a geração do lodo residual gerado ao longo do tratamento. Percebe-se que com o aumento do tempo de eletrólise, conseqüentemente aumenta a formação de lodo residual, possivelmente proveniente da maior formação de hidróxidos de alumínio.

Para melhor visualização e confirmação da redução quase total da CIP(HCl) em solução, pelo tratamento de EC, na Figura 4.19 apresentam-se os espectros da CIP(HCl) em CLAE da SCC (0 min EC) e de todos os pontos da cinética (5-200 min EC).

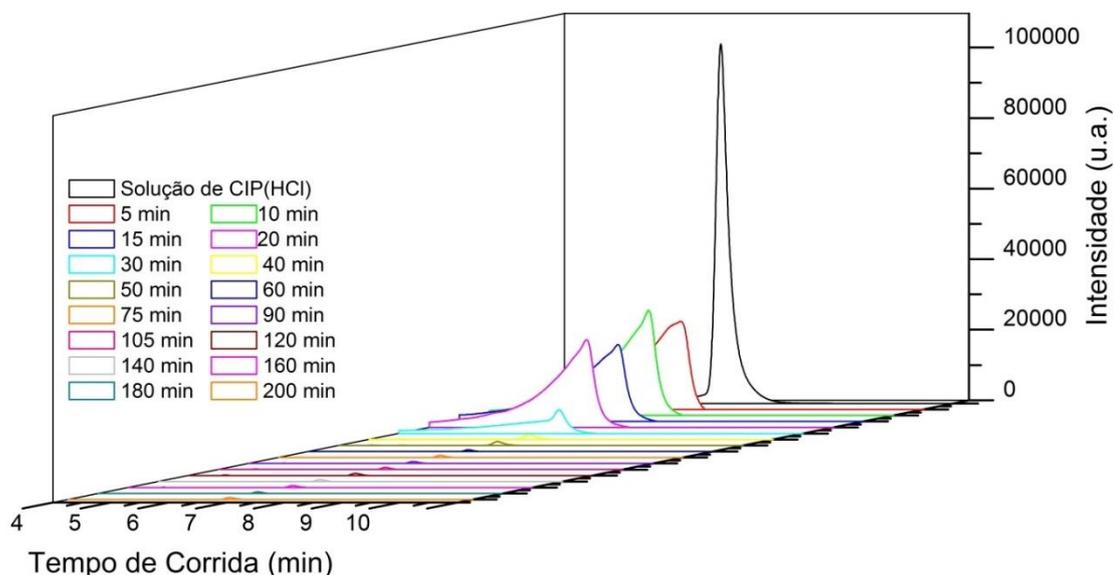


Figura 4.19 - Espectros dos pontos da cinética de EC no tratamento da SCC obtidos em CLAE.

Percebe-se que os primeiros 30 minutos de tratamento de EC ainda apresentam pico de CIP(HCl) bastante evidente, enquanto a partir de 40 minutos de tratamento o pico referente a CIP(HCl) reduz quase em sua totalidade, ou seja, a CIP(HCl) após este tempo

de tratamento praticamente anula-se na solução, comprovando a eficácia do processo de EC frente a remoção deste composto da solução.

4.5 Bioensaio com *Artemia salina*

Os bioensaios de toxicidade com *Artemia salina* foram realizados visando avaliação dos efeitos tóxicos em sistemas biológicos do reino animal, causados tanto pela CIP(HCl) como pelos possíveis subprodutos do tratamento de EC. Assim, realizaram-se várias diluições (20, 40, 60, 80 e 100%) das amostras a serem analisadas para verificar a influência dessas diluições, assim como a influência do tempo de tratamento de EC, na mortalidade das *artemias*.

As soluções expostas ao teste foram a SCC sem tratamento e as soluções obtidas na até 120 min na cinética de reação do presente estudo, ou seja, soluções onde aplicou-se tratamento com as condições ótimas dos POR. O estudo das soluções obtidas na cinética foi realizado visando acompanhar o desempenho da toxicidade no decorrer do tempo de EC. Como na análise cinética obteve-se que em 40 minutos de tratamento a degradação da CIP(HCl) chegou a valores superiores a 95%, preparou-se uma solução contendo 5% da solução de CIP(HCl), para identificar se esta concentração baixa mantém a toxicidade da CIP(HCl). Como pode ser verificado na Figura 4.20, na solução contendo 5% de CIP(HCl) a mortalidade foi ausente, indicando que qualquer toxicidade encontrada nas soluções tratadas a partir de 40 minutos não é proveniente da CIP(HCl), mas sim de possíveis subprodutos provenientes do tratamento – como o alumínio.

Na condição toxicológica extrema, ou seja, sem diluição das amostras (100%), tanto na SCC sem tratamento, como nas soluções tratadas por diversos tempos de eletrólise (5-120 min), observou-se uma elevada mortalidade da espécie *Artemia salina*. Além disso, foi constatado que esta mortalidade tende a decrescer à medida que as soluções - obtidas com tempos de eletrólise acima de 40 min – forem diluídas. Entretanto, para tempos de eletrólise de até 30 min e em todas as diluições feitas (20-80%), percebeu-se que praticamente todos os organismos morreram ou perderam mobilidade, indicando que as soluções tratadas em baixos tempos de eletrólise, além da SCC sem tratamento, são altamente tóxicas para este organismo, devido a que o tratamento de EC não é eficiente em baixos tempos de eletrólise. Nas amostras onde o tempo de tratamento foi maior que 40 minutos e em diluições de 20 a 80%, a população de *Artemias salinas* que não

conseguiu sobreviver nessas condições foi menor que 30% do total, não indicando níveis de toxicidade de acordo à dose letal média (DL_{50}) calculada para cada caso.

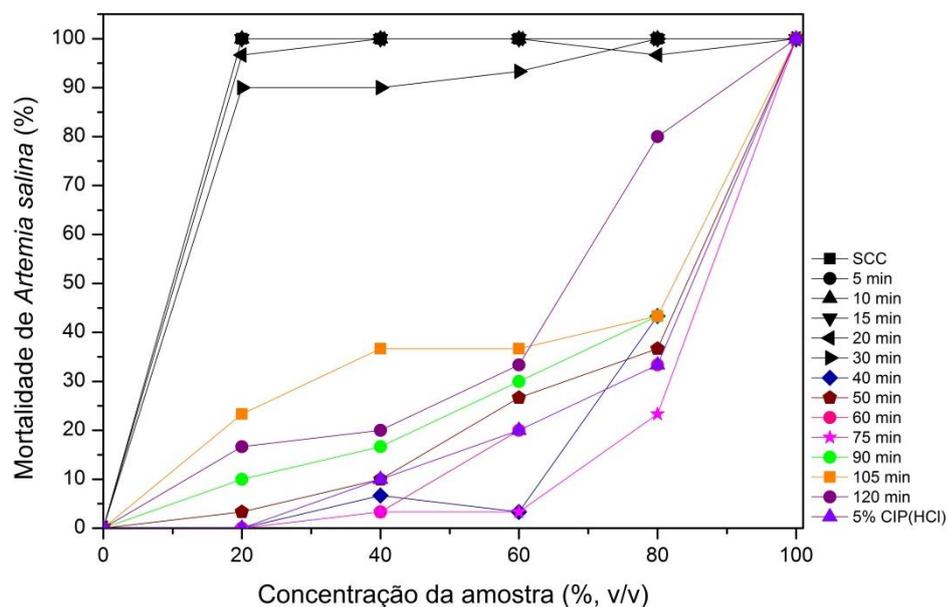


Figura 4.20 - Mortalidade de Artemias salinas conforme as diluições feitas nas amostras.

A quase aniquilação das populações de organismos para as condições muito tóxicas leva a uma falta de estatística na obtenção da DL_{50} no intervalo de confiança de 95%, motivo pelo qual não foi calculada. Por outro lado, nas condições menos tóxicas, os valores da DL_{50} e dos intervalos de confiança (IC) estimados para os demais biensaaios são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - DL_{50} obtidos do teste de toxicidade com *Artemia salina* utilizando 30 larvas

Tratamento	DL_{50}	Intervalo Confiança (95%)
EC 40	76,56	(71;82)
EC 50	71,72	(64;80)
EC 60	75,25	(69;81)
EC 75	81,79	(77;87)
EC 90	69,64	(60;80)
EC 105	63,13	(49;81)
EC 120	62,31	(52;74)

Os valores da dose letal média (DL₅₀) e dos intervalos de confiança (IC) estimados para ambos os bioensaios foram obtidas utilizando o método Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON et al., 1978). As soluções de CIP(HCl) tratadas a partir de 40 minutos de eletrólise, não apresentaram toxicidade como evidenciado pelo teste utilizando *Artemia salina*. Segundo a Organização Mundial de Saúde, são consideradas tóxicas substâncias que apresentam valores de DL₅₀ inferiores a 0,1 % em *Artemia salina* (MEYER et al., 1982).

É de conhecimento que o habitat natural das *Artemias salinas* seja composto por uma grande quantidade de sais. Desta forma, soluções que contiverem íons salinos são propícias ao desenvolvimento desta espécie. Porém, embora em todas as soluções tenha sido adicionado o eletrólito NaCl previamente ao tratamento, a concentração de sal utilizada não foi suficiente para influenciar no desenvolvimento das *Artemias*, como pode ser percebido nas soluções que apresentaram toxicidade. Sugere-se que as soluções tratadas em tempos de eletrólise inferior a 40 minutos tenham sua toxicidade atribuída a ineficácia do tratamento nestes períodos de tempo, não sendo capaz de reduzir a concentração de CIP(HCl). Portanto, devido ao alto nível de toxicidade presente tanto na SCC como nas soluções tratadas em tempo de eletrólise inferior a 40 min, o processo EC não é adequado para ser usado como um único tratamento de efluentes em curtos períodos de tempo. No entanto, em períodos de tempos superiores a 40 minutos de eletrólise, o processo EC providenciou simultaneamente uma excelente remoção da CIP(HCl) e ausência de carga tóxica, sugerindo que este processo eletroquímico pode ser usado com eficiência no tratamento de resíduos de CIP(HCl).

De acordo com os dados estatísticos obtidos, a solução tratada por 75 minutos apresenta maior DL₅₀, ou seja, dentre as outras é a solução cujo a necessidade de maior quantidade de solução para causar mortalidade dos organismos. Sendo assim, indo de acordo com os demais resultados obtidos neste estudo, o tempo de eletrólise considerado ideal, inclusive pela ausência de toxicidade ao microrganismo teste, é o de 75 minutos.

4.6 Bioensaio com *Lactuca sativa*

Os bioensaios de fitotoxicidade com *Lactuca sativa* usam como indicadores a germinação e o crescimento das raízes e radículas das plantas. Desta forma este teste permite identificar, por meio de uma avaliação quanto a capacidade de germinação e

desenvolvimento da raiz e da radícula da plântula, a capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta em meios tóxicos. A porcentagem de germinação absoluta foi calculada pela Equação 3.8 e, de acordo com a Tabela 4.6 evidencia-se que houve germinação das sementes de alface em todas as amostras, tanto brutas quanto diluídas, caracterizando assim a ausência de toxicidade do meio frente a este organismo. Desta forma, não foi possível calcular o DL₅₀, uma vez que não houve a ausência de germinação em nenhuma das concentrações teste.

