

Tratamento de Efluente do Fármaco Ciprofloxacina em Reator de Eletrocoagulação Utilizando Eletrodos de Alumínio

C. SANTOLIN¹, F.R. ESPINOZA-QUINONES¹, A.R.C de SOUZA¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: carlasantolin@outlook.com

RESUMO - Ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico sintético, da classe fluoroquinolona que apresenta baixa biodegradabilidade e efeitos tóxicos sobre bactérias ambientais. Este trabalho buscou determinar as condições ótimas para a redução da CIP como efluente sintético, utilizando o tratamento de eletrocoagulação (EC), por meio de um reator de escala laboratorial montado com placas de alumínio (Al^+). Os experimentos foram realizados a partir de soluções padrão com concentrações máximas de 25 mgL^{-1} de CIP. Os parâmetros operacionais do reator: pH inicial, corrente elétrica e tempo de reação, foram otimizados baseados na redução da concentração da CIP, através de um planejamento fatorial completo 3^3 seguido de metodologia de superfície de resposta, onde a concentração da CIP foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis. As melhores condições encontradas para o reator foram pH 3,0, corrente elétrica 1,0 A e tempo 90 minutos, onde pode-se obter a redução de 98% da concentração de CIP na solução.

1. INTRODUÇÃO

Um assunto que vem ganhando destaque no campo da pesquisa científica nos últimos anos é o descarte de fármacos e antibióticos no meio ambiente. Os riscos e efeitos dessas espécies sem tratamento, têm sido vastamente discutidos, sendo que, o principal foco da discussão, atualmente, encontra-se na avaliação da capacidade de remoção e destruição destes, através de sistemas de tratamento de efluentes. Considerando-se estudos de exposição ambiental, concentrações de antibióticos na faixa de $ng\text{-}\mu g\text{ L}^{-1}$ vêm sendo reportadas na literatura. Foram encontrados em esgoto bruto na Itália, estações de tratamento de efluentes (ETE) na França, Grécia, Suécia e Suíça, águas subterrâneas na Alemanha, e em águas superficiais nos EUA (Golet et al. 2001; Stackelberg et al. 2004; Kolpin et al. 2002). A classe mais preocupante ambientalmente é a de antibióticos. Este tipo de fármaco apresenta alta toxicidade para bactérias ambientais, o que a longo prazo leva ao desenvolvimento de espécies bacterianas resistentes. Outro fator de grande preocupação é o fato de apresentarem baixa biodegradabilidade (Bila e Dezotti, 2003).

Dentre as classes de antibióticos de maior relevância ambiental estão as fluoroquinolonas. A ciprofloxacina (CIP) pertencente a esta classe tem ganhado maior atenção da comunidade científica, por ser um composto com largo espectro de ação, é um dos antibióticos mais prescritos para o tratamento de diversas infecções por atuar contra uma vasta gama de bactérias gram-negativas e gram-positivas. A preocupação com este fármaco e seus resíduos

dispostos no meio ambiente, se dá devido a sua resistência a ser removido e/ou degradado, e aos efeitos tóxicos mais acentuados que ela exerce sobre bactérias (Halling et al. 2000). Por ser amplamente utilizada, a CIP vem sendo identificada em estações de tratamento de esgotos, águas superficiais e efluentes hospitalares. Segundo Vasconcelos (2006), as concentrações ambientais medidas no efluente hospitalar são em média $65 \pm 45 \mu\text{g L}^{-1}$.

