

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CESAR AUGUSTO KAPPES**

**REMOÇÃO DO MICROCONTAMINANTE CIPROFLOXACINA EM  
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA APLICANDO PROCESSO  
ELETROLÍTICO**

**MEDIANEIRA**

**2021**

**CESAR AUGUSTO KAPPES**

**REMOÇÃO DO MICROCONTAMINANTE CIPROFLOXACINA EM  
ÁGUA RESIDUÁRIA SINTÉTICA APLICANDO PROCESSO  
ELETROLÍTICO**

**Removal of ciprofloxacin microcontaminant in synthetic wastewater applying  
electrolytic process**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Licenciado em Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientador(a): Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa  
Junior

**MEDIANEIRA**

**2021**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**CESAR AUGUSTO KAPPES**

**REMOÇÃO DO MICROCONTAMINANTE CIPROFLOXACINA EM ÁGUA RESIDUÁRIA  
SINTÉTICA APLICANDO PROCESSO ELETROLÍTICO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 08/12/2021

---

Ismael Laurindo Costa Junior  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Renata Mello Giona  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Eduardo Borges Lied  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**MEDIANEIRA**

**2021**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, acima de tudo, pelo dom da vida e sabedoria concedida para realizar este trabalho com esmero.

A meu amigo e orientador Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior pela oportunidade de realizar esse trabalho, pela confiança, paciência, correções e grandes ensinamentos.

Aos meus queridos pais, Davi Kappes e Regina Kappes, pelo apoio, paciência e todos os esforços realizados para que este momento fosse possível.

A Minha irmã, Eloisa C. Kappes, para quem espero ser, algum dia, exemplo e fortaleza.

A minha excepcional amiga, Andressa Rockenbach, por todo o apoio e incentivo nesta caminhada.

Agradeço aos meus amigos, Nicolás H. Beathalter e Evelyn Sales, por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira, pela infraestrutura. Ao corpo docente de Licenciatura em Química (Departamento de química, ciências humanas, física e matemática), técnicos de laboratório e demais funcionários, por toda a ajuda, aprendizado e por terem proporcionado a minha formação acadêmica.

Por fim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e para a minha formação acadêmica.

## RESUMO

A Ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico da classe das fluoroquinolonas, possui baixa biodegradabilidade e com possíveis efeitos tóxicos no meio ambiente. Pelo uso extensivo é considerada um poluente emergente presente em compartimentos ambientais como águas, lodos e esgotos que contribui para o fenômeno da resistência a antimicrobianos. Este trabalho buscou estudar as condições ótimas para a remoção da CIP em água residuária sintética, utilizando o tratamento de eletrolítico, por meio de um reator em escala laboratorial utilizando eletrodos de alumínio. Os experimentos foram realizados a partir de soluções padrão com concentrações de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP. Os parâmetros operacionais do reator pH inicial, tensão e concentração de NaCl foram otimizados baseados na redução da concentração da CIP, por meio do planejamento fatorial completo  $2^3$  seguido de otimização pela metodologia de superfície de resposta empregando delineamento composto central rotacional (DCCR). Após a otimização avaliou-se a cinética de remoção no tempo de 120 min com monitoramento da concentração de CIP, DQO, perda de massa dos eletrodos, pH, concentração de  $\text{Al}^{3+}$  na solução e a avaliação do lodo gerado por espectroscopia no infravermelho (FT-IR). A melhor condição operacional obtida foi pH = 7,6; Tensão = 5,6 V e  $[\text{NaCl}] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ , com previsão de remoção de 78,52% no tempo de 30 min. A cinética da reação se ajustou ao modelo cinético de segunda-ordem, tanto para a remoção de CIP quanto para a remoção da DQO, apresentando os coeficientes de correlação  $R^2$  de 0,98 e 0,88, respectivamente. A análise de FT-IR sugere que além da remoção da CIP por mecanismo de eletrocoagulação, que se baseiam em adsorção há também a ocorrência da degradação pelo mecanismo de eletro-oxidação, promovido por espécies oxidantes como íon hipoclorito e radical hidroxila. Em linhas gerais o processo eletrolítico aplicado mostrou-se favorável para a remoção de CIP em água residuária sintética.

**Palavras-chave:** eletrocoagulação; eletro-oxidação; poluentes emergentes; otimização.

## ABSTRACT

Ciprofloxacin (CIP) is an antibiotic of the fluoroquinolone class, has low biodegradability and possible toxic effects on the environment. Due to its extensive use, it is considering an emerging pollutant present in environmental compartments such as water, sludge and sewage that contributes to the phenomenon of resistance to antimicrobials. This work aimed to study the optimal conditions for the removal of CIP in synthetic wastewater, using electrolytic treatment, through a laboratory scale reactor using aluminum electrodes. The experiments performed using standard solutions with concentrations of  $10 \text{ mg L}^{-1}$  of CIP. The operational parameters of the reactor initial pH, voltage and NaCl concentration optimized based on the reduction of the CIP concentration, by means of  $2^3$  full factorial design followed by optimization by the response surface methodology employing central composite rotational design (DCCR). After optimization, the removal kinetics evaluated in a time of 120 min with monitoring of CIP concentration, QOD, electrode mass loss, pH,  $\text{Al}^{3+}$  concentration in the solution and the evaluation of the sludge generated by infrared spectroscopy (FT - GO). The best operating condition obtained was pH = 7.6; Voltage = 5.6 V and  $[\text{NaCl}] = 0.6 \text{ g L}^{-1}$ , with a predicted removal of 78.52% within 30 min. The reaction kinetics fitted to the second-order kinetic model, both for CIP removal and for COD removal, presenting the  $R^2$  correlation coefficients of 0.98 and 0.88, respectively. The FT-IR analysis suggests that in addition to the removal of CIP by electrocoagulation mechanism, which are based on adsorption, there is also the occurrence of degradation by the electro-oxidation mechanism, promoted by oxidizing species such as hypochlorite ion and hydroxyl radical. In general terms, the applied electrolytic process proved to be favorable for the removal of CIP in synthetic wastewater.

**Keywords:** electrocoagulation; electro-oxidation; emerging pollutants; optimization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da ciprofloxacina .....	17
Figura 2. Processo eletrolítico .....	19
Figura 3. Mecanismos envolvidos na formação de flocos .....	22
Figura 4. Principais mecanismos de eletroflotação .....	23
Figura 5. Rotas de degradação de poluentes por eletro-oxidação .....	24
Figura 6 Reator utilizado nos ensaios eletrolíticos .....	27
Figura 7. Regressão linear que correlaciona às massas dos reagentes em função da DQO no efluente doméstico sintético reconstituído .....	28
Figura 8. a) Espectro de absorção UV-Vis da CIP. pH 7, Concentração de 5 mg L <sup>-1</sup> . b) Espectro infravermelho da CIP.....	32
Figura 9. Curvas de calibração na faixa de 2 a 22 mg L <sup>-1</sup> para CIP em pHs 4, 6, e 8. ....	33
Figura 10. Diagrama de Pareto para remoção (%) do fármaco CIP por processo eletrolítico .....	35
Figura 11. Eficiência do processo eletrolítico na remoção da CIP em água residuária sintética obtidas nos ensaios do DCCR.....	36
Figura 12. Diagrama de Pareto para a remoção (%) do fármaco CIP no processo eletrolítico pelo DCCR .....	37
Figura 13. Superfícies de resposta para a remoção (%) do fármaco CIP pelo processo eletrolítico conforme o DCCR.....	38
Figura 14. Variação da eficiência de remoção do CIP em função do pH. [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , t= 30 min, tensão= 5,6 V e [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> .....	40
Figura 15. Diagrama de predominância das espécies alumínio em solução .....	40
Figura 16. Distribuição das espécies de CIP em Função do pH .....	41
Figura 17. Variação da eficiência de remoção do CIP em função da tensão elétrica aplicada. [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , t= 30 min, pH= 7,6 e [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> .....	42
Figura 18. Variação da eficiência de remoção do CIP em função da concentração do eletrólito suporte (NaCl). [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , t= 30 min, tensão= 5,6 V e pH = 7,6 .....	43
Figura 19. Variação da eficiência de remoção do CIP em função do tempo e [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> , tensão= 5,6 V e pH = 7,6.....	44
Figura 20. Perfil cinético de remoção da CIP em função do tempo e [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , [DQO] =400 mg L <sup>-1</sup> , [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> , tensão= 5,6 V e pH = 7,6.....	45
Figura 21. Perfil cinético de remoção da DQO em função do tempo . [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , [DQO] =400 mg L <sup>-1</sup> , [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> , tensão= 5,6 V e pH = 7,6.....	45
Figura 22. Perfil cinético da variação do pH em função do tempo. [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , [DQO] =400 mg L <sup>-1</sup> , [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> e tensão= 5,6 V .....	46
Figura 23 Perfil cinético da concentração de Al <sup>3+</sup> em função do tempo . [CIP] =10 mg L <sup>-1</sup> , [DQO] =400 mg L <sup>-1</sup> , [NaCl] = 0,6 g L <sup>-1</sup> e tensão= 5,6 V.....	47
Figura 24. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de primeira ordem e segunda-ordem. a) CIP e b) DQO .....	48

<b>Figura 25. Perda de massa do eletrodo de alumínio durante o processo eletrolítico ao longo do tempo de 120 min.....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 26. Balanço de massa do Al na solução e no lodo gerado.....</b>	<b>50</b>
<b>Figura 27. Espectros FTIR do lodo seco gerado ao longo do tempo de 120 min .....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 28. Proposta de mecanismo de degradação para CIP meio oxidativo contendo espécies cloradas .....</b>	<b>53</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Problemas ambientais ocasionados pela presença de antibióticos residuais.....	16
Tabela 2. Presença da CIP em diferentes matrizes .....	18
Tabela 3. Aplicações de processos eletrolíticos para poluentes emergentes...20	
Tabela 4. Constituintes, reagentes e concentrações de sais minerais incorporados ao esgoto sintético .....	28
Tabela 5. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo $2^3$ para o processo eletrolítico.....	29
Tabela 6. Matriz do planejamento fatorial completo $2^3$ com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção da CIP em água residuária sintética .....	34
Tabela 7. Matriz do planejamento DCCR com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção da CIP em água residuária sintética .....	35
Tabela 8. Modelos matemáticos e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para remoção de CIP segundo o DCCR .....	37
Tabela 9. ANOVA do modelo quadrático para eficiência de remoção do CIP....	38
Tabela 10. Dados cinéticos para o processo eletrolítico de remoção da CIP e DQO .....	48

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>14</b>
3.1 Poluentes emergentes	14
3.2 Fármacos residuais	14
3.3 Antibióticos como poluentes	15
3.4 Ciprofloxacina	17
3.5 Processos Eletrolíticos	18
3.5.1 Eletrocoagulação	20
3.5.2 Eletroflotação	22
3.5.3 Eletro-oxidação	23
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
4.1 Reagentes, padrões e soluções	25
4.2 Determinações analíticas	25
4.4 Água residuária sintética	27
4.5 Otimização das condições experimentais	28
4.6 Estudo da influência dos parâmetros operacionais do reator	29
4.8 Análise do lodo gerado	31
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>32</b>
5.1 Caracterização da Ciprofloxacina	32
5.2 Otimização das condições de degradação	34
5.3 Efeitos das variáveis do processo eletrolítico	39
5.3.1 Efeitos do pH inicial	39
5.3.2 Efeitos da Tensão (V)	42
5.3.3 Efeito do eletrólito suporte (NaCl)	42
5.3.4 Efeito do tempo no processo eletrolítico	43
5.4 Cinética do processo eletrolítico aplicado a água residuária sintética	44
5.4.1 Perfil cinético da CIP, DQO, pH e Al <sup>3+</sup>	44
5.4.2 Ajuste dos modelos cinéticos de primeira-ordem e segunda-ordem aos dados experimentais de remoção da CIP e DQO	47

<b>5.5 Análise do lodo gerado</b>	<b>49</b>
5.5.1 Perda de massa do eletrodo de alumínio	49
5.5.2 Análise FT-IR do lodo seco	51
<b>5.6 Proposta de mecanismo de remoção da CIP</b>	<b>52</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>55</b>
<b>6 REFÊRENCIAS</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial, juntamente com o aumento no número de medicamentos disponíveis no mercado, observa-se um aumento no consumo de medicamentos. Assim, torna-se essencial que haja o monitoramento bem como a realização de estudos que visem a remoção de fármacos residuais no meio ambiente visto que eles são encontrados em diversos compartimentos.

Uma das principais rotas de entrada dos fármacos no meio ambiente deve-se a ineficiência das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Outro fator que contribui para a ocorrência é a baixa absorção que esses medicamentos apresentam nos organismos, sendo excretados inalterados ou parcialmente metabolizados.