Tabela 4.6 - Percentual de germinação absoluta (média) de sementes de alface em diferentes diluições da solução de CIP(HCl) sem tratamento e eletrocoaguladas em pH 9, 0,8 A, 5 - 120 min

Tratamento	Percentual da solução de CIP(HCl)				
	1%	3%	10%	30%	100%
SCC	93,33	91,66	91,66	95,00	93,33
EC 5min	85,00	90,00	86,67	95,00	85,00
EC 10min	91,67	96,67	91,67	95,00	95,00
EC 15min	100,00	96,67	91,67	96,67	100,00
EC 20min	100,00	96,67	91,67	96,67	100,00
EC 30min	85,00	93,33	98,33	100,00	95,00
EC 40min	88,33	98,33	93,33	93,33	96,67
EC 50min	98,33	98,33	96,67	95,00	95,00
EC 60min	85,00	98,33	90,00	98,33	100,00
EC 75min	95,00	98,33	96,67	100,00	95,00
EC 90min	90,00	95,00	93,33	98,33	95,00
EC 105min	85,00	95,00	95,00	100,00	85,00
EC 120min	95,00	95,00	100,00	95,00	96,67

Embora no teste de germinação (contagem de sementes que sofreram rompimento do tegumento (casca)), tenha ocorrido à germinação das plantas em todas as amostras testadas, a avaliação do efeito no crescimento de suas raízes e radículas ainda devem ser levadas em consideração uma vez que sua análise permite identificar o efeito tóxico de possíveis compostos que estejam presentes na solução em concentrações tão pequenas que não são suficientes para inibir a germinação, mas que podem vir a retardar ou inibir completamente os processos de crescimento da raiz ou da radícula, dependendo do modo e sítio de ação do composto. Desta maneira, a análise da inibição no crescimento da raiz e radícula podem trazer informações complementares ao efeito na germinação.

A inibição no crescimento da raiz e radícula constituem indicadores subletais muito sensíveis para a avaliação de efeitos biológicos em vegetais. O cálculo da inibição da raiz e inibição da radícula forma calculados pelas Equações 3.4 e 3.6, respectivamente.

A Tabela 4.7 e a Tabela 4.8 mostram o efeito das diluições empregadas no crescimento das raízes e radículas do alface, respectivamente, quando expostos as soluções tratadas por EC. A inibição do crescimento tanto das raízes quanto das radículas para as amostras sem diluição (100%) foram maiores do que para as diluídas, podendo-se notar um efeito benéfico dos tratamentos em relação a SCC a partir de 40 minutos de tratamento, onde houve as menores inibições foram atingidas aos 75 minutos de eletrocoagulação, sendo 18,28% de inibição da raiz e 27,83% de inibição da radícula.

Tabela 4.7 - Percentual da inibição do crescimento da raiz das sementes de alface em diferentes diluições da SCC sem tratamento e eletrocoaguladas em pH 9,0 e i 0,8 A de 5 à 120 min

Tratamento	Percentual da solução de CIP(HCl)				
	1%	3%	10%	30%	100%
SCC	11,03	13,79	34,48	38,97	56,90
EC 5min	14,14	19,31	36,55	41,03	55,17
EC 10min	6,55	21,38	30,69	38,62	51,38
EC 15min	14,83	22,41	31,03	34,48	52,41
EC 20min	5,52	20,69	26,21	39,66	52,41
EC 30min	6,90	26,90	27,24	30,34	53,45
EC 40min	15,17	26,55	31,72	32,41	44,83
EC 50min	7,93	15,86	33,10	37,93	38,28
EC 60min	12,41	28,28	34,14	36,55	40,34
EC 75min	5,52	12,41	12,76	15,52	18,28
EC 90min	3,45	7,59	15,52	19,66	30,00
EC 105min	16,90	26,90	25,17	32,41	34,14
EC 120min	1,03	14,83	20,69	24,14	31,72

Tabela 4.8 - Percentual da inibição do crescimento da radícula das sementes de alface em diferentes diluições da SCC sem tratamento e eletrocoaguladas em pH 9,0 e 0,8 A de 5 - 120 min

Tratamento	Percentual da solução de CIP(HCl)				
	1%	3%	10%	30%	100%
SCC	8,7	33,04	24,78	20,87	54,35
EC 5min	7,39	23,91	37,83	38,26	48,7
EC 10min	22,17	25,22	32,61	36,52	48,26
EC 15min	10	12,17	26,96	45,65	46,96
EC 20min	9,13	16,09	26,52	22,61	43,04
EC 30min	12,61	10,87	26,09	32,61	42,61
EC 40min	0,87	10,87	26,09	28,16	33,7
EC 50min	27,39	20	25,65	16,09	30,39
EC 60min	15,22	22,17	23,04	23,91	32,78
EC 75min	11,74	18,7	28,7	33,48	27,83
EC 90min	23,91	26,09	27,39	27,83	29,57
EC 105min	11,74	13,04	22,17	30	34,35
EC 120min	10,87	16,09	22,61	24,78	33,48

O desenvolvimento das plantas é influenciado pela salinidade do meio, por diminuição do potencial osmótico da solução. Uma alta concentração da salinidade causa um estresse hídrico pela dificuldade da planta em absorver água do local de cultivo, do acúmulo de íons tóxicos (Cl^- , Na^+) nos tecidos e do desequilíbrio iônico. Desta forma o consumo hídrico da cultura pode ser modificado pela salinidade do meio (KLAUFKE *et al.*, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2001). Como a água é retida pelas plantas osmoticamente, quanto maior a concentração de sais na solução, menos disponível a água fica para ser absorvida. Da mesma forma, as sementes sofrem influência em sua germinação de acordo com a concentração salina do meio onde fora posta para germinar (LIMA *et al.*, 2005).

Assim como percebido no teste com o bioindicador *Artemia salina*, a concentração salina (NaCl) das soluções não foi suficiente para interferir no resultado final do teste. Da mesma forma justifica-se o resultado positivo obtido para todos os testes com *Lactuca sativa*, onde nenhuma amostra mostrou-se tóxica para este organismo. Como ocorreu a germinação em todos os testes, sugere-se que o processo germinativo não sofreu inibição advinda do sal presente nas soluções, assim como, os íons contidos na SCC e soluções tratadas não foram absorvidos pela plântula uma vez que não se faziam necessários ao

seu desenvolvimento. Os demais íons contidos na água dura para o meio de cultivo foram suficientes para suprir as necessidades de crescimento da planta.

4.7 Atividade Antimicrobiana

Além das análises de toxicidade, no caso de estudos com antibióticos, as análises antimicrobianas são de extrema importância. A partir destas análises, neste estudo tornou-se possível identificar a presença ou não da CIP(HCl) nas soluções tratadas por EC. Os resultados obtidos para os testes de halos de inibição estão apresentados na Figura 4.21.

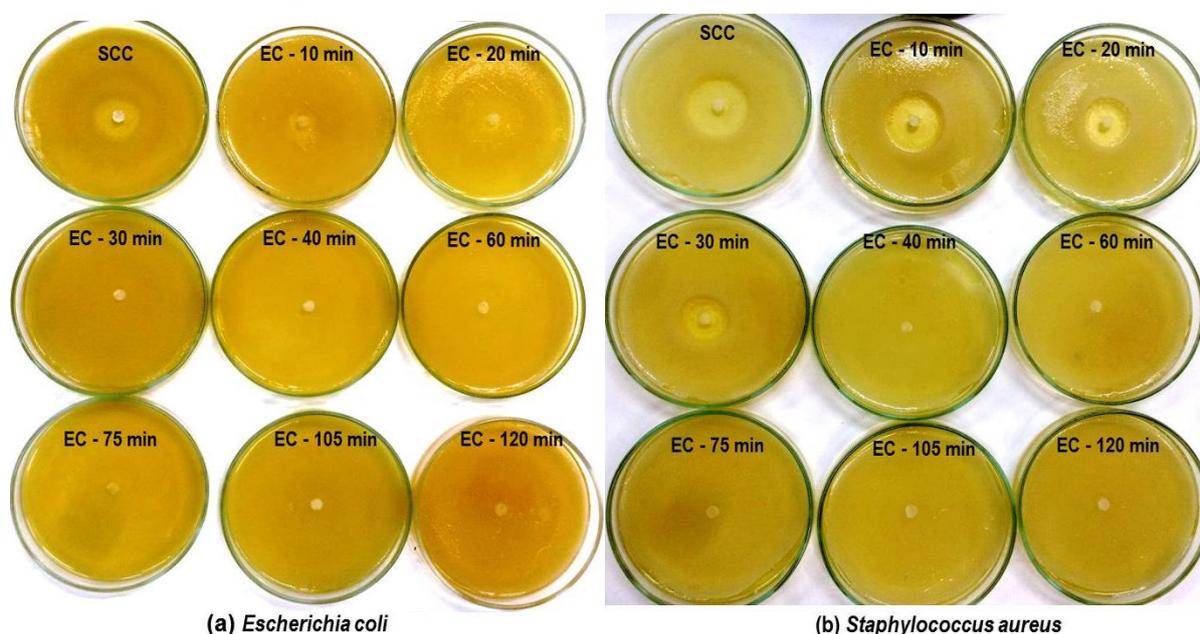


Figura 4.21 – Testes do potencial de inibição da CIP(HCl) frente aos microrganismos: (a) *E. coli* (b) *S.aureus*.

Os tamanhos dos halos de inibição formados nestes testes de sensibilidade permitem classificar o microrganismo testado em categorias como: sensível, intermediário e resistente. De acordo com *Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests* (NCCLS, 2003), os critérios para a classificação nas categorias de acordo com o diâmetro dos halos de inibição tanto para *Escherichia coli* quanto para o *Staphylococcus aureus*, são:

Sensível: diâmetro do halo ≥ 21 mm. Indicam que as cepas bacterianas que podem ser combatidas pelo agente antibacteriano testado.

Intermediário: diâmetro do halo $16 \leq 20$ mm. Os resultados que se enquadram nesta categoria são considerados equívocos. Outros testes de sensibilidade devem ser realizados para assegurar os resultados.

Resistente: diâmetro do halo ≤ 15 mm. Indicam que as cepas bacterianas não puderam ser inibidas pelo agente antibacteriano testado.

Desta forma, os halos de inibição formados indicam que a solução testada foi capaz de causar a morte das bactérias cultivadas no meio e que, quanto maior o tamanho do halo formado, maior a ação do princípio ativo sobre o microrganismo.

Nos testes realizados com *E. coli* pode-se notar que halos de inibição foram formados, em tamanhos decrescentes, nas SCC e nos tempos de tratamento de até 40 minutos de EC. Verifica-se na Figura 4.22 que os halos de inibição formados na SCC, EC 10 min e EC 20 min apresentaram diâmetro ≥ 21 mm, classificando assim a cepa como sensível a CIP(HCl). Já nas soluções de EC 30 min e EC 40 min os halos de inibição apresentaram diâmetro ≤ 15 mm, classificando a cepa como resistente a CIP(HCl). Isto indica que, embora tenham se formado pequenos halos de inibição, a concentração da CIP(HCl) apresenta-se insuficiente para inibir o crescimento da *E. coli*. Assim como, nas soluções tratadas por maiores períodos de tempo (> 40 min), a ausência total de halos de inibição indicam que a atividade antimicrobiana é nula, ou seja, não há CIP(HCl) em concentração suficiente para causar a inibição da *E. coli*.

Nos testes realizados com *S. aureus* os halos de inibição apresentaram-se mais evidentes (Figura 4.21(b)), o que indica que a CIP(HCl) tem maior poder de inibição sobre esta cepa, se comparado a *E. coli*. Neste teste, todos os halos de inibição formados apresentaram diâmetro ≥ 21 mm (Figura 4.22), classificando o *S. aureus* como sensível a CIP(HCl) presente nas soluções SCC, EC 10 min, EC 20 min, EC 30 min. Nas soluções tratadas por maiores períodos de tempo (> 30 min.), a ausência total de halos de inibição indicam que a atividade antimicrobiana é nula, ou seja, não há CIP(HCl) em concentração suficiente para causar a inibição do *S. aureus*.