Dessa maneira, tornam-se necessárias tecnologias de tratamento de efluentes adequadas à conversão de fármacos como a CIP à espécies menos tóxicas e/ou mais suscetíveis a tratamento microbiológico. Uma alternativa é a eletrocoagulação. Esse processo gera a desestabilização das moléculas presentes no líquido a ser tratado, através da diferença de potencial elétrico aplicado aos eletrodos, como consequência espécies catiônicas são geradas pelo ânodo, reagindo com os colóides da solução tratada flotando em forma de hidróxidos. A interação do eletrodo de alumínio gerado pela descarga do cátodo na solução do efluente causa um efeito de coagulação, assim anulando as cargas negativas das partículas e potencializando a reação do processo, junto com a formação de bolhas, as quais são responsáveis pela flotação das partículas sólidas. O processo físico-químico que ocorre no reator de eletrocoagulação ocorre por meio de 3 processos: coagulação, flotação e gravidade (Tauchert, 2012).

Sendo assim, o objetivo do sistema é a remoção/redução das partículas poluentes do antibiótico ciprofloxacina através do reator de eletrocoagulação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e parâmetros físico-químicos

A solução padrão utilizada neste estudo, foi preparada a partir de solubilização do princípio ativo cloridrato de ciprofloxacina (CIP) em água destilada e deionizada, na concentração de 25 mg L^{-1} . Com uma sonda multiparâmetros mediu-se os valores de condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos. O pH foi medido diretamente com o pHmetro.

2.2. Reator de eletrocoagulação

Foi construído um Reator de Eletrocoagulação em escala laboratorial, com capacidade de 1000mL, com um conjunto de 6 eletrodos de alumínio (15,5 cm de altura x 9,0 cm de largura x 0,3 cm de espessura) separados a uma distância de 2,5 cm, acoplados em paralelo a uma fonte estabilizadora de corrente contínua, modelo DC Power Supply FA 3005. Para incrementar a condutividade foi adicionado $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl.

2.3. Análise Espectrofotométrica Uv-vis

Inicialmente fez-se uma varredura da solução padrão para identificar-se o comprimento de onda de máxima absorção para CIP, variando o comprimento de onda entre 190 e 900 nm. A partir do comprimento de onda encontrado, fez-se uma curva de calibração, por meio de soluções preparadas em diferentes concentrações variando entre 0,15 mgL⁻¹ e 25 mgL⁻¹. As leituras espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (PG Instruments, modelo T80), em cubetas de quartzo.

2.4. Planejamento Experimental

Com o objetivo de reduzir o número inicial de experimentos a serem realizados para obter-se o ponto ótimo para remoção de CIP por meio de eletrocoagulação, fez-se um planejamento experimental completo 3³, totalizando 27 experimentos. Três parâmetros operacionais do reator de eletrocoagulação foram avaliados e variados em três níveis (-1, 0, 1), sendo eles: pH inicial da solução de CIP 25 mg L⁻¹(3,5;5,0 e 6,5), corrente elétrica (1,2,3), e tempo de reação (30,60,90).

Ao final do planejamento experimental, submeteu-se os dados a análise estatística através do pacote estatístico Statistica (Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc). Realizou-se análises dos principais efeitos, interações, análise de variância (ANOVA) e superfícies de respostas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da solução padrão

A caracterização do efluente nada mais é do que a medida dos dados iniciais do efluente antes da eletrocoagulação. Obteve-se da solução padrão um pH inicial de 5,24 , 3,48 mgL⁻¹ de oxigênio dissolvido, 25 mgL⁻¹ de sólidos totais e 50 μ S/cm de condutividade elétrica. Além disso, após realizada a varredura encontrou-se como comprimento de onda de máxima absorbância 275 nm e uma absorbância de 2,4223.