Os fármacos são desenvolvidos de modo a serem resistentes a degradação, o que continua ocorrendo mesmo após atingirem o meio ambiente, onde poderão causar problemas à biota. Das diversas categorias de medicamentos, os antibióticos ganham destaque na literatura, uma vez que no meio ambiente podem produzir o fenômeno de resistência bacteriana.

Desses antibióticos, destaca-se a ciprofloxacina (CIP), que possui uso crescente e pode ser encontrada em matrizes ambientais. Isso posto, existe a necessidade de estudos de monitoramento desses fármacos, assim como a avaliação da sua degradabilidade por métodos não convencionais.

O desenvolvimento de métodos capazes de remover fármacos do meio ambiente, mesmo após tratamentos convencionais, pode evitar a exposição dessas substâncias nos ecossistemas, reduzindo o número de bactérias resistentes.

Desse modo, nesta pesquisa buscou-se estudar a remoção da ciprofloxacina empregando um sistema eletrolítico com eletrodo de alumínio aplicado à remoção desse micropoluente em água residuária sintética.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Utilizar o processo eletrolítico empregando eletrodo de alumínio e avaliar o seu potencial para a remoção do antibiótico ciprofloxacina em água residuária sintética.

### **2.2 Objetivos específicos**

- a) Otimizar as condições experimentais do processo de eletrolítico empregando delineamentos experimentais para remoção da ciprofloxacina;
- b) Estudar os efeitos das variáveis tensão elétrica, concentração de NaCl e pH sobre a eficiência de remoção de ciprofloxacina em água residuária sintética usando eletrodo de alumínio;
- c) Obter a cinética de remoção da ciprofloxacina e DQO nas condições otimizadas para o processo eletrolítico;
- d) Propor um mecanismo de remoção da CIP no processo eletrolítico estudado.

## **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **3.1 Poluentes emergentes**

Entende-se por Poluentes Emergentes – ou Contaminantes Emergentes – uma variedade de substâncias com potencial poluidor e que, em geral, não são monitoradas pelos órgãos reguladores (GEISSEN et al., 2015). Sua origem principal é de fonte antropogênica, podendo provir de efluentes hospitalares, industriais, domésticos, ou ainda de atividades agrícolas e pecuárias (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Não há legislação específica que trate dos Poluentes Emergentes (PE), portanto, cabe as pesquisas em desenvolvimento apontarem os efeitos dessas substâncias nos diferentes ambientes. Em uma segunda instância, decorrente desses trabalhos, espera-se que criem-se dispositivos normativos reguladores capazes de mitigar o problema (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Uma das características dos PE é a baixa concentração em que são encontrados nos sistemas em estudo, muitas vezes nas faixas de picograma e micrograma, dificultando assim sua identificação e quantificação. Esse problema acarreta ainda uma grande dificuldade em conhecer os efeitos de médio e longo prazo na saúde humana e nos ecossistemas (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Outra característica é serem pseudo-persistentes onde tem-se a entrada continua em baixas doses, capazes de tornar continua a concentração ambiental, mesmo havendo mecanismos de remoção natural em alguns casos.

A grande variedade de PE, o que inclui fármacos, pesticidas, produtos de higiene e limpeza, efluentes de indústrias etc., apresentam também uma variedade de efeitos ambientais, como a desregulação endócrina, bioacumulação, persistência ambiental entre outras (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007; PEAKE et al., 2016).

### **3.2 Fármacos residuais**

Dentre a classe dos poluentes emergentes, destacamos os fármacos. Parte significativa dessas substâncias não são absorvidas pelo organismo humano, sendo excretadas no esgoto doméstico ou na produção agropecuária, onde estão presentes nos dejetos e resíduos. Em ambos os casos, chegam a corpos hídricos devido a ineficiência de remoção nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e dos mecanismos adotados no manejo de resíduos rurais (STUMPF et al., 1999). Após o uso dos fármacos, ressaltamos que esses podem ser excretados de três formas: metabolizados, hidrolisados ou na forma original (MELO et al., 2009).

Por terem uso terapêutico, os fármacos são desenvolvidos para serem resistentes, portanto, quando os tratamentos que deveriam servir para remoção falham, esses chegam ao meio ambiente, onde podem permanecer, causando impacto à biota (BILA; DEZOTTI, 2003).

Várias classes farmacêuticas têm sido encontradas em águas superficiais e subterrâneas em vários estudos já realizados, como é o caso dos antibióticos, hormônios, antilipêmicos, anti-inflamatórios, analgésicos, antidepressivos, drogas ilícitas entre outras (MELO et al., 2009; WATKINSON et al., 2007; HIRSCH et al., 1999; CHRISTIAN et al., 2003).

Os efeitos causados pelos fármacos no ambiente podem afetar qualquer nível hierárquico, sendo que já na concentração de  $\text{ngL}^{-1}$  são capazes de ocasionar mudanças na biota (MELO et al., 2009). No entanto, muitos efeitos ainda são desconhecidos ou mimetizados por outros compostos dada a complexidade dos ambientes e compartimentos que podem ser afetados.

### **3.3 Antibióticos como poluentes**

Em meio aos diferentes tipos de fármacos, os antibióticos são um importante grupo dentro da medicina. São utilizados principalmente no tratamento de infecções, sejam elas em humanos ou animais (HIRSCH et al., 1999). E, assim como os demais fármacos, os antibióticos também não são totalmente absorvidos pelo organismo humano e animal, sendo, dessa forma, lançados na natureza – metabolizados ou não –, pela ineficiência das ETEs (STUMPF et al., 1999).

Prever o destino e os efeitos dos antibióticos na biota é uma tarefa complexa, pois são influenciados por uma série de fatores, desde propriedades físico-químicas até a condição do solo (REGITANO; LEAL, 2010).

Todavia, um dos efeitos causados pelo uso indiscriminado de antibióticos é o aumento da resistência bacteriana, sendo esse um fenômeno irreversível e potencialmente prejudicial à saúde pública (PINTO, 2011). Na literatura, encontram-se exemplos de antibióticos que já se apresentam como um problema ambiental, podendo ser encontrados no meio ambiente (Tabela 1).

**Tabela 1. Problemas ambientais ocasionados pela presença de antibióticos residuais**

<b>Fármaco</b>	<b>Matriz ambiental</b>	<b>Problemas causados</b>	<b>Referências</b>
Amoxicilina	Água superficial	Resistencia bacteriana	Cristian et al. (2003)
Ciprofloxacina	Água superficial, solo/sedimentos	Resistência bacteriana	Boxall et al. (2005)
Tetraciclina	Água residuária, solo, água superficial	Resistencia bacteriana; Produtos tóxicos provenientes da degradação	Lindsey et al. (2001)
Eritromicina	Água residuária; água superficial	Resistência bacteriana.	Zapparoli; Camara; Beck (2011)

**Fonte: Autoria própria (2021)**

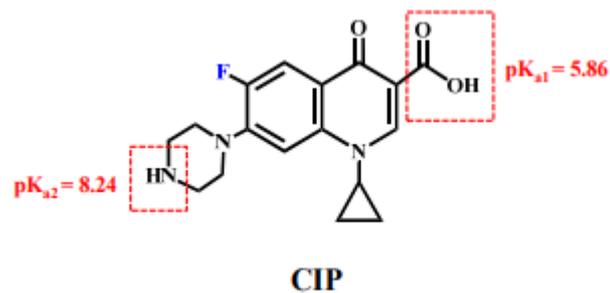
Existem três fatores que podem contribuir com o desenvolvimento e propagação de microrganismos resistentes, são eles: extensão de seu espectro de resistência, transferência de genes resistentes entre diversos microrganismos e a seleção natural (BERGER; PETERSEN; BUENING-PFAUE, 1986)

Quando bactérias ficam expostas a pequenas concentrações de antibiótico, elas vão gradativamente tornando-se tolerantes. No longo prazo, isso significa que os antibióticos que antes eram eficientes, não o serão mais (SAHOO et al., 2010). Algumas bactérias já apresentam resistência, como é o caso de algumas espécies de *Aeromonas*, que, isoladas em ambientes aquáticos, apresentaram resistência ao cloranfenicol, trimetropima, o sulfametoxazol e a tetraciclina. Cepas de *Escherichia coli* isoladas de esgoto bruto hospitalar e sanitário apresentaram resistência aos 14 antibióticos testados (MIRANDA; CASTILHO, 1998; DEPIZZOL et al., 2005).

### 3.4 Ciprofloxacina

A ciprofloxacina (CIP), pertence à classe das quinolonas (fluoroquinolonas), é uma das mais efetivas no tratamento de bactérias gram-negativas, sendo muito utilizada no combate a infecções urinárias, respiratórias, gastrointestinais, na pele, ossos e articulações (BAPTISTUCCI, 2012). A estrutura da ciprofloxacina é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Estrutura da ciprofloxacina



Fonte: Adaptado de YANG et al. (2015)

A CIP apresenta dois valores de pKa, 5,86 e 8,24. Os dois sítios de protonação são provenientes do grupo funcional ácido carboxílico e o grupo básico amina. Portanto, dependendo o pH em que se encontra a solução de CIP, a molécula pode apresentar três espécies diferentes com carga, o que influencia nos métodos para sua remoção. Em relação a solubilidade, o pH exerce significativa influência, sendo a faixa de pH 7,5 a que apresenta a menor solubilidade, isso porque nessa faixa a molécula comporta-se como um zwitterion (SAUSEN, 2017).

Este antimicrobiano atua sobre a enzima bacteriana (DNA girase) catalisando o enovelamento da dupla hélice dos cromossomos em sua estrutura terciária. Desse modo, a replicação e transcrição são inibidas e o código genético da célula bacteriana permanece não lido (SISSI et al. 2001). A eficiência observada na remoção da CIP e a maioria dos PE em ETEs é, em geral, pouco relevante, uma vez que a molécula não é biodegradável, havendo, portanto, sorção no lodo e não degradação (LINDBERG et al., 2006). A CIP já foi detectada em vários países, em diversas matrizes, o que aumenta a preocupação de pesquisadores, mostrando-se importante o

desenvolvimento de novas técnicas capazes de degradar eficientemente este antibiótico (BAPTISTUCCI, 2012)(Tabela 2).

**Tabela 2. Presença da CIP em diferentes matrizes**

<b>Concentração</b>	<b>Matriz</b>	<b>Referências</b>
2,5ng L <sup>-1</sup>	Água superficial	Locatelli et al. (2001)
0,02 µg L <sup>-1</sup>	Água superficial	Kolpin et I. (2002)
259 mg d <sup>-1</sup> 1000 hab <sup>-1</sup>	Esgoto	Castiglioni et al. (2006)
200 ng L <sup>-1</sup>	ETE	Golet et al. (2001)
0,030 µg L <sup>-1</sup>	ETE	Andreozzi; Marotta; Paxéus, (2003)
0,370 µg L <sup>-1</sup>	ETE	Golet et al (2001)
0,020 µg L <sup>-1</sup>	Água superficial	Kolpin et al. (2002)
1,4 µg L <sup>-1</sup>	Água superficial	Zhang et al.(2013)
24,5 µg L <sup>-1</sup>	Água superficial	Rodrigues-Silva et al. (2014)
10 ng L <sup>-1</sup>	Esgoto	Soares et al. (2015)
20,5 ng L <sup>-1</sup>	Água superficial	Li et al. (2021)
16,7 ng kg <sup>-1</sup>	Sedimentos	
5,3 µg L <sup>-1</sup>	Efluente ETE	Kairigo et al. (2020)
2,5 µg L <sup>-1</sup>	Água superficial montante	
2,8 µg L <sup>-1</sup>	Água superficial jusante	
4125 µg kg <sup>-1</sup>	sedimento	

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Diante disso, são necessários processos de tratamento capazes de efetivamente removerem os fármacos e antibióticos como a CIP.