Esta análise permitiu confirmar os demais resultados obtidos neste estudo, onde se assume que a partir de 40 min de tempo de eletrólise a concentração de CIP(HCl) em solução foi removida quase que em sua totalidade, além de que, embora neste mesmo período de tempo apenas $\approx 80\%$ do COT tenha sido mineralizado, o restante não oferece riscos biológicos aos ecossistemas.

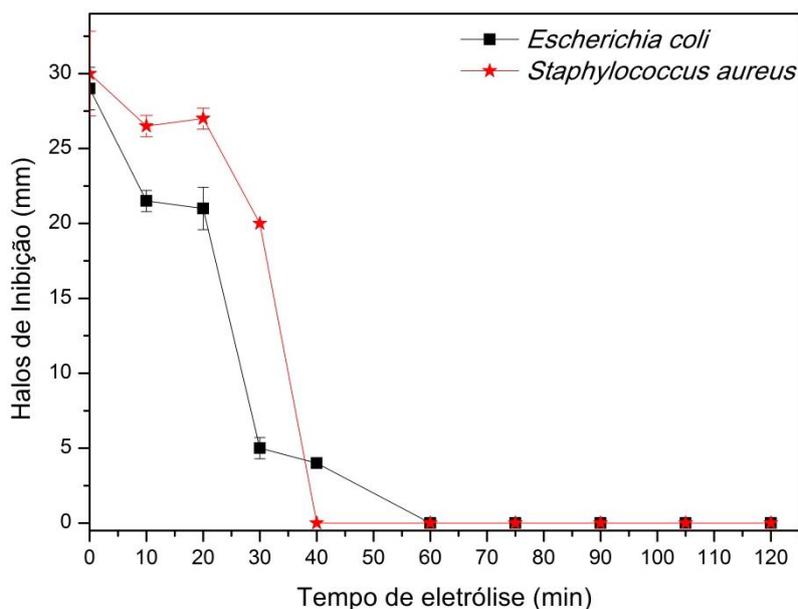


Figura 4.22 - Tamanho dos halos de inibição formados no teste antimicrobiano.

Por meio dos resultados obtidos nas análises até então realizadas neste estudo, pode-se considerar que as melhores condições operacionais para as variáveis do reator de EC foram: pH inicial da solução 9,0, intensidade de corrente 0,8 A e tempo de eletrólise de 75 minutos. Embora em algumas análises se tenha evidenciado que em 40 min de eletrólise a CIP(HCl) ausentou-se da solução, com base nos resultados obtidos face a toxicidade da solução tratada para o bioindicador *Artemia salina*, optou-se por manter o tempo de eletrólise até 75 min para assegurar a ausência de toxicidade na solução após tratamento. Desta forma, se mantidas as condições operacionais de funcionamento do reator de EC consideradas ideais para que o poluente CIP(HCl) seja eliminado, a solução tratada se apresenta inócua e passível de despejo em corpos hídricos, uma vez que não irá degradar ou alterar a qualidade da água para desenvolvimento da vida aquática.

4.8 Análises Complementares

4.8.1 Difração de Raios-X

Para que se possa compreender o comportamento da CIP(HCl) durante o tratamento de EC, aplicou-se análises de DRX para verificar a presença ou não CIP(HCl) no lodo residual gerado no tratamento de EC. Desta forma torna-se possível identificar se durante

o tratamento a CIP(HCl) foi removida por meio do seu arraste junto ao lodo gerado, ou degradada a partir de fracionamentos em sua estrutura molecular ao longo da eletrólise.

Para isto, fez-se inicialmente análise DRX da SCC para identificar o difratograma característico da CIP(HCl) em solução. Para isso, a SCC foi previamente seca em estufa à 100°C por 24 horas, para que houvesse total eliminação da água. Após, o sólido resultante foi macerado, e encaminhado para análise. Em seguida, fez-se análise do lodo gerado a partir do tratamento de EC nas condições consideradas ótimas para o processo (pH 9,0; 0,8 A; 75 min). O lodo residual do processo foi separado da solução por meio de filtração seguida de secagem em estufa (100°C por 24 horas). O lodo seco foi macerado e encaminhado para análise.

Ambos difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.23. O difratograma característico da CIP(HCl) se assemelha ao encontrado por LIU et al. (2005). Já o difratograma obtido do lodo residual da EC de 75 minutos, apresenta inúmeros ruídos que são característicos de material amorfo, ou seja, na estrutura do lodo não apresentam-se em evidencia estruturas cristalinas. Nota-se na Figura 4.23(a) que o difratograma da CIP(HCl) apresenta dois principais picos característicos em 8,19° e 9,03°, respectivamente. Desta forma, para que se identifique a presença da CIP(HCl) sob forma de sua estrutura inicial no lodo residual do tratamento, espera-se que ao menos estes principais picos sejam identificados no difratograma referente ao lodo (Figura 4.23(b)).

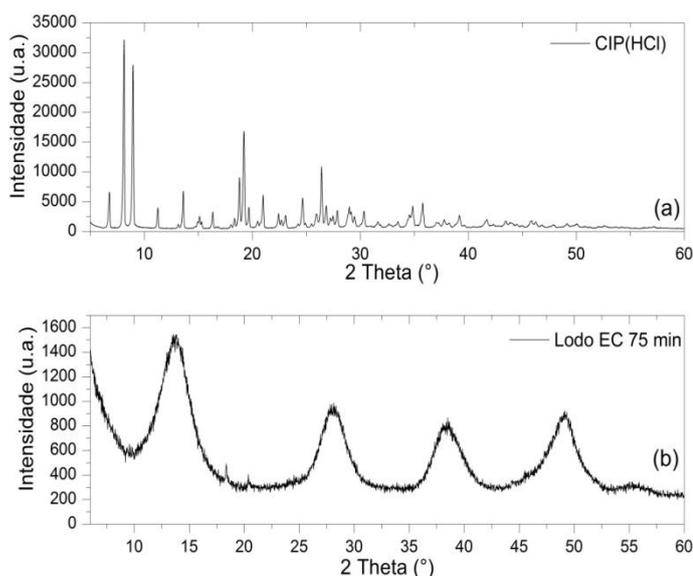


Figura 4.23 – Difratograma obtido em análise DRX para: (a) SCC previamente seca e (b) Lodo gerado pela EC da SCC por 75 minutos de eletrólise.

Para melhor visualização destes dados, na Figura 4.24 apresentam-se os difratogramas característicos com aproximação na faixa angular que abranja apenas os ângulos de interesse para identificação dos principais picos do composto CIP(HCl). Comparando os difratogramas, nota-se que os picos presentes na Figura 4.24(a) não estão presentes na Figura 4.24(b).

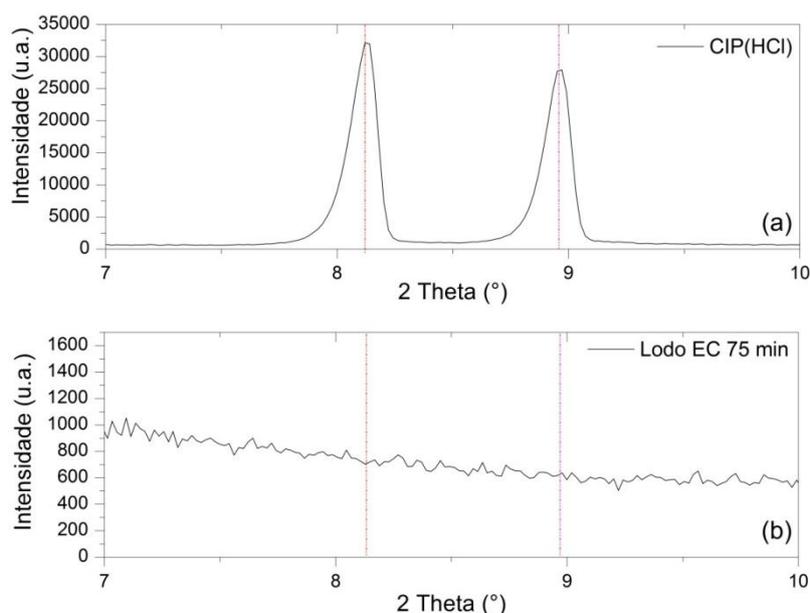


Figura 4.24 – Aproximação dos difratogramas obtidos em análise DRX para: (a) SCC previamente seca e (b) Lodo gerado pela EC da SCC por 75 minutos de eletrólise.

Isto indica que a CIP(HCl) não foi apenas desestabilizada e coagulada em sua forma estrutural inicial, ou seja, é possível que a molécula de CIP(HCl) tenha sido fracionada durante o processo de EC. A degradação da molécula da CIP(HCl) pode ter ocorrido por meio do processo de eletroxidação durante o processo de EC. Como na solução há presença de íons cloro, a eletroxidação pode ter sido estimulada a acontecer. Porém para melhor entendimento deste processo, análises de TXRF, visando a identificação do íon Cl nas soluções, foi aplicada.

Após a total separação do lodo residual, a SCC tratada foi igualmente seca em estufa, e este material sólido também fora analisado por DRX visando a identificação da CIP(HCl). Na Figura 4.25(a) está apresentado o difratograma de raios-x da SCC tratada por 75 minutos de eletrólise, após sua total separação do lodo residual (analisado anteriormente), em comparação com o difratograma inicial da SCC previamente seca. Pode-se notar que o difratograma da solução após tratamento não apresenta os principais

picos característicos da SCC seca, referente à CIP(HCl). Porém, na Figura 4.25(b) evidencia-se que este difratograma apresenta outros picos que caracterizam estruturas cristalinas. Por meio do software *Diffac EVA*, pode-se identificar que 74,3% de cristalinidade presente no difratograma faz referência ao composto NaCl. O restante referente aos 25,7% de cristalinidade não pode ser identificado devido a baixa intensidade dos picos. O NaCl foi inserido no tratamento de EC como eletrólito para melhorar a condutividade elétrica da solução.

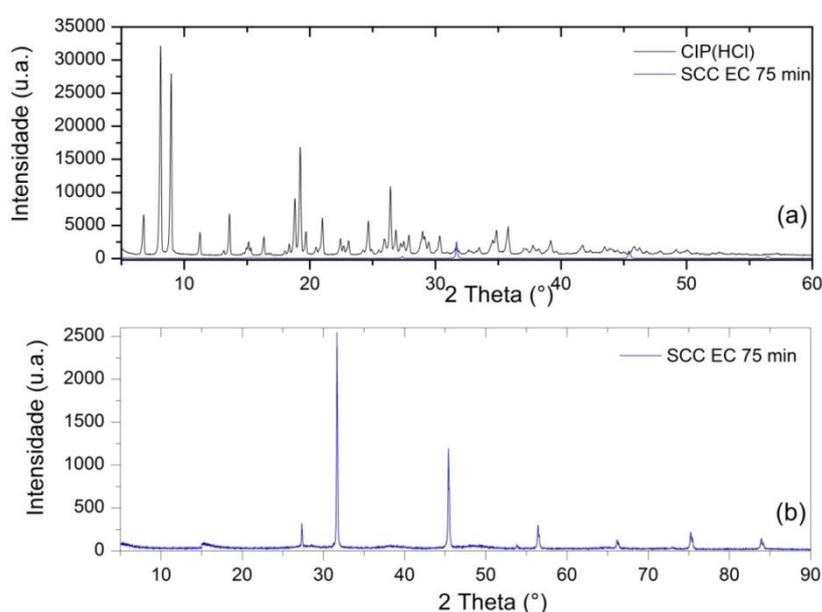


Figura 4.25 - Difratograma obtido em análise DRX para: (a) Difratogramas da SCC previamente seca e da SCC após tratamento de EC por 75 min (b) SCC tratada por 75 minutos de eletrólise.