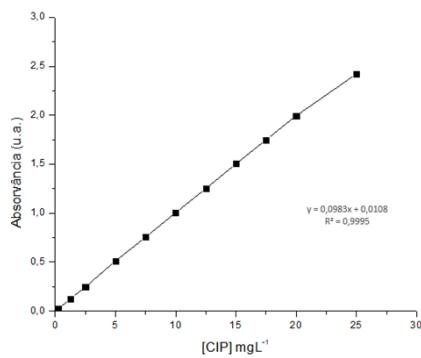
3.2. Análise espectrofotométrica UV-vis

Após realizada a varredura, a curva de calibração foi preparada com a solução em seu pH natural (pH=5,0), uma vez que este não influenciou sobre o comprimento de onda de máxima absorção. O resultado obtido do ajuste linear dos dados é considerado bom($R^2 = 0,9995$), assim o coeficiente angular pode ser aceito. O coeficiente angular da reta equivale ao ϵ , portanto, o ϵ da CIP é igual a 0,099 L mgL⁻¹cm⁻¹. A partir dos dados de absorbância obtidos nas leituras das amostras da solução padrão tratada, pode-se determinar a porcentagem de redução da CIP na solução. O cálculo da redução pode ser obtido por meio da equação 1.

$$x = \frac{Abs f - Abs i}{Abs i} \times 100 \quad (1)$$

onde, x = % redução da CIP Abs f = Absorbância final Abs i = Absorbância inicial

Figura 1 - Ajuste linear dos dados de absorbância



3.3. Planejamento Experimental

Os resultados da aplicação do delineamento experimental 3³ completo utilizado para obter as respostas de degradação da CIP, bem como as interações entre os níveis das variáveis da eletrocoagulação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do planejamento experimental variando pH, tempo e corrente

Experimento	pH	Corrente (A)	Tempo (min)	Absorbância (nm)	% Redução [CIP]
1	6,5	3	90	0,6387	74,45
2	6,5	3	60	0,3193	87,45
3	6,5	3	30	0,8003	67,87
4	6,5	2	90	0,1780	93,20
5	6,5	2	60	0,1886	92,77
6	6,5	2	30	0,0533	96,60
7	6,5	1	90	0,1883	92,78
8	6,5	1	60	0,2227	91,38
9	6,5	1	30	0,2680	89,53
10	5	3	90	0,2886	88,70
11	5	3	60	0,4043	83,99
12	5	3	30	0,9043	63,64
13	5	2	90	0,2783	89,11
14	5	2	60	0,1170	95,67
15	5	2	30	0,3427	86,49
16	5	1	90	0,2120	91,81
17	5	1	60	0,3017	88,16
18	5	1	30	0,2573	89,97
19	3,5	3	90	0,3440	86,44
20	3,5	3	60	0,7770	68,79

21	3,5	3	30	0,1890	92,75
22	3,5	2	90	0,1903	92,70
23	3,5	2	60	0,1477	94,43
24	3,5	2	30	0,1560	94,09
25	3,5	1	90	0,0943	98,27
26	3,5	1	60	0,1810	93,07
27	3,5	1	30	0,1560	94,09

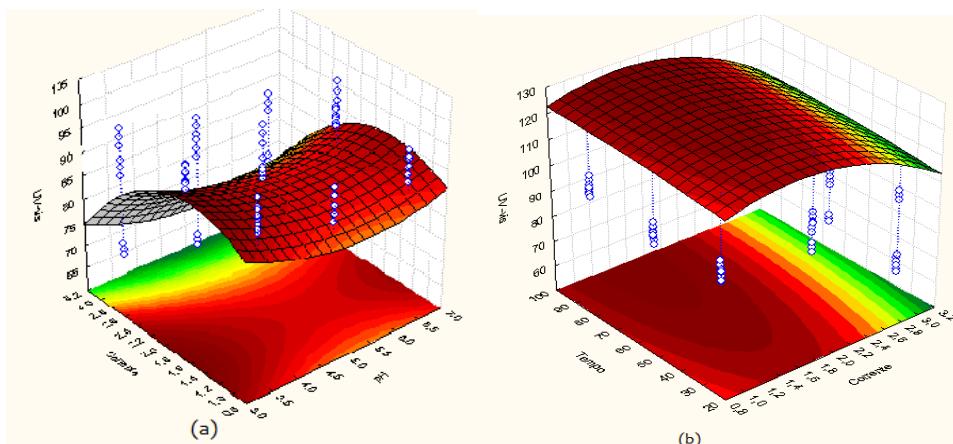
Na Tabela 3, é apresentado que a menor [CIP] foi obtida no experimento 25. Após 90 minutos de degradação, em corrente 1 A e pH 3,5, obteve-se 98,2% de remoção da CIP.