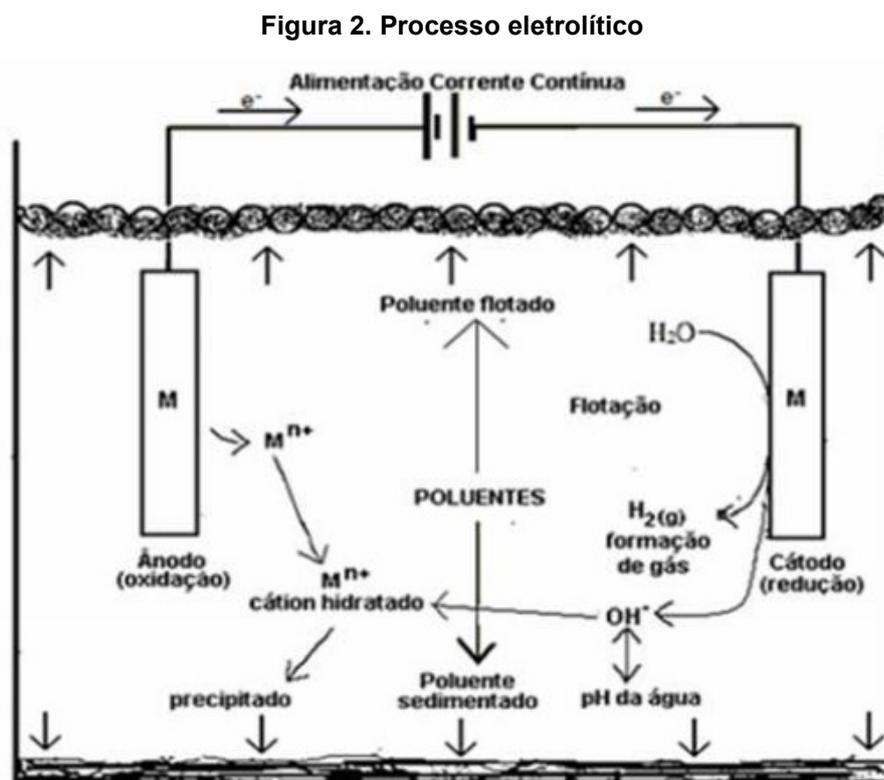
### 3.5 Processos Eletrolíticos

A grande quantidade de produtos e serviços que atendem a população exige, de maneira cada vez mais acentuada, a utilização de incontáveis compostos químicos, que, muitas vezes não recebem o destino adequado após seu uso. Destacamos aqui a já citada classe dos fármacos, que não são totalmente absorvidas pelos organismos, também não sendo removidas nas ETEs, acabam por chegar ao meio ambiente.

Para contornar esse problema, buscam-se novas técnicas que possam complementar os sistemas de tratamento convencionais já existentes pela degradação de PE antes que cheguem ao meio ambiente. Uma alternativa para o tratamento mencionado é a utilização de processos eletroquímicos para a transformação das moléculas orgânicas em gás carbônico e água ou seu araste por lodos gerados no processo (JOÃO et al, 2018).

Uma tecnologia que vem se destacando no campo dos tratamentos avançados é o emprego de processos de eletrolíticos, baseados na flotação, coagulação e oxidação de poluentes orgânicos não particulados, sendo um processo eficiente, de simples operação, curto tempo de reação e baixa formação de lodo residual (MÓDENES et al., 2017).

As espécies catiônicas irão reagir com os coloides da solução tratada. Nesse método, o coagulante é gerado durante o próprio processo devido o contato dos eletrodos com os poluentes. Deve-se levar em consideração que uma carga elétrica precisa ser aplicada no processo e que, varia-se de acordo com o material do eletrodo, sendo os mais comuns ferro e alumínio (STRATE, 2014)(VALENTE, 2012)(MOLLAH et al., 2004). A Figura 2 ilustra o processo eletrolítico.



Fonte: VALENTE (2012)

Os principais mecanismos observados no processo eletrolítico são a oxidação do eletrodo para formar coagulantes – hidróxidos metálicos – por meio da reação com íons hidroxila; geração de bolhas de gás devido a eletrólise da água; flotação. Os eletrodos podem ser constituídos de vários materiais. Quando feitos de alumínio,

apresentam resíduo desse material, que, segundo alguns estudos, é prejudicial à saúde humana (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

Na Tabela 3 são exemplificados estudos aplicando processos eletrolíticos na remoção de poluentes do grupo dos fármacos.

**Tabela 3. Aplicações de processos eletrolíticos para poluentes emergentes**

<b>Substância</b>	<b>Matriz</b>	<b>País</b>	<b>Remoção (%)</b>	<b>Referências</b>
Ciprofloxacina	Água residuária hospitalar	Iran	88,57	Ahmadzadeh et al (2017)
Cloridrato de oxitetraciclina	Água residuária farmacêutica	Finlândia	82,96	Nariyan; Aghababaei e Sillanpää (2017)
Ciprofloxacina	Solução aquosa	Brasil	100	Wachter et al. (2019)
Ciprofloxacina	Solução aquosa	Brasil	98	Santolin; Espinoza-Quinones e Souza (2015)
Cefixima	Solução aquosa	Iran	90,1	Mostafaloo et al. (2019)
Tetraciclina	Solução aquosa	França	99	Ouassa et. al.(2014)

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Os fatores que mais afetam o desempenho dos processos de eletrolíticos são o pH inicial da solução, voltagem e densidade da corrente. A carga superficial da partícula do coagulante varia de acordo com o pH da solução, o que interfere na remoção de poluentes. O aumento da densidade da corrente irá proporcionar um aumento de cargas, conduzindo a uma maior remoção de poluentes (SANTANA, 2018).

A passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica causa um desequilíbrio no sistema e resulta em fenômenos variados baseados em transferência de carga envolvendo pares de reações redox nos eletrodos, na condução iônica que representa a movimentação de espécies na solução e na despolarização eletródica (TICIANELLI, 2005).

Diante disso, os principais processos são a eletrocoagulação, a eletroflotação e a eletro-oxidação.

### 3.5.1 Eletrocoagulação

Um dos fenômenos que ocorre durante o processo eletrolítico é a eletrocoagulação. O processo envolve a geração de íons metálicos no anodo e geração de gás hidrogênio no catodo pela aplicação de potencial elétrico no anodo do metal, geralmente fabricados de ferro ou alumínio. O metal constituinte da célula eletrolítica (Fe ou Al) é dissolvido, produzindo íons do respectivo metal, que é hidrolisado rapidamente ao hidróxido polimérico de alumínio ou ferro. Os hidróxidos produzidos são excelentes agentes coagulantes (MOLLAH et al., 2004).

A coagulação, portanto, ocorre quando os cátions se combinam com as partículas negativas carregadas para o ânodo. Os contaminantes presentes na solução são tratados tanto por reações químicas quanto por reações físicas. Por fim eles são removidos por eletroflotação, sedimentação ou filtração.

Durante o processo de eletrocoagulação usando eletrodo de alumínio as principais reações envolvidas são apresentadas nas Equações 1 e 2.



Os íons  $Al^{3+}$  e  $OH^{-}$  gerados nas equações (1) e (2) reagem para formar diversas espécies monoméricas:  $Al(OH)_2^{+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al(OH)_4^{-}$  e espécies poliméricas:  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ ,  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$  que se transformam em  $Al(OH)_3(s)$ .



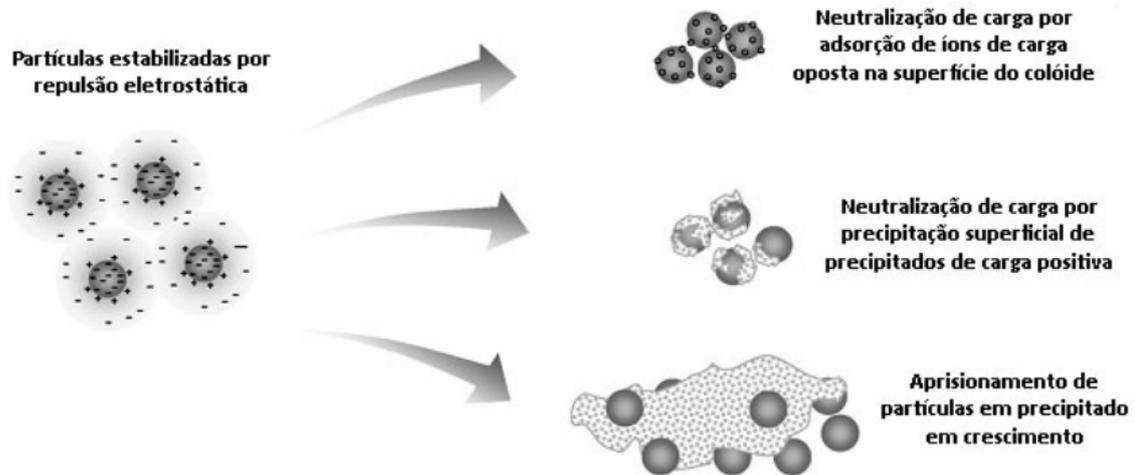
Os  $Al(OH)_3$  formados na reação (3) têm grande área superficial, o que é útil para a rápida adsorção dos materiais orgânicos solúveis e para a contensão das partículas coloidais. Esses flocos são removidos facilmente por sedimentação ou flotação por ação do gás hidrogênio (KOBAYA et al., 2006) (CERQUEIRA; MARQUES, 2009).

Recentemente descobriu-se que os flocos eletrogerados são aplicáveis na descoloração da água. A ampliação desse fato permite tratar, de forma eficiente, águas residuais – industriais, agrícolas e farmacêuticas (ALAM et al., 2021). Os íons produzidos pela corrosão do Al ou Fe durante a eletrólise, comportam-se

semelhanamente aos íons alumínio ou férrico procedentes de sais empregados na coagulação química, porém, as características dos agregados de partículas – os flocos – geradas durante o processo são diferentes.

A Figura 3 ilustra os mecanismos de coagulação.

**Figura 3. Mecanismos envolvidos na formação de flocos**



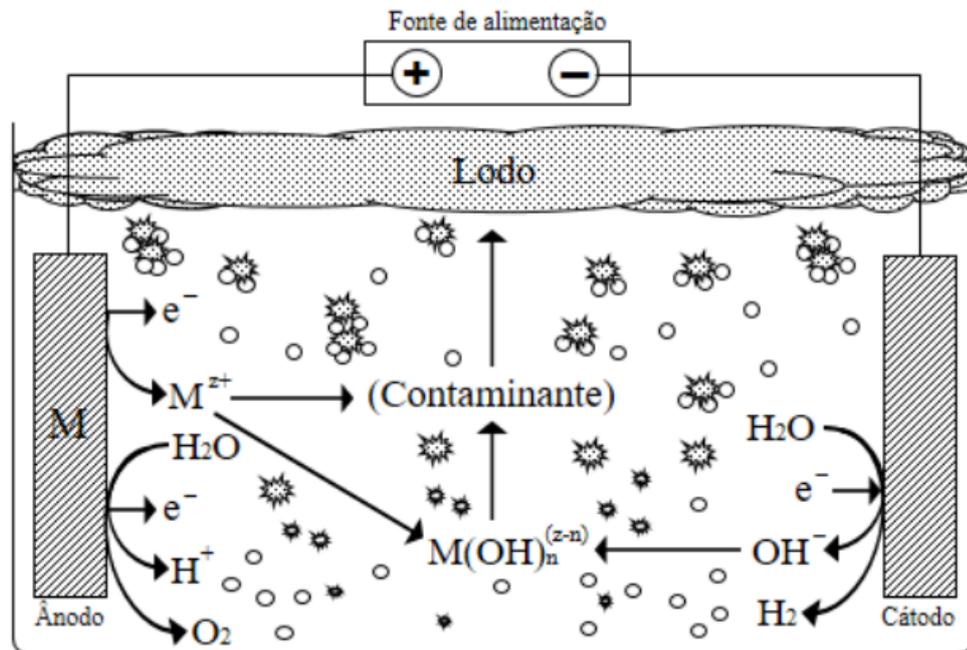
Fonte: Adaptado de Cañizares et al. (2008)

Os flocos gerados durante a eletrocoagulação tendem a conter menos água ligada e possuir maior resistência ao cisalhamento, sendo também mais facilmente filtrados. Outra vantagem da eletrocoagulação é a menor quantidade de produtos químicos necessários para o processo, a salinidade do efluente não aumenta, além de menores custos de aplicação do tratamento em comparação com a coagulação química. Além disso, as bolhas geradas no cátodo contribuem para a flotação dos flocos, o que facilita serem recuperados (VALERO et al., 2011).

### 3.5.2 Eletroflotação

Durante o processo eletrolítico ocorre a liberação de gás hidrogênio ( $H_2$ ), acarretando na eletroflotação, um processo simples, capaz de arrastar os contaminantes para a superfície da água (MOLLAH et al., 2004). A Figura 4 ilustra esse mecanismo.

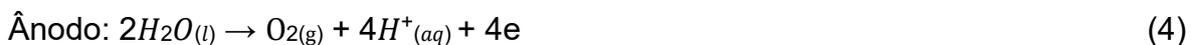
Figura 4. Principais mecanismos de eletroflotação



Fonte: Bracher et al. (2018)

As bolhas geradas – ou microbolhas – são responsáveis pela flotação, de fato. Sua formação é um parâmetro que depende da corrente aplicada, podendo acelerar ou diminuir sua formação. Entretanto, há um limite para a intensidade da corrente a ser utilizada, uma vez que correntes muito altas produzem bolhas muito grandes, o que pode deixar o processo ineficiente (CHEN, 2004).