Para maior confiabilidade ao resultado referente ao difratograma do NaCl, utilizou-se um arquivo cristalográfico do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), apresentado na Figura 4.26, onde indicam-se os padrões de difração de raio-X para o NaCl. Este difratograma é similar ao identificado na amostra analisada, onde os principais picos referentes ao NaCl encontram-se nos ângulos 32° e 46° . Desta forma pode-se confirmar que o principal composto, passível de identificação, que permanece na solução após o tratamento de EC é o NaCl, enquanto a CIP(HCl) em sua estrutura inicial foi removida.

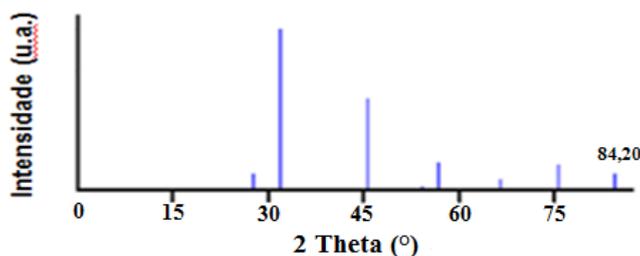


Figura 4.26 - Difratograma de raio-X do NaCl, JCPDS n°: 780751.

4.8.2 Análise de FTIR

Como sugerido nos resultados obtidos dos testes de toxicidade com *Artemia salina* da SCC tratadas por EC, a toxicidade das soluções tratadas por curtos períodos de tempos pode ser atribuída a possíveis subprodutos da reação formados durante o tratamento. Desta maneira, visando identificá-los aplicou-se análise de FTIR para acompanhar o comportamento das moléculas durante diferentes tempos de tratamentos. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.27. Como se pode perceber, os espectros não sofreram alterações significativas para as soluções analisadas. Identificaram-se a presença de cinco bandas discriminadas. Alguns picos de FTIR são conhecidos para a molécula de CIP, conforme apresentado na Tabela 4.9.

Analisando a Figura 4.27, percebe-se que o pico mais característico está em 1644 cm^{-1} para todas as soluções analisadas. Esta banda faz referência às quinolonas, composto este característico dos antibióticos. A banda identificada em 1277 cm^{-1} é referente ao grupo hidroxila. A banda 3263 cm^{-1} faz referência a molécula de água. Como a água é a base das soluções analisadas, o pico se mostrou bastante característico.

Embora algumas bandas tenham sido identificadas, os espectros apresentaram-se semelhantes uns dos outros. Portanto, a análise não satisfaz o propósito de identificação de subprodutos. Desta forma, sugere-se que para identificação dos mesmos seja aplicado análises de cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas - CG/MS.

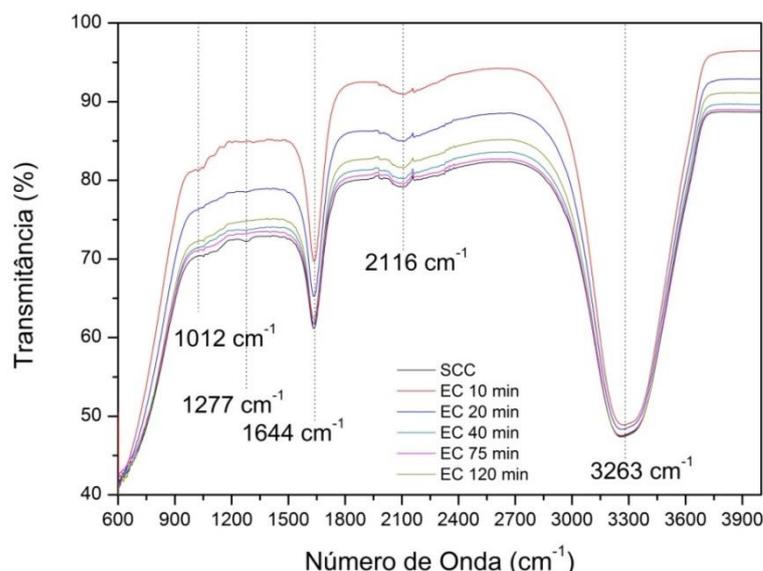


Figura 4.27 - Espectros FTIR das SCC inicial e tratada por diferentes tempos de tratamento de EC.

Tabela 4.9 - Picos FTIR da Ciprofloxacina

Pico (cm ⁻¹)	Grupo	Atribuição dos Picos
3500 – 3450	Grupo Hidroxila	O-H vibração de <i>stretching</i> , ligação intermolecular H ⁺
3000 – 2950	Aromaticos, <i>cyclic enes</i>	ν =CH & Ar-H
1750-1700	CO grupo de ácidos	C=O vibração de <i>stretching</i>
1650-1600	Quilonas	δ N-H vibração <i>bending</i>
1450 – 1400	Grupo Carbonila	ν C-O
1300 – 1250	Grupo Hidroxila	δ vibração <i>bending</i>
1050 - 1000	Grupo Flúor	C-F <i>stretching</i>

Fonte: SAHOO et al. (2012)

4.8.3 Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)

4.8.3.1 Identificação do íon Alumínio

Como o reator de EC foi construído por uma célula eletrolítica de alumínio, quando ligada a fonte de energia externa, o ânodo desse sistema sofre oxidação formando íons metálicos e o cátodo sofre redução formando íons hidroxilas. Os dois juntos resultam em hidróxidos de alumínio, que são responsáveis pela formação de coágulos por meio de desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas, gerando assim o lodo

residual. Diante disto, as análises de TXRF foram realizadas a fim de avaliar as variações nas concentrações do elemento alumínio tanto na SCC após tratamento de EC como no lodo residual gerado ao fim deste processo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.28. Percebe-se que, com o aumento do tempo de eletrólise, conseqüentemente aumenta a quantidade de lodo residual bem como a quantidade de alumínio presente nas respectivas massas de lodo gerado.

Em termos gerais, o lodo gerado é constituído basicamente de hidróxidos metálicos formados a partir da corrosão dos eletrodos, porém elevadas quantidades de alumínio residual no lodo, encarece o custo total final do processo, uma vez que este lodo deve ser destinado a um tratamento adequado. Desta forma, os tempos de eletrólise entre 40 e 75 minutos, apresentam-se viáveis uma vez que a quantidade de lodo gerado é cerca de 50% inferior ao tempo superior (90 minutos), além de que a quantidade de alumínio residual é aproximadamente 30% da massa total do lodo gerado.

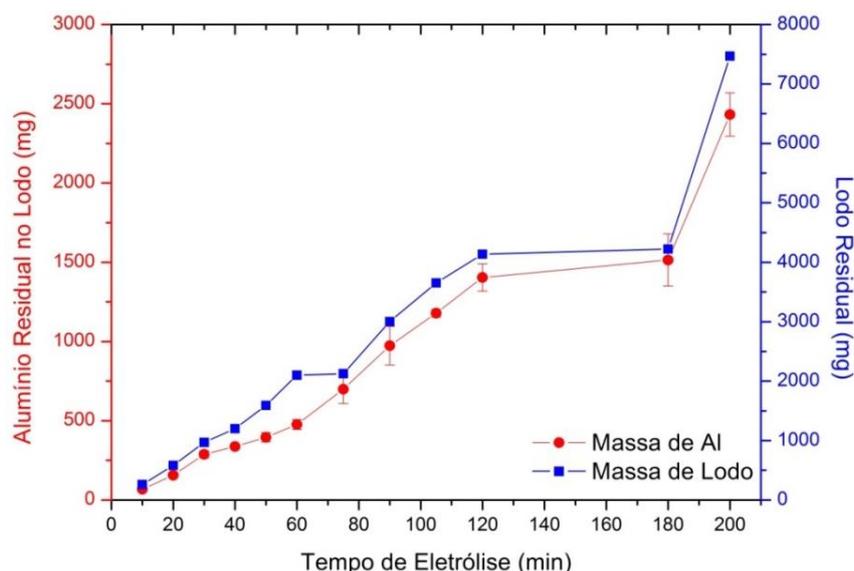


Figura 4.28 – Massa de alumínio residual presente nas respectivas massas de lodo gerado.

4.8.3.2 Identificação do íon Cloro

Além da análise dos lodos, a SCC assim como as soluções tratadas por EC foram analisadas visando à identificação do elemento cloro, uma vez que sua presença pode influenciar no processo de eletroxidação. Na Figura 4.29 apresenta-se a variação da concentração do íon cloro no decorrer da reação de EC.

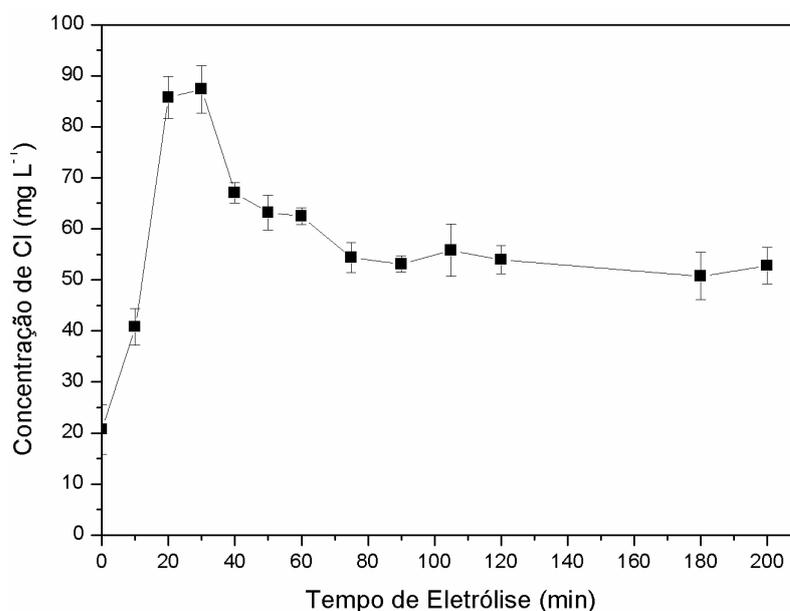


Figura 4.29 – Concentração do íon cloro na SCC sem tratamento e nos diferentes tempos de tratamento aplicados na cinética da reação.

Nota-se que nos primeiros minutos de eletrólise há um aumento considerável na concentração de Cl, ou seja, ocorre a produção de cloro ativo. No entanto, após certo tempo de tratamento, a concentração do cloro ativo decai. Possivelmente estejam ocorrendo reações entre o cloro ativo com espécies reativas de oxigênio, como H_2O_2 ou até mesmo radicais hidroxila, dando origem a espécies altamente oxidadas tais como ClO_2 , ClO_3^- ou ClO_4^- (BERGMANN *et al.*, 2007; BAGASTYO *et al.*, 2011; FERNANDES *et al.*, 2015).

A diminuição na concentração do Cl ao longo do tratamento sugere seu consumo pela matéria orgânica. Estes resultados indicam que durante a reação de EC o Cl presente na solução está sendo consumido e este fator é indício de que esteja ocorrendo, além da eletrocoagulação, reações de eletroxidação. A oxidação indireta através de oxidantes gerados pelo eletrodo é principalmente atribuída à geração de peróxido de hidrogenio quando se trabalha com Na_2SO_4 como eletrólito e ao hipoclorito de sódio quando se utiliza NaCl, como no presente estudo (JARA *et al.*, 2007; FINO *et al.*, 2005). Portanto possivelmente a degradação da molécula de CIP(HCl) esteja ocorrendo durante o tratamento de EC.