No processo de eletrocoagulação pode-se notar, uma discreta tendência ao aumento do pH que ocorre pelo processo de adição de coagulante na forma de alumínio à solução. Uma das vantagens da eletro floculação é a capacidade de neutralizar o pH do efluente. A inversão de polaridade do eletrodo passa a liberar mais íons alumínio e a formar maior quantidade de hidroxila aumentando o pH e a eficiência de remoção. O aumento do pH também pode ser atribuído ao consumo de H⁺ decorrente da formação de hidrogênio no cátodo proveniente da eletrólise da água (Cerqueira, 2006).

A partir dos dados obtidos fez-se análise de variância ANOVA, confirmando-se que a equação do modelo previsto é válida no intervalo de confiança de 95%, quando Fcalculado (14,27) > Festatístico (1,4). Pode-se afirmar que os valores das respostas experimentais resultaram em uma reprodução aceitável dos dados, validando os modelos propostos.

Para melhor visualização da análise estatística foram construídas superfícies de resposta, a partir do modelo estatístico proposto em função da resposta [CIP] conforme apresentado nas Figuras 2(a) e 2(b), respectivamente, mantendo fixo um dos parâmetros nos seus valores ótimos. Segundo o programa Statistica as condições ótimas para a degradação da CIP dentro da faixa estudada são: pH = 3,0; tempo = 90 min e corrente = 1,0 A.

Figura 2- Superfície de resposta da [CIP] em função de (a) pH e corrente (tempo fixo em 90 min) (b) corrente e tempo (pH em 3)



4. CONCLUSÃO

Para o tratamento do efluente de ciprofloxacina, onde o interesse maior é na remoção de concentração, a eficiência obtida pelo método de eletrocoagulação é viável tecnicamente, pois este parâmetro apresentou redução de 98,2%. Porém, mediante análise estatística pode-se notar que uma redução com maior confiabilidade dos resultados seria dada, nas condições de pH 3,0, corrente elétrica aplicada de 1,0 A e tempo de reação próximo a 90 minutos. Estes valores otimizam o reator de eletrocoagulação para o tratamento deste efluente. Novos testes serão realizados com a aplicação desta otimização. Durante o estudo percebeu-se que o pH neutro do efluente contribuiu para a formação de flocos com diâmetros ótimos para a ascensão destes junto as bolhas de gases formados na eletroflotação. Mediante tais resultados, pode-se concluir que a eletrocoagulação age com eficiência no que diz respeito a degradação da ciprofloxacina, quando atendida as condições ideais para o reator. Então, a eletrocoagulação surge como uma boa alternativa para o tratamento de resíduos fármacos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BILA, D.M., DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Quim Nova* 26, São Paulo, 2003.
- CERQUEIRA, A. A. Aplicação de técnicas de eletroflocação no tratamento de efluentes têxteis. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- 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 (15), p. 3632-3638, 2001.
- HALLING-SØRENSEN, B.; LÜTZHOFT, H.C.H.; ANDERSEN, H.R.; INGERSLEV, F. Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and Ciprofloxacin. *J Antimicrob Chemother* v.46, p.53-58, 2000
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBAR, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p.1202-1211, 2002.
- STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science Total Environmental*. v. 329, 99-113, 2004.
- TAUCHERT, T.A. Desenvolvimento de um Sistema de Eletrocoagulação aplicado ao Tratamento de Efluentes de Curtume. Monografia para conclusão de curso. Novo Hamburgo, 2012.
- VASCONCELOS, T.G. Antimicrobial ciprofloxacin in hospital effluent: environmental exposure, risk assessment and degradation through advanced oxidation processes. Tese de Doutorado. Santa Maria-RS, 2006.