A reação de desprendimento do H<sub>2</sub> ocorre no cátodo (Equação 4) e no ânodo há a formação do gás oxigênio (O<sub>2</sub>), segundo a Equação (5).

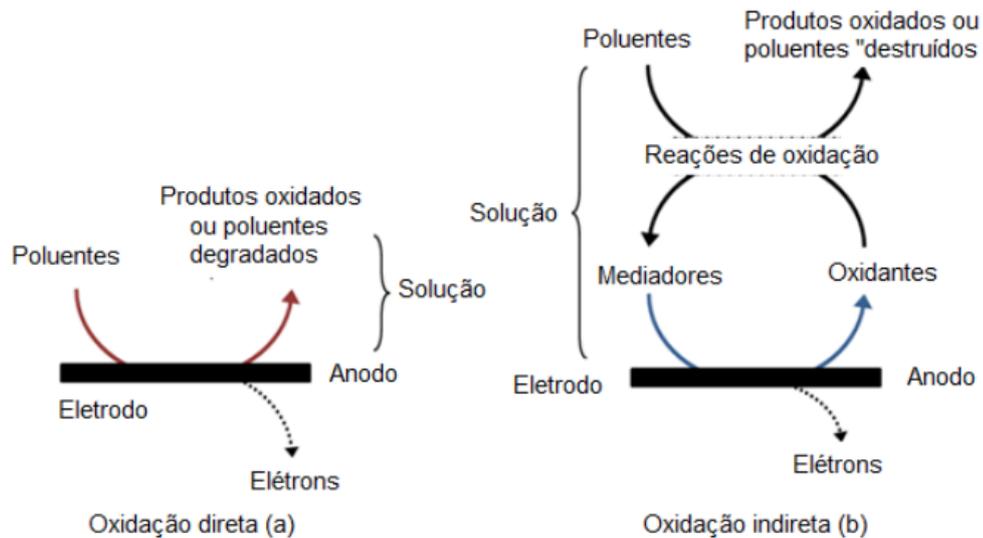


### 3.5.3 Eletro-oxidação

No processo eletrolítico os poluentes são degradados também por oxidação direta e indireta (Figura 5). Por meio da oxidação eletroquímica as moléculas orgânicas se decompõem em dióxido de carbono, água, amônia etc. No processo de oxidação direto, os poluentes são inicialmente adsorvidos no anodo do metal e são

degradados pela transferência de elétron anódica. Além disso, os óxidos e hidróxidos formados proporcionam superfícies ativas para a adsorção dos poluentes (MOLLAH et al., 2004).

**Figura 5. Rotas de degradação de poluentes por eletro-oxidação**



**Fonte: Adaptado de Pelinson (2013)**

No processo de oxidação indireta, tem-se a geração in situ de oxidantes fortes, como ozônio, peróxido de oxigênio e hipoclorito ou cloro. Por exemplo, em uma solução contendo íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), ocorre a geração eletroquímica de gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ), conforme as equações (6) e (7) (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004)



O  $\text{Cl}_2$  gerado no ânodo reage com hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) produzidas no cátodo formando o hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) (Equação 8)



Assim, em um meio em que o  $\text{NaCl}$  é usado como eletrólito suporte, o  $\text{ClO}^-$  é a espécie oxidante responsável por promover a degradação rápida de compostos orgânicos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes, padrões e soluções

O fármaco Ciprofloxacina (CIP) foi adquirido na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich®), com pureza de  $\geq 95,0\%$ . Foram preparadas soluções estoques na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , avolumadas em água ultrapura em que foram adicionadas algumas gotas de HCl para solubilização, e conservadas a  $4^\circ\text{C}$  sob refrigeração, protegidas da luz.

Para as determinações de alumínio utilizou-se Padrão de Al  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Dinâmica®) e foi preparada uma solução de trabalho de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  usada nas diluições da curva de calibração.

No ensaio de eletrolítico usou-se cloreto de sódio anidro P.A. (NaCl, Didática®) e os ajustes de pH ácido clorídrico P.A (HCl, NEON®) e hidróxido de sódio (NaOH, NEON®).

Para os componentes da água residuária sintética usou-se bicarbonato de sódio P.A. ( $\text{NaHCO}_3$  Didática®), cloreto de cálcio dihidratado P.A. ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Dinâmica®), cloreto de magnésio hexahidratado P.A. ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Merck®), cloreto de amônio P. A. ( $\text{NH}_4\text{CINEON}$ ®) e dihidrógeno fosfato de potássio P.A ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Dinâmica®).

Nas determinações de alumínio utilizou-se ácido nítrico P. A ( $\text{HNO}_3$  Dinâmica®), peróxido de hidrogênio P. A. ( $\text{H}_2\text{O}_2$  Dinâmica®), ácido ascórbico P.A ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  Êxodo®), Ericromo cianina R ( $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$  Dinâmica®), acetato de sódio P. A ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  Êxodo®) e Ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  Êxodo®).

Na análise de demanda química de oxigênio (DQO) foram empregados dicromato de potássio P. A. ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  Merck®), ácido sulfúrico P. A. ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  Dinâmica®), sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  Dinâmica®) e hidrogenoftalato de potássio P. A. ( $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$  Êxodo®).

### 4.2 Determinações analíticas

A determinação da concentração do CIP, alumínio e DQO foi realizada em espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS de varredura de feixe simples, (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm com resolução de 2nm. Utilizaram-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A calibração da CIP empregou triplicatas de soluções com concentração de 2, 6, 10, 14, 18 e 22 mg L<sup>-1</sup> em pH 4, 6 e 8 do fármaco avolumadas em água residuária sintética.

A concentração de alumínio liberada no processo em solução foi determinada pelo método colorimétrico Eriocromo cianina R (Método 3500 Al-BAPHA, 2012). Volumes de 5 mL da solução tratada nos respectivos tempos foram inseridas em tubo de digestão e acrescidos de 5mL de HC e 3 mL de HNO<sub>3</sub> e levadas a aquecimento em bloco digestor a 80°C por 4h. Após esse tempo foram inseridos 2 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e mantido aquecimento por 30 min. Os extratos foram avolumados em balões de 10 mL e reservados para quantificação.

Nas determinações de alumínio, triplicadas de 2,5 mL dos extratos foram inseridas em balão volumétrico de 25 mL onde foram acrescentados 0,5 mL de solução ácido ascórbico 0,006 mol L<sup>-1</sup>, 10 mL de solução tampão acetato de sódio e 5 mL de Eriocromo cianina 0,15% (m/v). O volume foi completado com água destilada e após homogeneização aguardou-se 15 minutos e fez-se a leitura da absorbância em 535 nm. Para a curva de calibração alíquotas da solução estoque de alumínio 50 mg L<sup>-1</sup> foram utilizadas no preparo soluções 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5mg L<sup>-1</sup> tratadas com os mesmos reagentes e igualmente avolumadas a 25 mL.

O lodo gerado foi analisado por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e modo de reflexão total atenuada (FTIR-ATR) utilizando-se um equipamento Perkin Elmer Lambda 45. Os espectros de infravermelho foram coletados na faixa de 4000 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup>. Os valores de pH foram determinados pelo método eletrométrico utilizando um pHmetro de bancada marca Hanna.

A demanda bioquímica de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico (Método 5220D APHA, 2012). Em que 2,5 mL da água residuária sintética foram inseridos em tubos de digestão de 10 mL, na sequência foram pipetados 1,5 mL da solução digestora (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>e Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e realizada a homogeneização. Em seguida acrescentaram-se 3,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de forma lenta pela lateral do tubo. Após fechamento dos tubos, esses foram levados à bloco digestor por 2 horas a 150°C. Após o resfriamento fez-se a medida da absorbância em 600 nm.

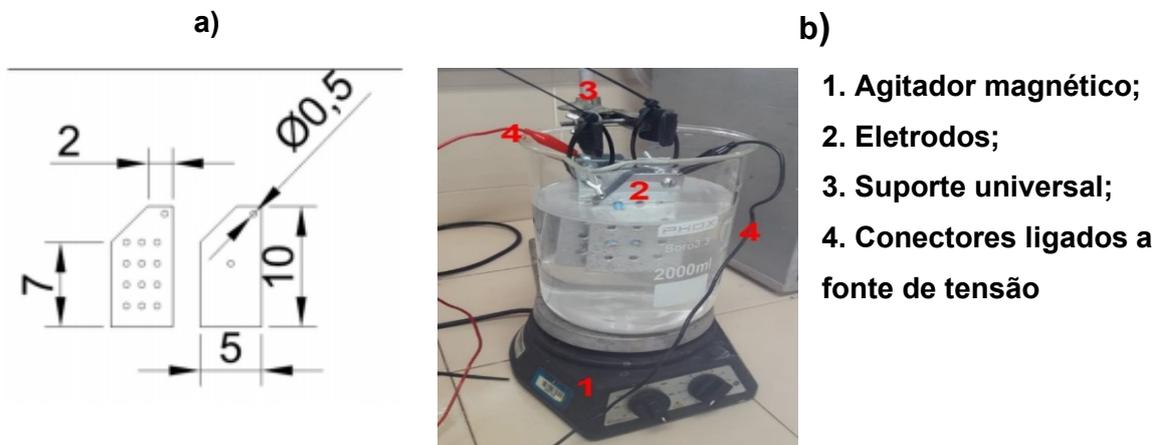
Para a calibração utilizou diluições de uma solução estoque de hidrogenoftalato de potássio correspondente a DQO de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  (25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350,  $400 \text{ mg L}^{-1}$ ) que passaram pelo mesmo processo de digestão e medição.

### 4.3 Sistema eletrolítico

Foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, constituído por um béquer de 2000 mL, colocado sobre um agitador magnético (Fisatom®). Um tripé foi utilizado para fixar os eletrodos dentro do béquer. Os eletrodos foram confeccionados em alumínio, de largura 5 cm, comprimento de 10 cm e espessura de 0,3 mm, cujo modelo e formato está representado na Figura 6a.

Utilizou-se uma fonte de tensão AFR-DC Regulated Power Supply, modelo FA3005T, que foi conectada aos eletrodos inseridos no béquer. O sistema é representado na Figura 6b.

Figura 6 Reator utilizado nos ensaios eletrolíticos



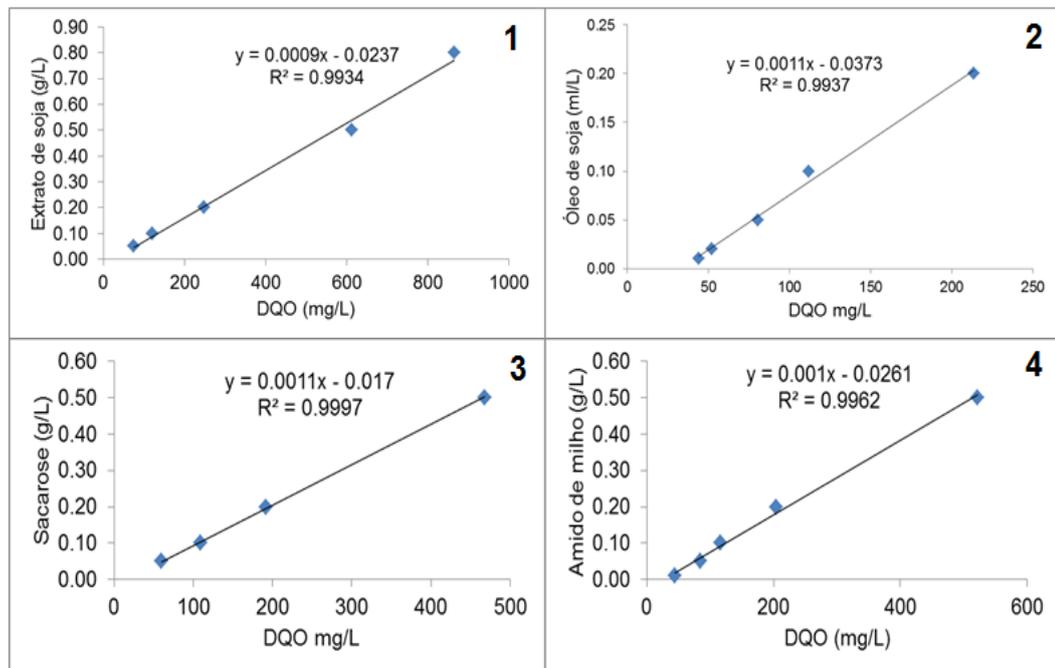
Fonte: Autoria própria (2021)

### 4.4 Água residuária sintética

A água residuária sintética foi reproduzida seguindo a metodologia de Marchesi (2020), utilizando água de poço artesiano local, com adição de matéria orgânica em proporção de 50 % de proteínas, 40 % de carboidratos e 10 % de lipídios. Os compostos orgânicos foram incorporados a partir da adição de extrato de soja, sacarose, amido de milho e óleo de soja, de modo a resultar em um efluente de 400

mg DQO L<sup>-1</sup> (Figura 7).