4.9 Caracterização final da solução de CIP(HCl) tratada por EC

Após a identificação das melhores condições operacionais do reator de eletrocoagulação para o tratamento da SCC fez-se a caracterização final da solução tratada. Os valores considerados ideais para operação do reator, assim como descrito ao longo do trabalho foram pH inicial 9,0, intensidade de corrente 0,8 A e tempo de eletrólise 75 minutos para assegurar a ausência de possível toxicidade. Os resultados obtidos na caracterização final estão expressos na Tabela 4.10, juntamente aos dados da caracterização inicial a critério de comparação.

As reduções de CIP(HCl) a partir do emprego do tratamento de EC nas condições ideais (pH 9,0; intensidade de corrente 0,8 A; tempo de eletrólise 75 min) podem ser visualizadas para melhor entendimento na Figura 4.30 e Figura 4.31, onde estão identificados os espectros em EAM UV-vis e CLAE, respectivamente, tanto da solução tratada como da solução inicial. Nos espectros fica visualmente perceptível que a CIP(HCl) na solução tratada pela EC, foi quase totalmente eliminada.

Tabela 4.10 - Caracterização das soluções de CIP(HCl) inicial e tratada por eletrocoagulação nos valores ótimos de operação do reator de EC

Análise	Parâmetro	Valor Inicial	Valor Final
Físico-Química	pH	5,5	9,62
	Oxigênio Dissolvido	3,5	0,4 mg L ⁻¹
	Condutividade elétrica	50	1437 µS/cm
	Sólidos Totais Dissolvidos	25	227 mg L ⁻¹
Orgânica	COT	13,4	2,69 mg L ⁻¹
	CT	13,495	2,72 mg L ⁻¹
	Cl	0,095	0,025 mg L ⁻¹
	NT	2,385	0,644 mg L ⁻¹
Espectrométrica (EAM UV-vis)	$\lambda_{\text{máx}}$	275,5	270,0 nm
	Abs	2,5	0,05 u.a.
Cromatográfica (CLAE)	Tempo retenção	6,0	6,0 min
	Área do pico	2233754,8	19998,2 u.a.

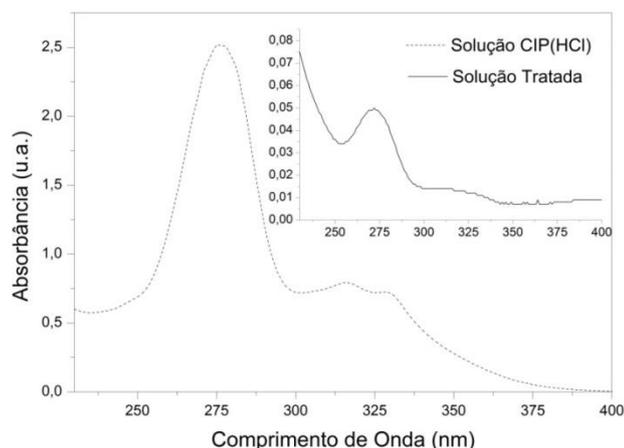


Figura 4.30 – Espectros obtidos por EAM Uv-vis das soluções CIP(HCl) antes e após tratamento por EC.

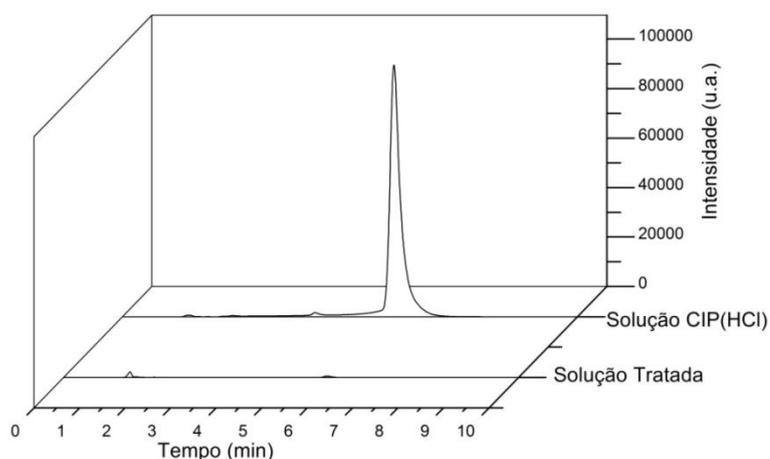


Figura 4.31 – Espectros obtidos por CLAE das soluções CIP(HCl) antes e após tratamento por EC.

Em contra partida, de acordo com as condições e padrões de lançamento de efluentes e de águas destinadas ao consumo humano, apresentados pela Resolução CONAMA n° 430/2011 e pela Resolução CONAMA n° 357/2005, respectivamente, alguns dados da caracterização da solução tratada encontram-se fora dos limites apropriados para seu descarte. O pH 9,62 está pouco acima dos limites adequados que são pH entre 5 e 9. O valor de oxigênio dissolvido para qualquer amostra não deve ser inferior a $6 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$, desta forma verifica-se que os valores de OD tanto inicial quanto final das soluções apresentam-se abaixo deste valor estipulado. Porém, embora o valor de sólidos totais dissolvidos tenha aumentado para 227 mg L^{-1} , este parâmetro encontra-se dentro do limite máximo permitido que é de 500 mg L^{-1} . Em suma, ainda que o objetivo de eliminar o poluente CIP(HCl) tenha sido alcançado com o emprego do processo de EC, nestas

condições ainda há a necessidade de adequar a solução tratada aos limites estipulados que assegurem seu descarte.

4.10 Estimativa do Custo Operacional

Aos 75 minutos de tratamento de EC, o valor absoluto da eficiência do processo (φ) dos experimentos realizados sob condições otimizadas foi de 71%, obtida pelas Equações 3.9 e 3.10. A tensão elétrica do sistema manteve-se próxima a 3 V, e desta forma o custo do tratamento de EC sob estas condições, obtido pela Equação 3.11, foi de aproximadamente 3 kWh m^{-3} .

O custo do processo depende do consumo de energia. Segundo KOBYA *et al.* (2006), este item inclui material, principalmente do eletrodo e o custo da energia elétrica. Segundo estudos realizados por DONINI *et al.* (1994), os custos de energia e do material do eletrodo representam cerca de 80% dos custos de operação. ASSELIN *et al.* (2008), estudaram o processo EC, em condições ótimas e o custo do tratamento atingiu 0,46 US \$ m^{-3} de águas residuais. Conhecendo-se o custo do kWh industrial, é possível calcular o valor real gasto por este sistema de EC. Atualmente a tarifa da demanda elétrica brasileira é tem seu custo definido de acordo com o a quantidade de consumida. Desta forma, os consumidores são divididos em grupos e subgrupos. No Grupo A se enquadram todos os setores que necessitam do fornecimento de alta tensão. As atividades industriais geralmente estão enquadradas no subgrupo A4, os quais necessitam do fornecimento de 2,3 a 13,8 kV. A tarifa aplicada a este grupo de consumidores é a binômica, e atualmente tem um custo de $0,54 \text{ R\$ kW h}^{-1}$. Os custos tarifários são definidos pela Resolução n°. 1.897 de 30 de Junho de 2015, validos a partir de 04 de Julho de 2015 (COPEL, 2015).

Baseando-se nestes custos, o sistema de EC utilizado neste estudo apresenta um custo energético real de aproximadamente $1,89 \text{ R\$ m}^{-3}$ de solução tratada. O alumínio, material do qual se constitui o eletrodo, tem um custo atual de aproximadamente $5,00 \text{ R\$ kg}^{-1}$ (ABAL, 2015), sendo que desta forma o custo do material chega a $1,20 \text{ R\$ m}^{-3}$ de solução tratada. Portanto o custo operacional do reator (Equação 3.12) é aproximadamente $3,10 \text{ R\$ m}^{-3}$ de solução tratada, se mantidas as condições de intensidade de corrente 0,8 A, e tempo de eletrólise de 75 minutos.

Visando a comparação de custos entre o tratamento de EC com a coagulação química convencional, fez-se testes de coagulação da solução SCC utilizando sulfato de

alumínio como coagulante. As concentrações de $\text{Al}(\text{SO})_4$ utilizadas nos testes foi baseada na concentração de alumínio identificadas nas análises de TXRF para os 75 minutos de EC. Desta forma foram analisados ensaios de coagulação química variando o coagulante entre 100 e 3000 mg de $\text{Al}(\text{SO})_4$. Diferentes tempos de mistura rápida e lenta foram testados em equipamento *Jar Test*. Porém, os diversos experimentos de coagulação realizados mostraram-se ineficientes para a amostra analisada de SCC, uma vez que, a solução não apresenta partículas coloidais suficientes que possibilite a agregação dos poluentes para coagulação. Possivelmente, para a coagulação ocorrer quantidades exageradas de coagulante deveriam ser adicionadas ao sistema de tratamento, elevando em grandes proporções o custo do processo. Sendo assim, a coagulação química convencional não se apresentou como um tratamento eficaz para a solução testada, em comparação com a EC, impossibilitando-se assim uma comparação real entre os custos de ambos os processos.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Embora não tenha sido aplicada uma análise completa e exaustivamente extensa quanto ao número de experimentos de eletrocoagulação, a metodologia de superfície de resposta permitiu, de forma enxuta e estatisticamente confiável, uma redução substancial no número de experimentos, bem como forneceu uma boa estimativa das condições operacionais do reator na obtenção da melhor resposta de redução do fármaco CIP(HCl). Obtiveram-se modelos de resposta, polinomiais de segunda ordem, como função das variáveis operacionais do reator, com boa concordância com a série de dados experimentais, de acordo com os coeficientes de correlação, entre outros indicadores estatísticos, além de serem validados por uma análise de variâncias. A eficiência na resposta quanto a redução na concentração da CIP(HCl) foi notavelmente atingida, na ordem de 99%, quando o pH inicial da solução, a corrente elétrica, e o tempo de eletrólise, assumiram valores de 9, 0,8 A, e 75 min., respectivamente. Tais valores foram considerados, em análises posteriores, como as condições ideais do processo de eletrocoagulação quanto a redução, tanto na concentração do fármaco CIP(HCl) como de todas as formas orgânicas formadas durante a ação individual e/ou combinada do pH, corrente elétrica e tempo de eletrólise. Cabe destacar que tais condições são as mais adequadas de modo a promover, possivelmente, a desestabilização ou mudança das características físicas e químicas da molécula do fármaco CIP(HCl), levando-a à sua separação da solução inicial na forma de precipitados amorfos, com a mínima geração de lodo. Contudo, a introdução da solução final, embora tivesse a quase ausência do fármaco CIP(HCl), poderia ainda acarretar problemas fisiológicos à fauna aquática devido a incerteza quanto ao seu grau de toxicidade advindos das possíveis substâncias recalcitrantes formadas no processo. Isto foi, em parte, confirmado pelo teste de toxicidade utilizando o bioindicador *Artemia salina* que foi susceptível ao tipo de compostos tóxicos remanescentes formados após o tratamento da solução de CIP(HCl) de curta duração; porém, a toxicidade remanescente após 40 min de EC se tornou muito baixa ou quase inócua ao bioindicador. Além disso, os biotestes antimicrobianos, utilizando os microrganismos *S. aureus* e *E. coli*, revelaram a quase nula ou ausente atividade da quantidade remanescente do fármaco CIP(HCl), quando tempos de eletrólises acima de 40 min foram aplicados no tratamento deste fármaco pelo processo de eletrocoagulação. Por tanto, efluentes ou águas servidas de esgotos, contendo o

fármaco CIP(HCl), tratados pelo processo de eletrocoagulação em soluções alcalinas (pH 9), aplicando-se baixa corrente elétrica (0.8 A) e tempo de eletrólise mínimo (40 min), se despejados em corpos de águas, não levam a degradar ou alterar a qualidade da água para o desenvolvimento da vida aquática, uma vez que não causam efeitos biológicos adversos.