**Figura 7. Regressão linear que correlaciona às massas dos reagentes em função da DQO no efluente doméstico sintético reconstituído**



Fonte: Marchesi (2020).

Os sais minerais típicos presentes foram incluídos a partir da dissolução de sais de acordo com a Tabela 4.

**Tabela 4. Constituintes, reagentes e concentrações de sais minerais incorporados ao esgoto sintético**

Constituinte	Reconstituente	Concentração	Unidade
Bicarbonatos	NaHCO <sub>3</sub>	60,00	mg·L <sup>-1</sup>
Sódio <sup>(1)</sup>	-	20,00	mg·L <sup>-1</sup>
Cálcio	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	13,00	mg·L <sup>-1</sup>
Cloreto <sup>(1)</sup>	-	8,50	mg·L <sup>-1</sup>
Magnésio	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	8,50	mg·L <sup>-1</sup>
Nitrogênio amoniacal	NH <sub>4</sub> Cl	50,00	mg·L <sup>-1</sup>
Fósforo	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	5,60	mg·L <sup>-1</sup>
Potássio <sup>(1)</sup>	-	16,00	mg·L <sup>-1</sup>

(1) Adicionado junto com o respectivo par

Fonte: Marchesi (2020).

#### 4.5 Otimização das condições experimentais

Com o propósito de verificar a melhor combinação para as variáveis

independentes pH, tensão elétrica e concentração de NaCl no processo eletrolítico de tratamento da água residuária sintética contendo CIP, utilizou-se delineamentos experimentais (DoE). Inicialmente, foi elaborado um planejamento fatorial  $2^3$  com 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 5). A concentração do fármaco ciprofloxacina (CIP) foi fixada em  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e o tempo de exposição em 30 min.

**Tabela 5. Níveis codificados e reais das variáveis independentes do planejamento fatorial completo  $2^3$  para o processo eletrolítico**

Variáveis Independentes	Níveis codificados e reais das variáveis independentes		
	-1	0	+1
pH	5	6,5	8
Tensão (V)	4	6	8
NaCl ( $\text{g L}^{-1}$ )	0,1	0,3	0,5

Fonte: Autoria própria (2021)

Para otimizar as condições com a resposta obtidas no planejamento fatorial, foi aplicado um delineamento composto central rotacional (DCCR) constituído de um fatorial  $2^3$  com dois níveis (-1 e +1), com 3 repetições no ponto central e 6 pontos axiais (-1,68 e +1,68), totalizando 17 ensaios.

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

#### 4.6 Estudo da influência dos parâmetros operacionais do reator

Para avaliar a influência dos parâmetros operacionais do reator (pH inicial da solução, tensão elétrica, salinidade e tempo) sobre a remoção da CIP em uma faixa de estudo mais ampla que a utilizada no delineamento, foram realizados experimentos variando o parâmetro em análise e mantendo os outros dois fixos nas condições ótimas obtidas na otimização.

Utilizou-se como ponto de partida o ponto de máxima remoção do poluente na superfície de resposta. Fixou-se a tensão em 5,6 V, a concentração de NaCl em 0,6 g L<sup>-1</sup> e o tempo de eletrólise em 30 min. Com isso, analisou-se a influência do pH inicial desde condições ácidas até condições básicas (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11) para uma água residuária com 10 mg L<sup>-1</sup> de CIP. Seguindo um procedimento similar, foi fixado o pH inicial em 7,6, tempo de eletrólise em 30 min e salinidade (NaCl) em 0,6 g L<sup>-1</sup> e testados valores menores ou maiores de tensão (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5 e 8 V). Posteriormente, foram fixados o pH inicial e 7,6, Tensão em 5,6 V e tempo em 30 min e verificado o comportamento de remoção do poluente com base na variação da concentração de NaCl (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 g L<sup>-1</sup>)

Por último, fixou-se o pH em 7,6 o tempo de eletrólise em 30 min, a concentração de NaCl em 0,6 g L<sup>-1</sup> e variou-se o tempo (0; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 120 min).

#### **4.7 Cinética do processo eletrolítico aplicado a remoção de CIP em água residuária sintética**

O estudo cinético foi realizado a partir das condições otimizadas em relação as variáveis tensão, pH e concentração de NaCl para o processo eletrolítico. A concentração inicial da CIP foi de 10 mg L<sup>-1</sup> o experimento foi realizado durante 120 min com aferição da concentração no analito em intervalos regulares (0; 2,5; 5; 10; 20; 30; 50; 80; 120 min).

Os modelos, primeira-ordem e segunda-ordem foram ajustados aos dados experimentais para avaliar o decaimento da concentração de CIP e da DQO ao longo do tempo de experimento, assim como para determinação do tempo de meia-vida.

A determinação da relação entre a taxa de remoção dos fármacos e suas respectivas concentrações (ordem da reação) é uma importante etapa no estudo da cinética das reações químicas. A ordem da reação é entendida como a dependência da velocidade da reação com a concentração. Em que  $C_0$  é a concentração inicial do reagente, e  $C_t$  concentração do reagente decorrido um tempo  $t$  de reação (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).

Se  $dC/dT$  satisfazer à Equação (9),  $n$  será a ordem da reação.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad (9)$$

Quando  $n = 0$  (reação de ordem zero),  $n = 1$  (reação de primeira ordem) e  $n = 2$  (reação de segunda ordem), a Equação (9) levará, respectivamente, às Equações (10), (11) e (12).

$$C = C_0 - k_0 \cdot t \quad (10)$$

$$C = C_0 \cdot e^{-k^1 \cdot t} \quad (11)$$

$$C = \frac{C_0}{1 + C_0 \cdot k_2 \cdot t} \quad (12)$$

Os dados experimentais obtidos nos ensaios de remoção foram ajustados aos modelos (Equações 11 e 12) empregando o *software originPro 8.0*. Para determinação do tempo de meia vida foram utilizadas as Equações (13) e (14) (PETRUCCI, 2007).

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad (13)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_2 \cdot C_0} \quad (14)$$

Além da concentração de CIP, foram monitorados o pH, a DQO nos mesmos tempos.

#### 4.8 Análise do lodo gerado

O lodo gerado no experimento com as condições ótimas de operação nos tempos do estudo cinético foi separado por decantação acondicionado em estufa para secagem em temperatura de 105 °C até obtenção do peso constante. A massa seca foi submetida à análise de FT-IR

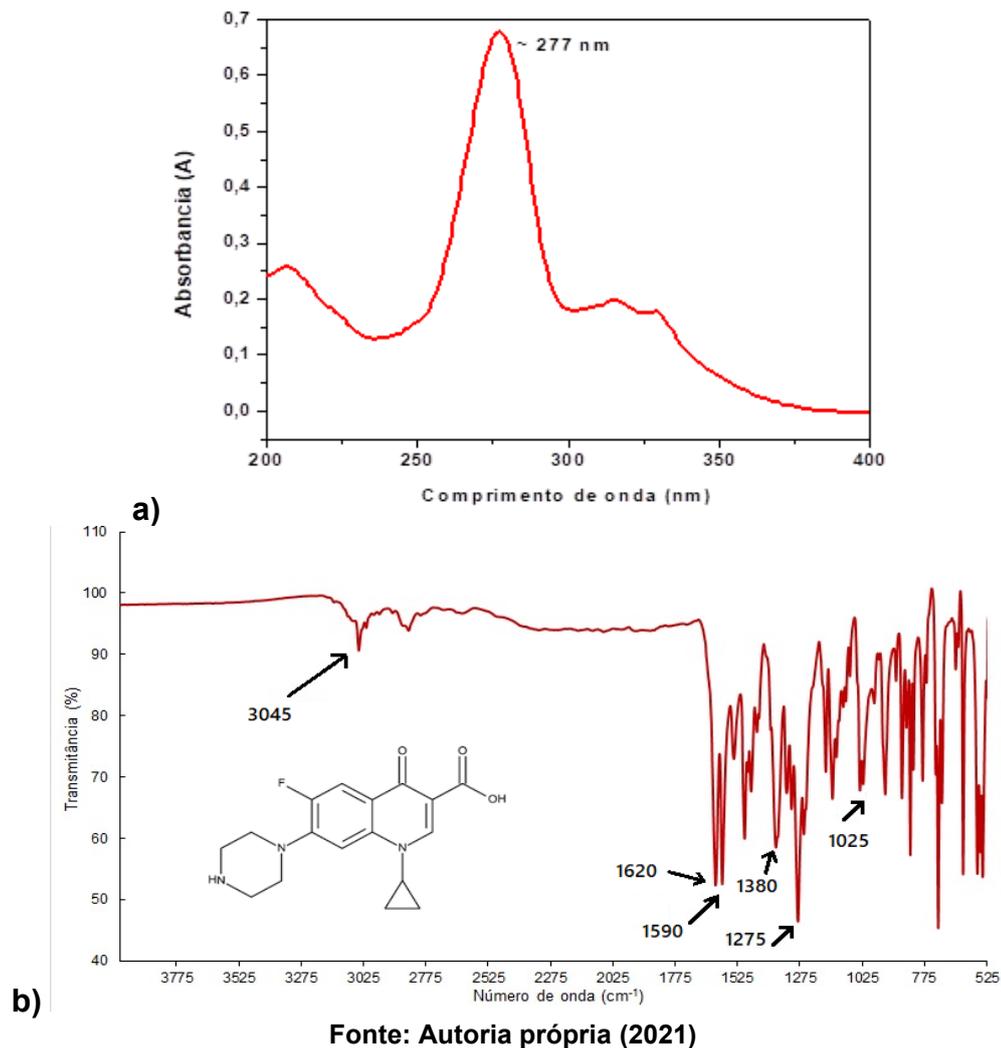
Para avaliação da perda de massa, em cada tempo determinado o eletrodo foi seco em papel toalha e teve a massa aferida em balança analítica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da Ciprofloxacina

Para determinar a concentração das amostras dos experimentos, realizaram-se testes iniciais em diferentes pHs a fim de definir a região da banda máxima de absorção na faixa de 200 a 400 nm. O fármaco CIP possui uma banda máxima de absorção na região de 277 nm, faixa abrangida no ultravioleta médio. Tal faixa pode variar de acordo com o pH do meio. O comportamento do espectro de absorção do fármaco CIP com concentração de 5 mg L<sup>-1</sup> e pH 7 é apresentado na Figura 8a. Na Figura 8b observa-se o espectro infravermelho da CIP sólida.

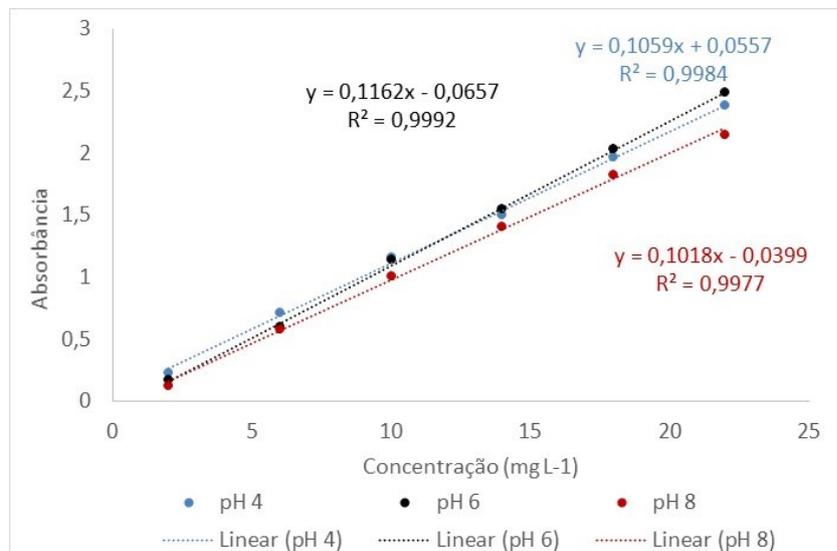
Figura 8. a) Espectro de absorção UV-Vis da CIP. pH 7, Concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>. b) Espectro infravermelho da CIP.



O espectro de IV permite identificar diversas bandas correspondentes aos modos vibracionais dos principais grupos funcionais presentes na molécula da ciprofloxacina. A banda mais intensa corresponde a deformação C-O-H em  $1275\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento C=O do grupo carboxila observado em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , contudo, compostos com grupo quinolona também possuem banda característica nessa mesma região. O modo vibracional indicativo das ligações C=C em anel aromático ocorre em  $1380\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se ainda o estiramento C=O do grupo piridona em  $1590\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento C-F em  $1025\text{ cm}^{-1}$  e os estiramentos =C-H em  $3045\text{ cm}^{-1}$  (AL-OMAR, 2005; PAVIA et al. 2010; SAHOO, et al 2011).

Foram preparadas curvas de calibração para a ciprofloxacina em diferentes pHs (Figura 9).

**Figura 9. Curvas de calibração na faixa de 2 a 22 mg L<sup>-1</sup> para CIP em pHs 4, 6, e 8.**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

A Figura 9 mostra que, no intervalo de 2 a 22 mg L<sup>-1</sup>, obtém-se equações da reta para todos os pHs testados, em que possuem uma correlação próxima de 1, demonstrando que tais correlações são adequadas para quantificar a concentração das amostras pela absorbância apresentada.

## 5.2 Otimização das condições de degradação

Usando a ferramenta de planejamento experimental, bem como a análise da superfície de resposta, investigou-se as variáveis tensão elétrica, pH e concentração de [NaCl] no processo eletrolítico e a maneira como interagem e afetavam a remoção da CIP. Isto possibilitou encontrar valores ótimos para otimização do processo em questão. Tal método – superfície de resposta – é constituído por duas etapas, modelagem e deslocamento, que são repetidas até a obtenção da região ótima da superfície estudada (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

A matriz experimental para o planejamento fatorial inicial ( $2^3$ ) é apresentada na Tabela 6, com os níveis de cada fator: pH, Tensão e concentração de NaCl, além da eficiência de remoção da CIP usada como variável resposta no processo de eletrolítico no decorrer dos 11 ensaios.

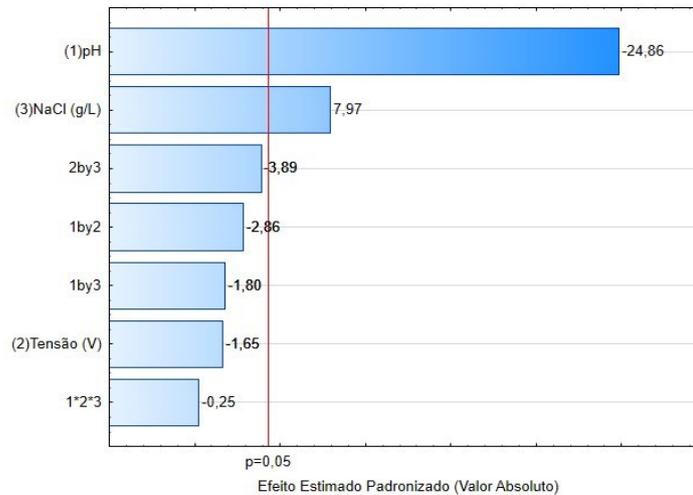
**Tabela 6. Matriz do planejamento fatorial completo  $2^3$  com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção da CIP em água residuária sintética**

Ensaio	Fatores			Variável resposta
	Codificado (Real)			
	pH	Tensão (V)	[NaCl] (g L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
1	-1 (7)	-1 (4)	-1 (0,2)	58
2	+1(10)	-1 (4)	-1 (0,2)	1
3	-1 (7)	+1 (8)	-1 (0,2)	72
4	+1(10)	+1 (8)	-1 (0,2)	0
5	-1 (7)	-1 (4)	+1 (0,6)	95
6	+1(10)	-1 (4)	+1 (0,6)	30
7	-1 (7)	+1 (8)	+1 (0,6)	89
8	+1(10)	+1 (8)	+1 (0,6)	6
9	0 (8,5)	0 (6)	0 (0,4)	90
10	0 (8,5)	0 (6)	0 (0,4)	85
11	0 (8,5)	0 (6)	0 (0,4)	82

Fonte: Autoria própria (2021)

A estimativa dos efeitos em relação à eficiência de remoção de CIP é ilustrada no diagrama de Pareto (Figura 10). Os efeitos cujos retângulos estão além da linha tracejada ( $p$ -valor=0,05) são considerados significativos para um intervalo de confiança de 95%.

**Figura 10. Diagrama de Pareto para remoção (%) do fármaco CIP por processo eletrolítico**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Observa-se na Figura 10 que o fator pH influenciou de forma significativa na remoção do fármaco CIP no intervalo de confiança de 95%. O valor positivo do coeficiente significa que a eficiência de remoção de CIP no sistema em estudo, tende a diminuir com o aumento do pH. O fator [NaCl] também influenciou no processo de remoção de fármaco, sendo que, o aumento da concentração do sal aumenta a remoção. Contudo, visando a otimização das condições experimentais obtidas com o planejamento inicial, verificou-se a necessidade de um deslocamento para o DCCR. A matriz experimental para o delineamento composto central rotacional (DCCR) é apresentada na Tabela 7, com os níveis de cada fator: pH, Tensão e [NaCl].

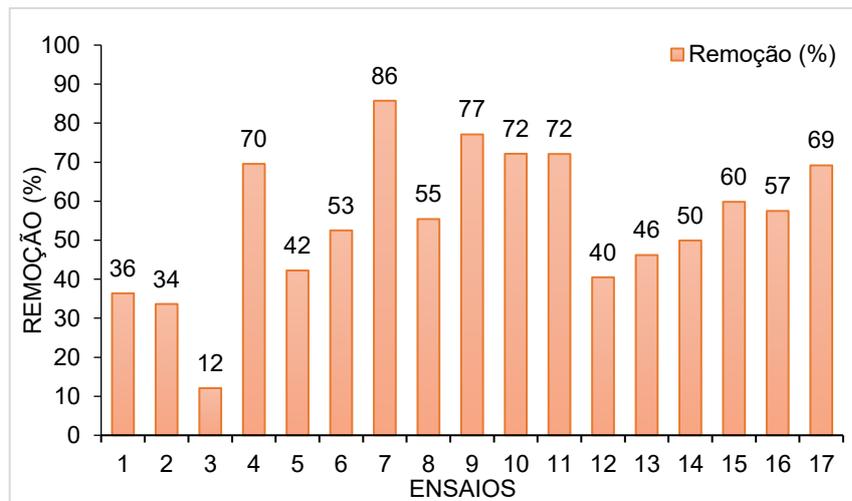
**Tabela 7. Matriz do planejamento DCCR com os fatores (codificados e reais) e respostas quanto à eficiência do processo eletrolítico na remoção da CIP em água residuária sintética**

Ensaio	Fatores Codificado (Real)			Variável resposta
	pH	Tensão (V)	[NaCl] (g L <sup>-1</sup> )	Remoção (%)
1	-1 (6)	-1 (4)	-1 (0,3)	36
2	+1(8)	-1 (4)	-1 (0,3)	34
3	-1 (6)	+1 (6)	-1 (0,3)	12
4	+1(8)	+1 (6)	-1 (0,3)	70
5	-1 (6)	-1 (3)	+1 (0,5)	42
6	+1(8)	-1 (3)	+1 (0,5)	53
7	-1 (6)	+1 (6)	+1 (0,5)	86
8	+1(8)	+1 (6)	+1 (0,5)	55
9	0 (7)	0 (4,5)	0 (0,4)	77
10	0 (7)	0 (4,5)	0 (0,4)	72
11	0 ( )	0 (4,5)	0 (0,4)	72
12	-1,68(5,3)	0 (4,5)	0 (0,4)	40
13	+1,68 (8,7)	0 (4,5)	0 (0,4)	46
14	0(6)	-1,68 (1,98)	0 (0,4)	50
15	0 (6)	+1,68 (7,02)	0 (0,4)	60
16	0 (6)	0 (4,5)	-1,68 (0,232)	57
17	0 (6)	0 (4,5)	+1,68 (0,568)	69

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Tabela 7 tem-se que as maiores remoções da CIP, ocorrem nos ensaios pH de 6 a 8, Tensão de 4,5 a 6 V e [NaCl] de 0,3 a 0,5 g L<sup>-1</sup>. A Figura 11 apresenta o percentual de remoção da CIP pelo processo eletrolítico com base nos ensaios estabelecidos pelo DCCR.

Figura 11. Eficiência do processo eletrolítico na remoção da CIP em água residuária sintética obtidas nos ensaios do DCCR



Fonte: Autoria própria (2021)

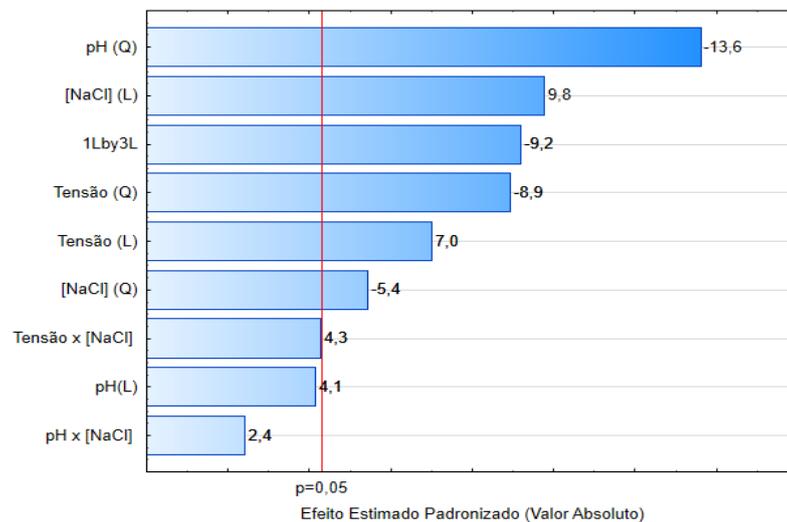
Observam-se que o melhor percentual ocorreu nos ensaios 7 (86%) que corresponde ao pH 6, a tensão de 6 V e [NaCl] de 0,5 g L<sup>-1</sup>. Contudo, maior continuidade e manutenção dos percentuais ocorreram nos pontos centrais, ensaios 9 a 11, com remoções médias de 74% (Figura 11). Isto sugere uma região ótima em torno desses pontos.

Com os dados experimentais (Tabela 7), realizou-se a ANOVA de regressão ao modelo quadrático para obtenção das superfícies de resposta e os valores dos efeitos estimados de cada variável independente por meio do Gráfico de Pareto (Figura 12). Os valores que apresentaram p-valor superior a 0,05 foram considerados significativos para o intervalo de confiança de 95% de confiança.

Observa-se na Figura 12 que todos os fatores influenciaram de forma significativa, assim como suas interações, na remoção do fármaco CIP no intervalo de confiança de 95% com base no modelo quadrático. O valor negativo do coeficiente para o pH (Q) e para Tensão (Q), significa que a eficiência de remoção de CIP no

sistema em estudo, tende a aumentar com a diminuição dos níveis aplicados para estas variáveis. O valor do coeficiente positivo para [NaCl] e Tensão (L) informa que a degradação aumenta com a elevação de seus níveis.

**Figura 12. Diagrama de Pareto para a remoção (%) do fármaco CIP no processo eletrolítico pelo DCCR**



**Fonte: Autoria própria (2021).**

Dos efeitos de interação binária apenas a combinação de pH e tensão apresentaram efeito significativo, sendo este antagônico em relação a eficiência de remoção do analito.

A partir do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais obteve-se a equação matemática e seu respectivo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com base na ANOVA de regressão (Tabela 8).

**Tabela 8. Modelos matemáticos e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para remoção de CIP segundo o DCCR**

Modelo	$R^2$ (%)
$\% = -1065 \pm (75) + 217 \pm (14) * \text{pH} - 11 \pm (0,8) * \text{pH}^2 + 10 \pm (6) * \text{Tensão} - 3 \pm (0,4) * \text{Tensão}^2 + 1068 \pm (111) * [\text{NaCl}] - 468 \pm (86) * [\text{NaCl}]^2 - 93 \pm (10) * \text{pH} * [\text{NaCl}] + 29 \pm (7) * \text{Tensão} * [\text{NaCl}]$	79

**Fonte: Autoria própria (2021)**

Para a remoção de CIP o  $R^2$  mostra que 79% da resposta foi explicada pelo modelo, sendo que os efeitos lineares dos valores estudados de pH, Tensão e [NaCl], foram considerados representativos para tal resposta. Para verificar a qualidade de ajuste do modelo, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), avaliando os

coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e o teste F para ambas as remoções (Tabela 9).