Para trabalhos futuros, sugere-se que a solução tratada seja analisada com a finalidade de identificar quais são os subprodutos da reação formados durante o tratamento de EC. Esta identificação pode ser feita por meio do emprego de análises em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), uma vez que este método analítico combina as características de cromatografia gasosa e espectrometria de massa para identificar substâncias diferentes dentro de uma amostra. Por fim, sugere-se que, a partir dos resultados experimentais obtidos no presente estudo, o tratamento de EC seja avaliado para tratamento de em um efluente real que contenha resíduos de CIP(HCl), assim como, outros antibióticos residuais.

REFERÊNCIAS

- ABAL, Associação brasileira do Alumínio. Disponível em: www.abal.org.br. Acesso em 25 de junho de 2015.
- ABC, Academia brasileira de ciências. Águas do Brasil, análises estratégicas. Instituto de Botânica, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.abc.org.br/IMG/pdf/doc-805.pdf> Acesso em 08 de setembro de 2015.
- ADJEROUD, N.; DAHMOUNE, F.; MERZOUK, B.; LECLERC, J.P.; MADANI, K. **Improvement of electrocoagulation-electroflotation treatment of effluente by addition of *Opuntia ficus indica* pad juice.** *Separation and Purification Technology*, v. 144, p. 168-176, 2015.
- ALALM, M.G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. **Comparasion of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 8, p. 55-63, 2015.
- ALVAREZ, M.S.; MOSCOSO, F.; RODRIGUEZ, A.; SANROMAN, M.A.; DEIVE, F.J. **Novel physico-biological treatment for the remediation of textile dyes-containing industrial effluents.** *Bioresource Technology*, v. 146, p. 689-695, 2015.
- 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.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDOREÄ, M.; GIUDICE, R. L.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. **Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin.** *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 6832-6838, 2004.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. **Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment.** *Chemosphere*, v.50, p. 1319-1330, 2003.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 306, de 7 de Dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde, 2004.
- ANVISA, Bulário Eletrônico. CIPRO Bayer. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/index.asp. Acesso em 10 de fevereiro de 2015c.
- ANVISA, Antimicrobianos – Bases teóricas e estudos Clínicos, Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, 2015b. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/controlere/rede_rm/cursos/rm_controlere/opas_web/modulo1/quinolonas8.htm. Acesso em 04 de fevereiro de 2015.

ANVISA, Farmacopeia Brasileira, Agência Brasileira de Vigilância Sanitária, 5º Ed., v. 2, p. 817, Brasília-DF, Brasil, 2010b.

ANVISA, Resistência microbiana – mecanismos e impacto clínico. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2015a. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo3/mecanismos.htm. Acesso em 10 de fevereiro de 2015.

ANVISA, Resolução RDC nº 44 de 26 de outubro de 2010. Dispõe sobre o controle de medicamentos à base de substâncias classificadas como antimicrobianos, de uso sob prescrição médica, isoladas ou em associação e dá outras providências. Brasília – DF, 2010a.

APHA – American Public Health Association. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 20ª ed. Washington - DC. APHA, 1998.

APHA - American Public Health Association. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

ARSAND, D.R.; KUMMERER, K.; MARTINS, A.F. **Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital waste by electrocoagulation.** *Science of the Total Environment*, v.443, p.351-357, 2013.

ASSELIN, M.; DROGUI, P.; BENMOUSSA H.; BLAIS, J.F. **Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells.** *Chemosphere*, v. 72, p. 727-733, 2008.

BAGATINI, M.D.; VASCONCELOS, T.G.; LAUGHINGHOUSE, H.D.; MARTINS, A.F.; TEDESCO, S.B. **Biomonitoring Hospital Effluents by the *Allium cepa* L. Test.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.82, p. 590-592, 2009.

BAGASTYO, A. Y.; RADJENOVIC, J.; MU, Y.; ROZENDAL, R.A.; BATSTONE, D.J.; RABAEY, K. **Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes.** *Water Research*, v. 45, p.4951-4959, 2011.

BAIERLE, F.; JOHN, D.K.; SOUZA, M.P.; BJERK, T.R.; MORAES, M.S.A.; HOELTZ, M.; ROHLFES, A.L.B.; CAMARGO, M.E.; CORBELLINI, V.A.; SCHNEIDER, R.C.S. **Biomass from microalgae separation by electroflotation with iron and aluminum spiral electrodes.** *Chemical engineering Journal*, v. 267, p. 274-281, 2015.

BAPTISTUCCI, C.B. (2012). **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio.** São Paulo, Universidade de São Paulo, Dissertação (Mestrado).

- BATT, A.L.; AGA, D.S. **Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination.** *Analytical Chemistry*, v. 77, p. 2940-2947, 2005.
- BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J. **Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes.** *Catalysis Today*, v. 124, p. 198-203, 2007.
- BILLA, M. D; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente.** *Química Nova*, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BIZUKOJE, E. L.; MICSCH, K.; JUSTSZ, A. M.; KALDA, J. **Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and anonionic surfactants.** *Chemosphere*, v.58, p.1249 – 1253, 2005.
- BONGAERTS, G.P.A.; HOOGKAMP-KORSTANJE, J. A. A. **In Vitro activities of BAY Y3118, ciprofloxacin, ofloxacin, fleroxacin against gram-positive and gram-negative pathogens from respiratory tract and soft tissue infections.** *Antimicrob. Agents Chemother.*, 37, pp. 2017–2019, 1993.
- BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, J.N.; NOZAKI, J.; NOBORU, H. **Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 448-454, 2009.
- BOUNAB, L.; IGLESIAS, O.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A.; GONZALEZ-ROMERO, E. **Effective monitoring of the electro-Fenton degradation of phenolic derivatives by differential pulse voltammetry on multi-walled-carbon nanotubes modified screen-printed carbon electrodes.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.180, p. 544-550, 2016.
- BOXALL, A.B.A.; FOGG, L.A.; BAIRD, D.J.; LEWIS, C.; TELFER, T.C.; KOLPIN, D.& GRAVELL, A. **Targeted monitoring study for veterinary medicines in the environment.** *Final Science Report to the United Kingdom Environmental Agency*, 120 p., 2005.
- BRASIL. **Brasil das Águas - A importância da água.** Disponível em: <http://brasildasaguas.com.br/educacional/a-importancia-da-agua/>. Acesso em 15 de junho de 2015.
- BRUHN, T. S. **Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review.** *Journal Plant Nutrition and Soil Science*, v. 166, p. 145–167, 2003.
- CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. e KOBYA, M. **Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminum electrodes.** *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v.42, p. 3391-3396, 2003

- CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. **The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, p. 731-736, 2010.
- CAÑIZARES, P.; CARMONA, M.; LOBATO, J.; MARTINEZ, F.; RODRIGO, M. A. **Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation process.** *Industrial e Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 4178-4185, 2005.
- CAZEDEY, E.C.L.; SALGADO, H.R.N. **A novel and rapid microbiological assay for ciprofloxacin hydrochloride.** *Journal of Pharmaceutical Analysis*, v. 3, p. 382-386, 2013.
- CASTRO, W.; NAVARRO, M.; BIOT, C. **Medicinal potential of ciprofloxacin and its derivatives.** *Future Medicinal Chemistry*, v. 5, p. 81-96, 2013.
- CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** *Separation and Purification Technology*, v. 38, p.11-41, 2004.
- CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. **Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.** *Separation and Purification Technology*, v. 19, p. 65-76, 2000.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 358, de 29 de abril de 2005. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências, 2005.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, 2011.
- COPEL, Companhia Paranaense de Energia. Resolução nº. 1.897 de 30 de Junho de 2015. Disponível em: www.copel.com. Acesso em 20 de agosto de 2015.
- CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações.** Editora Rima, São Carlos, 1ª Ed., 96 p, 2004.
- CRESPILHO, F.N.; SANTANA, C.G.; REZENDE, M.O.O. **Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.** *Química Nova*, v. 27, p. 387-392, 2004.
- CRISTHIAN, T.; SCHNEIDER, R.J.; FÄRBER, H.A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M.T. & GOLDBACH, H.E. **Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters.** *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, v.31, p.36-44, 2003.

- ÇELEBI, M.S.; OTURAN, N.; ZAZOU, H.; HAMDANI, M.; OTURAN, M.A. **Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology.** *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 996-1002, 2015.
- DANESHVAR, N.; OLADGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. **Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 116-122, 2006.
- DE BEL, E.; JANSSEN, C.; DE SMET, S.; LANGENHOVE, H.V.; DEWULF, J. **Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters.***Ultrasonics Sonochemistry*, v. 18, p. 184-189, 2011.
- DENG, Y. **Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 334-340, 2007.
- DE SOUZA, M.V.N.; ALMEIDA, M.V.; LE HYARIC, M.; CARDOSO, S.H.; AMARANTE, G. W. **Métodos de preparação e atividade biológica do ácido quinolínico e derivados.***Química Nova*, v. 26, n.5, p. 694-698, 2003.
- DE WITTE, B.; LANGENHOVE, H.V.; DEMEESTERE, K.; SAERENS, K.; WISPELAERE, P.; DEWULF, J. **Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H₂O₂.***Chemosphere*, v. 78, p. 1142-1147, 2010.
- DIEZ, A.M.; IGLESIAS, O.; ROSALES, E.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. **Optimization of two-chamber photo electro Fenton reactor for the treatment of winery wastewater.** *Process Safety and Environmental Protection*, In Press, 2015.
- DONINI, J. C.; KAN, J.; SZYNKARCZUK, J.; HASSAN, T. A. **Operational cost of electrocoagulation.** *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 72, p.1007-1012, 1994.
- DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE).** *Chemical Engineering Journal*, v. 173, p. 267-279, 2011.
- DROGUI P., ASSELIN M., BRAR S.K., BENMOUSSA H., BLAIS J.F. **Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters.** *Separation and Purification Technology*, v.61, p. 301–310, 2008.
- EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. **Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles.** *Journal of Luminescence*, v. 130, p. 2327-2331, 2010.

- EL NAAS, M.H.; AL-ZUAHAIR, S.; AL-LOBANEY, A.; MAKHLOUF, S. **Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater.** *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 180-185, 2009.
- EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M. **An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process.** *Journal of Hazardous Materials*, v.131, p.118-125, 2006.
- ESPIÑOZA-QUIÑONES, F.R.; FORNARI, M.M.T.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; SILVA, F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D.E.G. **Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 59-65, 2009.
- ESPIÑOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; DE PAULI, A.R.; PALÁCIO, S.M. **Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and its Compliance with Brazilian Protection Standards.** *Water Air Soil Pollution*, v. 226, p. 32, 2015.
- FAJARDO, A. S.; RODRIGUES, R. F.; MARTINS, R. C.; CASTRO, L. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M. **Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode.** *Chemical Engineering Journal*, v. 275, p. 331-341, 2015.
- FERNANDES, A.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. **Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 176, p. 183-200, 2015.
- FERREIRA, F.A.; CRUZ, R.S.; FIGUEIREDO, A.M.S. **Superbactérias – O problema mundial da resistência a antibióticos.** *Revista Ciência Hoje*, v. 48, p.23-27, 2011.
- FINO, D.; JARA, C.C.; SARACCO, G.; SPECCHIA, V.; SPINELLI. **Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, p. 405-411, 2005.
- FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, v.23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- GAD-ALLAH, T.A.; ALI, M.E.M.; BADAWY, M.I. **Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 751-755, 2011.
- GAO P., CHEN X., SHEN F., CHEN G. **Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter.** *Separation and Purification Technology*, v.43, p. 117–123, 2005.