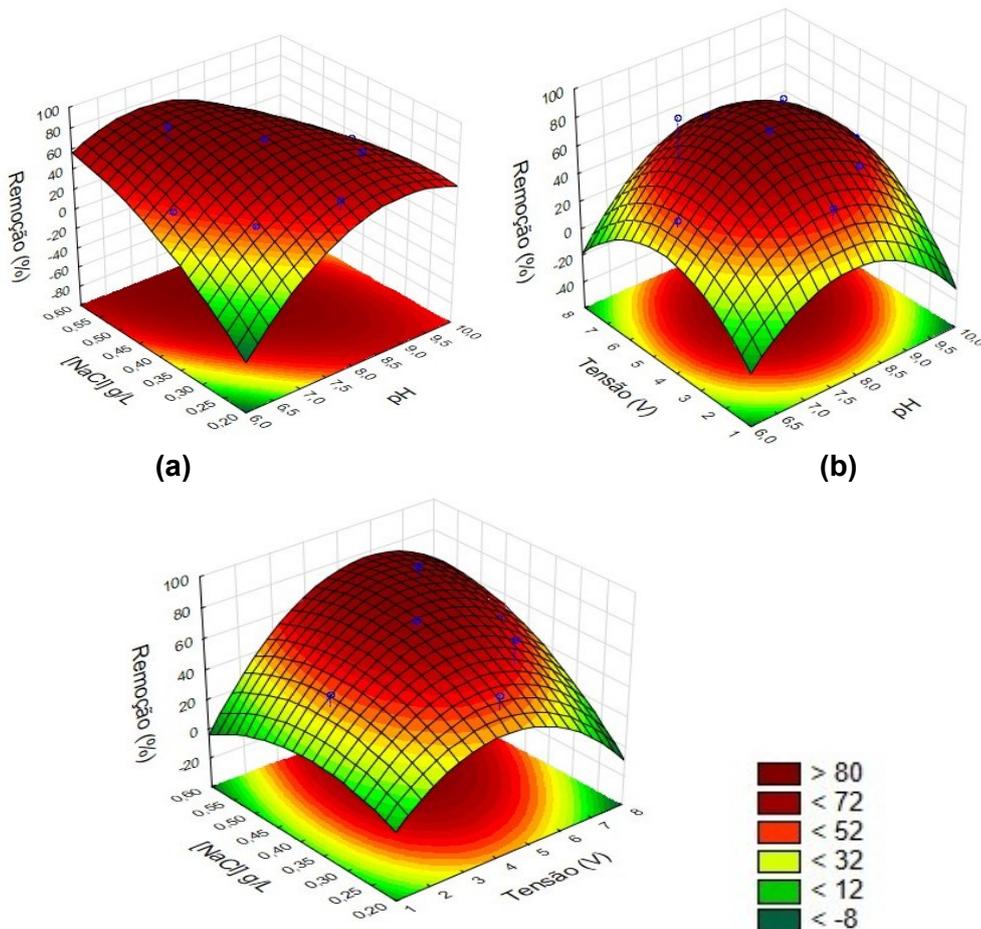
**Tabela 9. ANOVA do modelo quadrático para eficiência de remoção do CIP**

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F <sub>cal</sub> (95%)	F <sub>tab</sub> (95%)	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>
Regressão (modelo)	4991,2	9	554,6	6,5	4,8	1,4
Resíduos	599,1	7	85,6	-	-	-
Falta de Ajuste	582,5	5	116,5	14,0	39,3	0,4
Erro Puro	16,6	2	8,3	-	-	-
Total	5590,3	16				

Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se na Tabela 9 que a razão do  $F_{cal} = 6,5$  pelo  $F_{tab} = 4,8$  para a regressão apresentou valor estatisticamente significativo para a equação de remoção de CIP, fato evidenciado pelo valor superior a 1. A Figura 13 apresenta o comportamento do processo quanto a eficiência de remoção de CIP considerando apela superfície de resposta.

**Figura 13. Superfícies de resposta para a remoção (%) do fármaco CIP pelo processo eletrolítico conforme o DCCR**



(c)

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 13 observa-se que a eficiência na remoção de CIP (%) alcançou médios entre 60% e 80% previstos pelo modelo. Essas regiões se destacam como pontos de máximo na cor vermelha e indicam que as faixas de valores exploradas no DCCR compreendem valores ótimos de remoção. De acordo com a metodologia de análise utilizada a melhor condição foi pH = 7,6; Tensão = 5,6 V; [NaCl] = 0,6 g L<sup>-1</sup>.

### 5.3 Efeitos das variáveis do processo eletrolítico

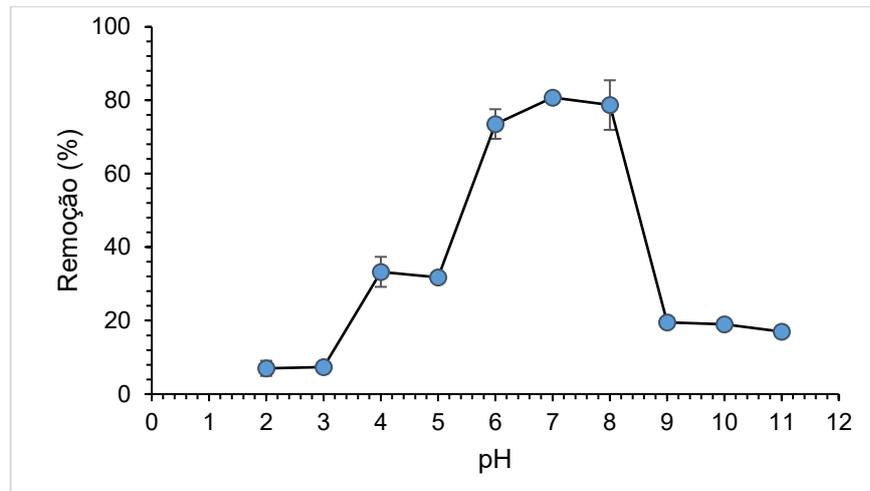
Aplicando uma corrente direta na solução através de um par de eletrodos, a quebra das ligações químicas da água dá origem aos gases hidrogênio e oxigênio. Em condições normais, no cátodo temos a produção de hidrogênio e no anodo a produção de oxigênio. Porém, quando o anodo é constituído de alumínio, por exemplo, ocorre sua corrosão, gerando íons de alumínio (DIMOGLO et al., 2004). Dependendo do poluente que se busca remover, do pH da solução e da concentração, o cátion de alumínio pode sofrer diferentes processos. O cátion pode reagir diretamente com o poluente, ser hidrolisado e formar complexos ou precipitar (HOLT; BARTON; MITCHELL, 2005).

Diante disso, as condições de operação como pH, Tensão, salinidade e tempo de operação são fatores que impactam diretamente a remoção dos poluentes por processos eletrolíticos.

#### 5.3.1 Efeitos do pH inicial

O pH inicial é um dos fatores que mais afetam o desempenho dos processos eletroquímicos, principalmente a eletrocoagulação (GUERRA et al., 2010). A Figura 14 apresenta o percentual de remoção da CIP em função do pH.

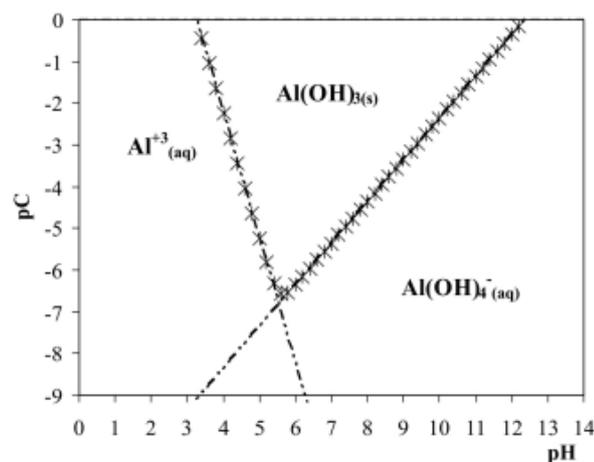
**Figura 14. Variação da eficiência de remoção do CIP em função do pH. [CIP] = 10 mg L<sup>-1</sup>, t = 30 min, tensão = 5,6 V e [NaCl] = 0,6 g L<sup>-1</sup>**



Fonte: Autoria própria (2021)

De acordo com a figura 14, pode-se perceber que o pH tem grande influência no processo de eletrolítico. As melhores remoções dão-se entre os pHs 6 e 9 com percentuais médios de 80% no tempo de 30 min. O bom resultado na faixa de pH citado pode ser justificada por um dos mecanismos da eletrocoagulação, pois em pHs próximos da neutralidade há grandes quantidades de  $\text{Al(OH)}_3$  (Figura 15), que possui uma grande área superficial, promovendo uma rápida adsorção de poluentes orgânicos solúveis e colóides (MOLLAH et al., 2004).

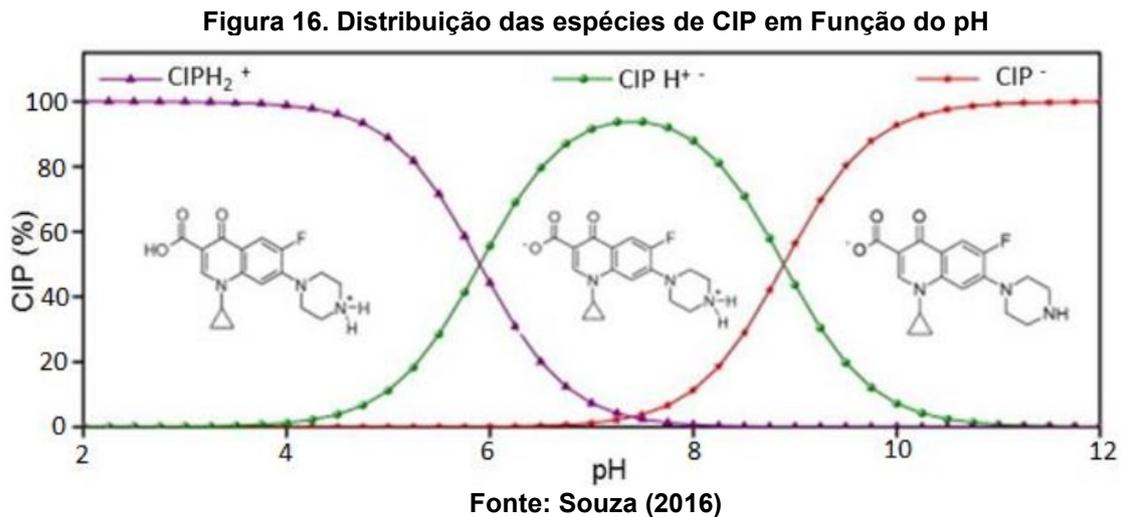
**Figura 15. Diagrama de predominância das espécies alumínio em solução**



Fonte: LADEIRA et al. (2014)

A molécula de Ciprofloxacina apresenta dois valores de pKa, 5,86 e 8,24, referentes aos grupos carboxila e amina (YANG et al., 2015) (Figura 16). Assim, o

aumento do pH proporciona o deslocamento do equilíbrio no sentido da desprotonação da CIP, fazendo com que a molécula passe a possuir carga negativa, que com a passagem da corrente proveniente do processo de eletrolítico volta a ganhar carga suficiente para se neutralizar e desestabilizar, favorecendo o processo de remoção (SOUZA, 2016).



A inspeção da Figura 16 indica que a forma predominante da CIP no pH de trabalho (7,6) é a de zwitterion ou anfotérica, com isso apresenta-se neutra e sugere que o mecanismo de adsorção junto as espécies poliméricas de alumínio ocorre devido a outras interações que não a atração eletrostática. Os íons adsorvidos por este método poderão aumentar ou reduzir, neutralizar ou reverter a carga efetiva do material adsorvente (PARKS, 1975).

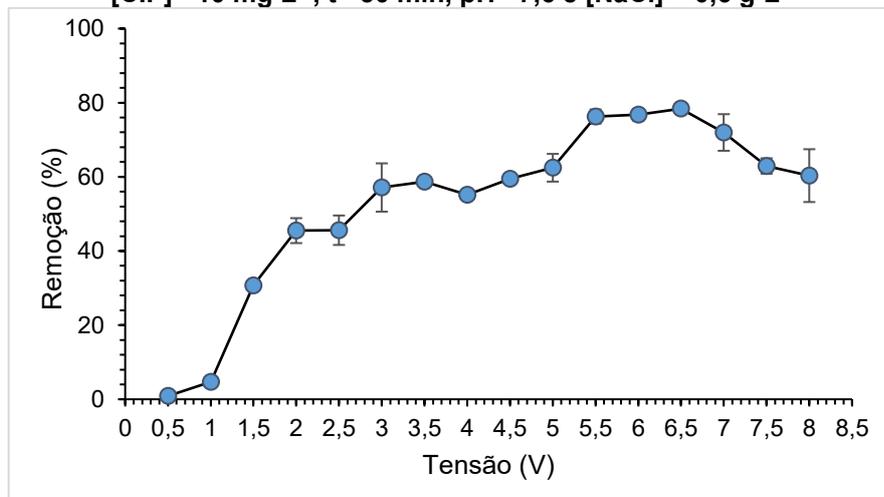
Em trabalho semelhante, foram obtidos melhor resultado de remoção para a CIP em pH 3,5, corrente 1 A e tempo 90 min (SANTOLIN; ESPINOZA-QUINONES; DE SOUZA, 2015). Entretanto, estudando outras variáveis incluindo o pH, conclui-se que em valores abaixo de 6 a geração de lodo residual contendo alumínio inviabiliza o processo nessa faixa de pH (SOUZA, 2016).