- GANIYU, S.O.; HULLEBUSCH, E.D.V.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M.A. **Coupling of membrane filtration and advanced oxidation process for removal of pharmaceutical residues: a critical review.** *Separation and Purification Technology*, v. 156, p. 891-914.
- GARCIA-GALAN, M. J.; DIAZ-CRUZ, M. S.; BARCELO, D. **Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics.** *Trends in Analytical Chemistry*, v.27, p. 1008-1022, 2008.
- GARCIA, A. G; MIRANDA, V.M.; CIENFUEGOS, I. G. M.; SANCHEZ, P. T. A.; JUAREZ, M. C.; HERNANDEZ, I. L. **Industrial wastewater treatment by electrocoagulation-electrooxidation process powered by solar cells.** *Fuel*, v 149, p. 46-54, 2015.
- GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H.F. **Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation.** *Journal Chromatography*, v. 1160, p. 34-43, 2007.
- GIRARD, C.; GREVE, J.; LAMSHOFT, M.; FETZER, I.; MILTNER, A.; SCHAFFER, A.; KASTNER, S. **Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 198, p. 22-30, 2011.
- GITHINJI, L.J.M.; MUSEY, M.K.; ANKUMAH, R.O. **Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater.** *Water, Air and Soil Pollution*, v. 219, p. 191-201, 2011
- GOLET, E.M.; ALDER, A.C.; GIGER, W. **Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland.** *Environmental Science Technology*, v. 36, p. 3645-3651, 2002.
- GOLET, E.M.; ALDER, A.C.; HARTMANN, A.; TERNES, T.A.; GIGER, W. **Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection.** *Analytical Chemistry*, v.73, p.3632-3638, 2001.
- GOLET, E.M.; STREHLER, A.; ALDER, A.C.; GIGER, W. **Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction.** *Analytical Chemistry*, v.74, p.5455-5462, 2002.
- GOLET, E.M.; XIFRA, I.; SIEGRIST, H.; ALDER, A.C.; GIGER, W. **Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil.** *Environmental Science Technology*, v. 37, p. 3243-3249, 2003.
- GRUNG, M.; KALLQVIST, T.; SAKSHAUG, S.; SKURTVEIT, S.; THOMAS, K.V. **Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, p. 328-340, 2008.

- GUERRA, D.L.; OLIVEIRA, H.C.P.; CORREA DA COSTA, P.C.; VIANA, R.R.; AIROLDI, C. **Adsorption of chromium (VI) ions on Brazilian smectite: effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation.** *Catena*, v. 82, p. 35-44, 2010.
- GUERRA, R. **Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents.** *Chemosphere*, v. 44, p. 1737 – 1747, 2001.
- GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. **Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes.** *Química Nova*, v. 33, p. 66-679, 2010.
- GUO, H.G.; GAO, N.Y.; CHU, W.H.; LI, L.; ZHANG, Y.J.; GU, J.S.; GU, Y.L. **Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: kinetics, parameters and products.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, p. 3202-3213, 2013.
- HADDAD, T.; KUMMERER, K. **Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap.** *Chemosphere*, v.115, p.40-46, 2013.
- HALLING-SORENSEN, B.; LÜTZHOFT, H.C.H.; ANDERSEN, H.R.; INGERSLEV, F. **Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and Ciprofloxacin.** *Journal Antimicrob Chemother*, v. 46, p. 53-58, 2000.
- HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. **Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays** *Environmental Science Technology* , v.11, p.714-719, 1977; Correction: v.12, p.417 for a discussion of this method, 1978.
- HEBERER, T. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.** *Toxicology Letters* , v. 131, p. 5-17, 2002.
- HU, C.; WANG, S.; SUN, J.; LIU, H.; QU, J. **An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al₁₃ polymer formation.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 489, p. 234-240, 2016.
- ISA, M.M.; EZECHI, E.H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S.R.M. **Boron removal by electrocoagulation and recovery.** *Water Research*, v. 51, p. 113-123, 2014.
- JALIL, 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.

- JARA, C. C.; FINO, D.; SPRCCHIA, V.; SARACCO, G.; SPINELLI, P. **Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 70, p. 479-487, 2007.
- 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.
- JOHNSON, A.C.; KELLER, V.; DUMONT, E.; SUMPTER, J.P. **Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers.** *Science of the Total Environment*, v. 511, p. 747-755, 2015.
- JONES, O. A.; LESTER, J.N.; VOULVOULIS, N. **Pharmaceuticals: a threat to drinking water?** *Trends in Biotechnology*, v.23, p. 163-167, 2005.
- JORGENSEN, S.E.; HALLING-SORENSEN, B. **Drugs in the environment.** *Chemosphere* 40, 691-699, 2000.
- JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A.C.; GÖBEL, A.; MCARDELL, C.S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. **Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment.** *Water Research*, v. 39, p.3139-3152, 2005.
- KABDASLI, I.; ARSLAN, T.; OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; OLCAY, T. **Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 838-845, 2009.
- KARTHIKEYAN, K.G.; MEYER, M.T. **Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA.** *Science Total Environmental*, v. 361, p. 196-207, 2006.
- KATZUNG, B.G. **Farmacologia básica e clínica.** Guanabara Koogan, 6° Ed. Rio de Janeiro, 565, 1995.
- KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. **Human pharmaceuticals in the aquatic environment : a challenge to green chemistry.** *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2319-2364, 2007.
- KIRCHHOFF, M. M. **Promoting sustainability through green chemistry.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 44, p. 237 – 243, 2005.
- KLAFKE, A.V.; LOPES, R.R.; FRANKE, L.B. **Desempenho de sementes nuas e revestidas de azevém-anual em condições de estresse salino.** *Revista brasileira de Zootecnia*, v.41, p.1093-1099, 2012.

- KOBYA, M.; DEMIRBAS, E. **Evaluation of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation.** *Journal of water Process Engineering*, v. 8, p. 64-74, 2015.
- KOBYA, M.; CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M. **Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes.** *Journal of Hazardous Materials*, v.100 , p.163–178, 2003.
- KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOGLU, M. **Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v.133, p.172-176, 2006.
- 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 organics wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance.** *Environmental Science Technology*, v. 36, p.1202-1211, 2002.
- KUMMERER, K. **Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostics aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review.** *Chemosphere*, v. 45, p. 957-969, 2001.
- KUMMERER, K. **Significance of antibiotics in the environment.***Journal Antimicrob Chemother*, v. 52, p. 5-7, 2003.
- KUMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. **Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test.** *Chemosphere*, v. 40, p. 701–710, 2000.
- KUMMERER, K.; ALEXY, R.; HUTTIG, J.; SCHOLL, A. **Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics on environmental bacteria.** *Water Research*, v. 38, p. 2111-2116, 2004.
- LANGLOIS, M. H.; MONTAGUT, M.; DUBOST, J. P.; GRELLET, J.; SAUX, M. C. **Protonation equilibrium and lipophilicity of moxifloxacin.** *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 37, p. 389-393, 2005.
- LANZA, M. R. V. Pesquisas em tecnologias não convencionais de tratamento de efluentes industriais, 2008. Disponível em: http://media.fapesp.br/bv/uploads/pdfs/Investindo...pesquisadores_483_326_326.pdf. Acesso em 12 de junho de 2015.
- LARSSON, D.G.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. **Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals.** *Journal Hazard. Mater.*, v. 148, p. 751–755, 2007.

- LIMA, M.G.S.; LOPES, N.F.; MORAES, D.M.; ABREU, C.M. **Qualidade fisiológica de sementes de arroz submetidas a estresse salino.** *Revista Brasileira de Sementes*, v.27, p.54-61, 2005.
- LINDBERG, R.H.; BJORKLUND, K.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M.I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B.A.V. **Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants.** *Water Research*, v. 41, p. 613-619, 2007.
- LINDBERG, R.H.; WENNBERG, P.; JOHANSSON, M.I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B.A.V. **Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flow in five sewage treatment plants in Sweden.** *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 3421-3429, 2005.
- LINDBERG, R.H.; OLOFSSON, U.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M.I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B.A.V. **Behavior of Fluoroquinolones and Thrimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge.** *Environmental Science Technology*, v. 40, p.1042-1048, 2006.
- LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. **Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters.** *Water Research*, v. 39, p. 2219-2228, 2005.
- LIU, Y.; WANG, J.; YIN, Q. **The Crystal habit of ciprofloxacin hydrochloride monohydrate Crystal.** *Journal of Crystal Growth*, v.276, p. 237-242, 2005.
- LOCATELLI, M.A.F.; SODRÉ, F.F.; JARDIM, W.F. **Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry.** *Environmental Contamination Toxicology*, v. 60, p. 385-393, 2011.
- LORENA, S.; MARTI, C.; ROBERTO, S. **Comparative study between activated sludge versus membrane bioreactor for textile wastewater.** *Desalination Water Treatment*, v. 35, p. 101-109, 2011.
- MACRAE, W. D.; HUDSON, J. B.; TOWERS, G. H. N. **Studies on the pharmacological activity of amazonian Euphorbiaceae.** *Journal of Ethnopharmacology*, v. 22, p. 143-72, 1988.
- MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; QUINONES, F. R. E.; BOAVENTURA, R.A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. **Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 120-130, 2014.
- MANENTI, D.R.; MÓDENES, A.N.; SOARES, R.A.R.; PALÁCIO, S.M.; BORBA, F.H.; ESPINOZA-QUINONES; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P. **Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process.** *Environmental Technology*, v. 36, p. 496-506, 2015.

- MANSOORIAN, H.J.; MAHVI, A.H.; JAFARI, A.J.; **Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes.** *Separation and Purification Technology*, v. 135, p. 165-175, 2014.
- MASADEH, M.M.; ALZOUBI, K. H.; KHABOUR, O. F.; AL-AZZAN, S.I. **Ciprofloxacin-Induced Antibacterial Activity Is Attenuated by Phosphodiesterase Inhibitors.** *Current Therapeutic Research*, v.77, p. 14-17, 2015.
- MASCOLO, G.; BALEST, L.; CASSANO, D.; LAERA, G.; LOPES, A.; POLLICE, A.; SALERMO, C. **Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment.***Bioresource Technology*, v. 101, p 2585-2591, 2010.
- MCARDELL , C.S.; MOLNAR, E.; SUTER, M.J.-F.; GIGER, W. **Occurrence and Fate of Macrolide. Antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland.** *Environmental Science Technology*, v. 37, p. 5479-5486, 2003.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, v. 32, p. 188-197, 2009.
- MENESES, J.M.; VASCONCELOS, R.F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais.** *Química Nova*, v. 35, p.235-240, 2012.
- MEYER, B.N.; FERRIGNI, N.R.; PUTNAM, J.E.; JACOBSEN, L.B.; NICHOLS, D.E.; MCLAUGHLIN, J.L. **Brine Shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents.***Journal of Medicinal Plant Research*, v. 45, p. 35–36, 1982.
- MIAO, X-S.; BISHAY, SF.; CHEN, M.; METCALFE, C.D. **Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada.** *Environmental Science Technology*, v. 38, p. 3533-3541, 2004.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D.R. **Performance evaluation of na integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluente in batch system.** *Chemical engineering Journal*, v. 197, p. 1-9, 2012.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. **Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system.** *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 1-8, 2012.
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, p. 199-210, 2004.

- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. **Electrocoagulation (EC): science and applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 2001.
- MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 7. ed. New York: Wiley, 656 p., 2008.
- MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. **Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana.** *Revista Saúde Pública*, v. 36, p. 370-374, 2002.
- MOUEDHEN, M.; FEKI, M. P. W.; AYEDI, H. F. **Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 124-135, 2008.
- MURUGANANTHAN M., RAJU G. B., PRABHAKAR, S. **Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation.** *Separation and Purification Technology*. v.40, p.69–75, 2004.
- NCCLS. **Performance Standards for Antimicrobial Disk Susceptibility Tests**; Approved Standard—Eighth Edition. NCCLS document M2-A8 (ISBN 1-56238-485-6). NCCLS, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 USA, 2003.
- NETO, A.O.; DIAS, R.R.; RIBEIRO, V.A.; SPINACÉ, E.V.; LINARDI, M. **Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool.** *Eclética Química*, v. 3, p. 81-88, 2006.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
- NUNES, B.S.; CARVALHO, F.D.; GUILHERMINO, L.M.; STAPPEN, G.V. **Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing.** *Environmental Pollutant*, v. 144, p. 453-462, 2006.
- OLIVI, P.; COSTA, C. R.; ESPINDOLA, E.; BOTTA, C. M. R. **A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação.** *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- ONESIOS, K.M.; YU, J.T.; BOUWER, E. J. **Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review.** *Biodegradation*, v. 20, p. 441-466, 2009.
- ONZI, P.S.; HOFFMAN, S.P.; CAMARGO, A.L. **Avaliação do consumo de antimicrobianos injetáveis de um hospital privado no ano de 2009.** *Revista Brasileira de Farmácia Hospitalar e Serviços de Saúde*, São Paulo, v.2, p. 20-25, 2011.

- OUISSA, Y.A.; CHABANI, M.; AMRANE, A.; BENSMALI, A. **Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, p. 177-184, 2014.
- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; OLIVEIRA, C.C.; BORBA, F.H.; SILVA JR., F. G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 330-337, 2009.
- PALÁCIO, S.M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C.; MANENTI, D. R. **Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea (uv/tio2/h2o2) no tratamento de um efluente têxtil clorado.** *Engevista (UFF)*, v. 17, p. 407-420, 2015.
- PATRICK, G. L. **An Introduction to Medicinal Chemistry.** New York: Oxford University Press, 1995.
- PEREZ, L.S.; RODRIGUEZ, O. M.; REYNA, S.; SANCHEZ-SALAS, J.L.; LOZADA, J.D.; QUIROZ, M.A.; BANDALA, E.R. **Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes.** *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C – In Press*, 2015.
- PERINI, J.A.L.; MOYA, M.P.; NOGUEIRA, R.F.P. **Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH.** *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 259, p. 53-58, 2013.
- PICARD, T.; CATHALIFAUD-FEUILLADE, G.; MAZET, M.; VANDENSTEENDAM, C. **Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes.** *Journal Environmental Monitoring*, v. 2, p. 77-80, 2000.
- PROSAB, Rede Cooperativa de Pesquisas. Tratamento e Utilização de Esgotos Sanitários, 2006. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/prosab/livros/Esgoto-Prosab%20-%20final.pdf>. Acesso em 12 de fevereiro de 2015.
- RAJU G. B., KARUPPIAH M. T., LATHA S.S., PARVATHY S., PRABHAKAR S. **Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 144, p. 51–58, 2008.
- REGINATO, J. B.; LEAL, R. M. P. **Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira.** *Revista brasileira de Ciências do Solo*, v. 34, p. 601-616, 2010.
- RENEW, J.E.; HUANG, C-H. **Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography–electrospray mass spectrometry.** *Journal Chromatography A*, v. 1042, p. 113–121, 2004.

- RIBEIRO, C.; SCHEUFELE, F.B.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A.; BORBA, C.E. **Characterization of *Oreochromis niloticus* fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.482, p. 693-701, 2015.
- RIBEIRO, M.C.C.; MARQUES, B.M.; AMARRO FILHO, J. **Efeito da salinidade na germinação de sementes de quatro cultivares de girassol (*Helianthus annuus* L.).** *Revista Brasileira de Sementes*, v.23, p.281-284, 2001.
- RQI, REVISTA QUIMICA INDUSTRIAL. Contaminantes Emergentes. Disponível em: www.abq.org.br/rqi/dl.php?arquivo=2013/738/RQI-738. Acesso em 04 de fevereiro de 2015.
- ROCHA, D.P.; PINTO, G.F.; RUGGIERO, R.; OLIVEIRA, C.A.; GUERRA, W.; FONTES, S. A.P.; TAVARES, T.T.; MARZANO, I.M.; PEREIRA-MAIA, E.C. **Coordenação de metais a antibióticos como uma estratégia de combate à resistência bacteriana.** *Química Nova*, v. 34, p. 111-118, 2011.
- SABESP, Superintendência do Abastecimento de Água do Estado de São Paulo. Disponível em: www.sabesp.com.br. Acesso em 10 de setembro de 2015.
- SAHOO, S.; CHAKRABORTI, C.K.; BEHERA, P. K. **Qualitative analysis of a ciprofloxacin/HPMC mucoadhesive suspension.** *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, v. 3, p. 558-576, 2012.
- SAHPAZ, S.; BORIS, C. H.; LOIEAU, P. M.; CORTES, D.; HACQUEMILLER, R.; LAURENS, A.; CAVÉ, A. **Cytotoxic and antiparasitic activity from *Annonasenegalensis* seeds.** *Planta Medica*, v.60, p.538-40, 1994.
- SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P.K. **Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review.** *Environmental Science Pollut Research*, v. 21, p. 2397-2413, 2014.
- SANTOS, L.; HOMEM, V. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review.** *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 2304-2347, 2011.
- SEIFRTOVÁ, M.; NOVÁKOVÁ, L.; LINO, C.; PENA, A.; SOLICH, P. **An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental Waters.** *Analytica Chimica Acta*, v. 649, p. 158-179, 2009.
- SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. **Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater.** *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 987-993, 2003.

- SILVA, J. R. (2012); **Desenvolvimento de Metodologia para Eletrocoagulação de Ciprofloxacina por Agentes Oxidantes Gerados *in situ***. São Cristóvão, Universidade Federal de Sergipe, Dissertação (Mestrado).
- SOBRERO, M. S.; RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda com semillas de lechuga**. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Ed., Chile. 2004.
- SOUZA, M. V. N.; ALMEIDA, V.; SILVA, A. D.; COURI, M. R. C. **Ciprofloxacina, uma importante flouroquinolona no combate ao antraz**. *Revista Brasileira de Farmacologia*, v. 85, p. 13-18, 2004.
- STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, FEDERICA.; PRETALI, L.; PROFUMO, A.; FASANI, E.; ALBINI, A.; MIGLIAVACCA, R.; NUCLEO, E. **Photodegradation of fluoroquinolones in surfasse water and antimicrobial activity of the photoproducts**. *Water Research*, v. 46, p. 5575-5582, 2012.
- SUAREZ-ESCOBAR, A.; PATAQUADA-MATEUS, A.; LÓPEZ-VASQUEZ, A. **Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetic study**. *Catalysis Today, In Press*, 2015.
- TAVARES, W. Quinolonas In: Manual de antibióticos e Quimioterápicos Antiinfeciosos. 2ºEd., São Paulo: Atheneu, 1996.
- TERNES, T. A. **Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and Rivers**. *Water Research*, v. 32, p. 3245-3260, 1998.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.D.; SERVOS, M. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil**. *The Science of the Total Environment*, v. 225, p. 81-90, 1999.
- THIRUGNANASAMBANDHAN, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, P.J. **Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction**. *Renewable Energy*, v. 80, p. 101-108, 2015.
- TOLENTINO-BISNETO, R.; BIDOIA, E.D. **Comparação da eficiência dos eletrodos de carbono, titânio e TiRuO₂ na Desinfecção de águas**. *Salus-vita*, v.21, p. 67-74, 2002.
- TONON, D.; TONELLI, A.L.; FILHO, C.B.; BUENO, D.A.C. **Wastewater treatment by anaerobic filter and sand filter: Hydraulic loading rates for removing organic matter, phosphorus, pathogens and nitrogen in tropical countries**. *Ecological Engineering*, v. 82, p. 583-589, 2015.

- TOPP, E.; MONTEIRO, S.C.; BECK, A.; COELHO, B.B.; BOXALL, A.B.A.; DUENK, P.W.; KLEYWEGT, S.; LAPEN, D.R.; PAYNE, M.; SABOURIN, L.; LI, H.; METCALFE, C.D. **Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field.** *Science of the Total Environment*, v. 396, p. 52–59, 2008.
- VAN, C. D. L.; PATTYN, S.R. **In vitro activity of ciprofloxacin compared with those of other new fluorinated piperazinyl- substituted quinolone derivatives.** *Antimicrob Agents Chemother*, v. 25, p. 518-521, 1984.
- VASCONCELOS, T.G.; KUMMERER, K.; HENRIQUES, D.M.; MARTINS, A.F. **Ciprofloxacin in hospital effluente: Degradation by ozone and photoprocesses.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 1154-1158, 2009.
- VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. **Electrocoagulation of potable water.** *Water Research*, v. 18, p. 1355-1360, 1984.
- VILAR, V.J.P.; PINHO, L.X.; PINTOR, A.M.A.; BOAVENTURA, R.A.R. **Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation process.** *Solar Energy*, v. 85, p. 1927-1934, 2011
- WACHTER, N. (2014) **Degradação eletroquímica do antibiótico ciprofloxacina utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo.** São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, Dissertação (Mestrado).
- WISE, R. **Antimicrobial resistance: priority for action.** *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 49, p. 585-586, 2002.
- WITTE, B.; LANGENHOVE, H.V.; DEMEESTERE, K.; SAERENS, K.; WISPELAERE, P.; DEWULF, J. **Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H₂O₂.** *Chemosphere*, v. 78, p. 1142-1147, 2009.
- WOODLING, J.D.; LOPEZ, E.M.; MALDONADO, T.A.; NORRIS, D.O.; VAJDA, AM. **Intersex and other reproductive disruption of fish in wastewater effluent dominated Colorado streams.** *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, v. 144, p. 10-15, 2006.
- WREGG, M. **A ética da água.** *InformANDES*, (96):12, 2000.
- YANG, C-L. **Electrochemical coagulation for oily water demulsification.** *Separation and Purification Technology*, v.54, p. 388–395, 2007.
- YANG, C-L.; McGARRANHAN, J. **Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 40-47, 2005.

YETILMEZSOY, K.; DEMIREL, S.; VANDERBEI, R. J. **Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 171 p. 551–562, 2009.

XIA, G.; LU, Y.; XU, H. An energy-saving production of hydrogen peroxide via oxygen reduction for electro-Fenton using electrochemically modified polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode. *Separation and Purification Technology*, v.156, p. 553-560, 2015.

ZHANG, Z.; GROVER, D.P.; ZHOU, J.L. **Monitoring Pharmaceuticals residues in sewage effluents.** *Handbook of Water Purity and Quality*, p. 315–342, 2009.

ZHAO, H.; HU, C.; LIU, H.; ZHAO, X.; QU, J. **Role of Aluminum Speciation in the Removal of Disinfection Byproduct Precursors by a Coagulation Process.** *Environmental Science Technology*, v. 42, p. 5752-5758, 2008.