Além disso, em pHs neutros e alcalinos mecanismos secundários baseados em eletro-oxidação podem também contribuir para a geração de espécies oxidantes e que atuaram na remoção de substâncias orgânicas.

### 5.3.2 Efeitos da Tensão (V)

A avaliação da remoção de CIP em função da tensão aplicada no ensaio de eletrolítico é apresentada na Figura 17. A tensão elétrica está relacionada com a densidade de corrente, distância entre os eletrodos e a condutividade da solução (LEE; GAGNON, 2014).

**Figura 17. Variação da eficiência de remoção do CIP em função da tensão elétrica aplicada. [CIP] = 10 mg L<sup>-1</sup>, t = 30 min, pH = 7,6 e [NaCl] = 0,6 g L<sup>-1</sup>**



Fonte: Autoria própria (2021)

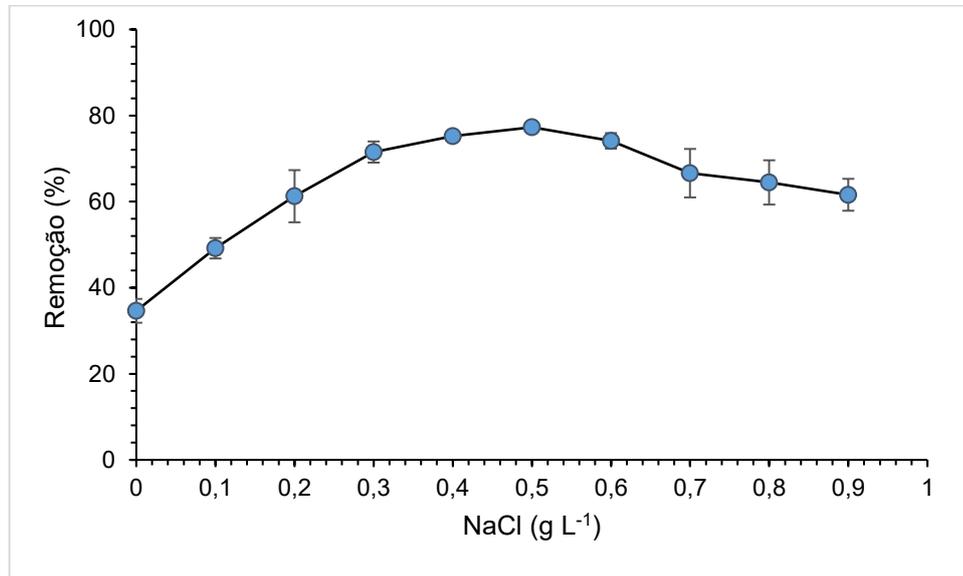
Na Figura 17 observa-se que o aumento da tensão proporciona um aumento na degradação. Um dos fatores que pode contribuir no efeito observado é que, com o aumento da tensão, aumenta-se a produção de hidróxido de alumínio, que aumenta a área superficial para a adsorção e, conseqüentemente, a remoção do microcontaminante (BALARAK; CHANDRIKA; ATTAOLAH, 2019). O desempenho do processo de eletrolítico depende da quantidade de coagulante produzida ou da carga aplicada.

Em estudos prévios de remoção da CIP, por este processo observou-se que o aumento da corrente proporcionava um aumento da remoção o que foi associado a maior produção do Al<sup>3+</sup>, que levaria a uma maior quantidade de flocos para a adsorção de CIP (PARSA; PANAHI; CHIANEH, 2016)(AHMADZADEH et al., 2017).

### 5.3.3 Efeito do eletrólito suporte (NaCl)

A Figura 18 apresenta a remoção da CIP em função da concentração de NaCl.

**Figura 18. Variação da eficiência de remoção do CIP em função da concentração do eletrólito suporte (NaCl). [CIP] = 10 mg L<sup>-1</sup>, t = 30 min, tensão = 5,6 V e pH = 7,6**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

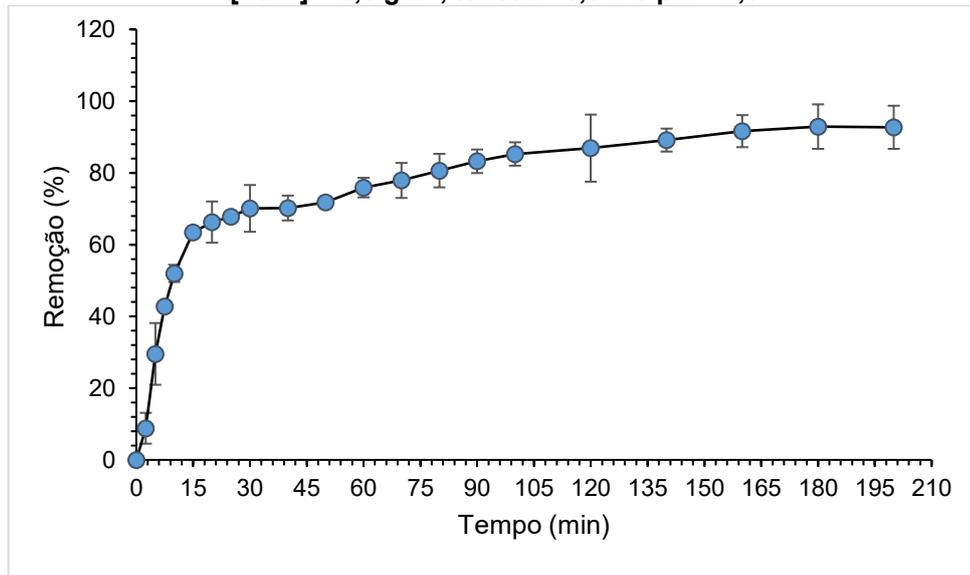
Na Figura 18 observa-se que a concentração de NaCl influencia na remoção de CIP. Os melhores valores foram obtidos na faixa de 0,4 a 0,6 g L<sup>-1</sup>. Tal efeito pode ser atribuído a condutividade elétrica, fator que influencia diretamente a eletrólise. Espinoza e colaboradores, em estudo aplicando processo eletrolítico na remoção de CIP encontraram como melhor condutividade para execução do processo em 0,5 g L<sup>-1</sup> de NaCl (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2016).

Não obstante, a presença do eletrólito NaCl se faz necessária para superar efeitos adversos de outros ânions que podem estar presentes na solução (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), que podem resultar na precipitação Ca<sup>2+</sup> como camada isolante no cátodo, aumentando a resistência elétrica e diminuindo o desempenho do processo eletrolítico. Porém, se o NaCl for adicionado em concentração muito elevada, causa uma dissolução irregular no eletrodo de alumínio (AHMADZADEH et al., 2017).

#### 5.3.4 Efeito do tempo no processo eletrolítico

A figura 19 apresenta a remoção da CIP em função do tempo.

**Figura 19. Variação da eficiência de remoção do CIP em função do tempo e  $[CIP] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[NaCl] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ , tensão= 5,6 V e pH = 7,6**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na figura 19 observa-se uma remoção de cerca de 65% após 15 min de reação, de modo que a remoção continua, de forma mais lenta até 160 min, quando se estabiliza em aproximadamente 93%. Esse resultado sugere o estabelecimento do equilíbrio no processo ocorre em torno de 120 min, sendo esse o tempo adotado para os estudos cinéticos.

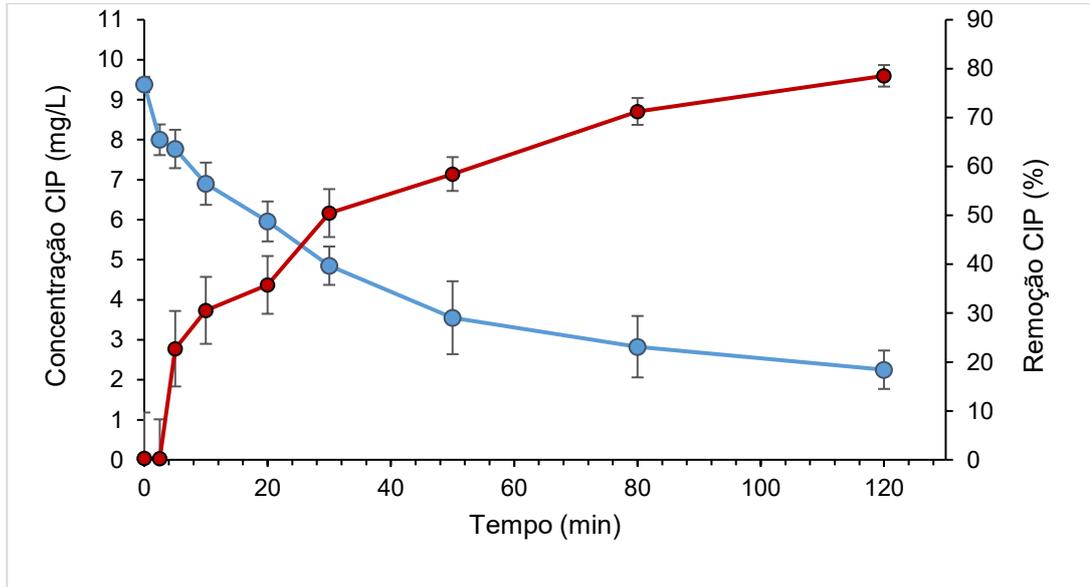
Em estudo semelhante, Ahmadzadeh e colaboradores, avaliando o tempo de reação no processo de eletrocoagulação para a CIP e obtiveram uma degradação de 76,54% após um tempo de 23 min. Segundo os autores, a faixa ótima para a remoção da CIP situava-se entre 18 e 23 min de reação (AHMADZADEH et al., 2017).

## **5.4 Cinética do processo eletrolítico aplicado a água residuária sintética**

### **5.4.1 Perfil cinético da CIP, DQO, pH e $Al^{3+}$**

Inicialmente realizou-se o estudo cinético do processo do tempo 0 a 120 min, a fim de observar a remoção de CIP. Os dados são apresentados na Figura 20

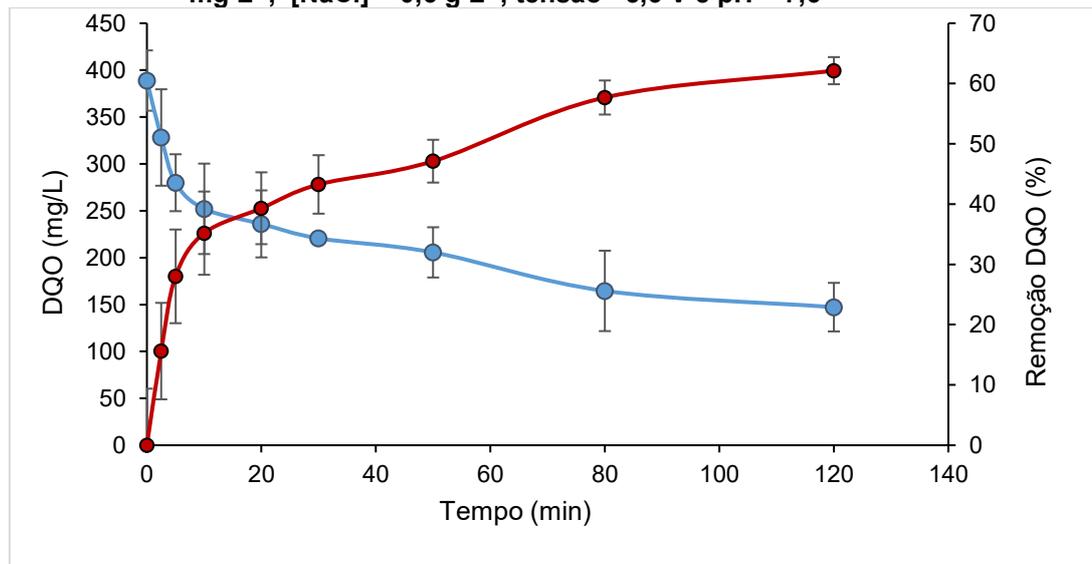
**Figura 20.** Perfil cinético de remoção da CIP em função do tempo e  $[CIP] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[DQO] = 400 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[NaCl] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ , tensão= 5,6 V e pH = 7,6



Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se na Figura 20 uma remoção de 50% nos 30 min iniciais de reação, chegando a aproximadamente 80% no tempo de 120 min. A concentração de CIP ao longo do tempo segue o mesmo perfil de decaimento. Avaliou-se também a remoção de DQO durante o estudo cinético (Figura 21).

**Figura 21.** Perfil cinético de remoção da DQO em função do tempo .  $[CIP] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[DQO] = 400 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[NaCl] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ , tensão= 5,6 V e pH = 7,6

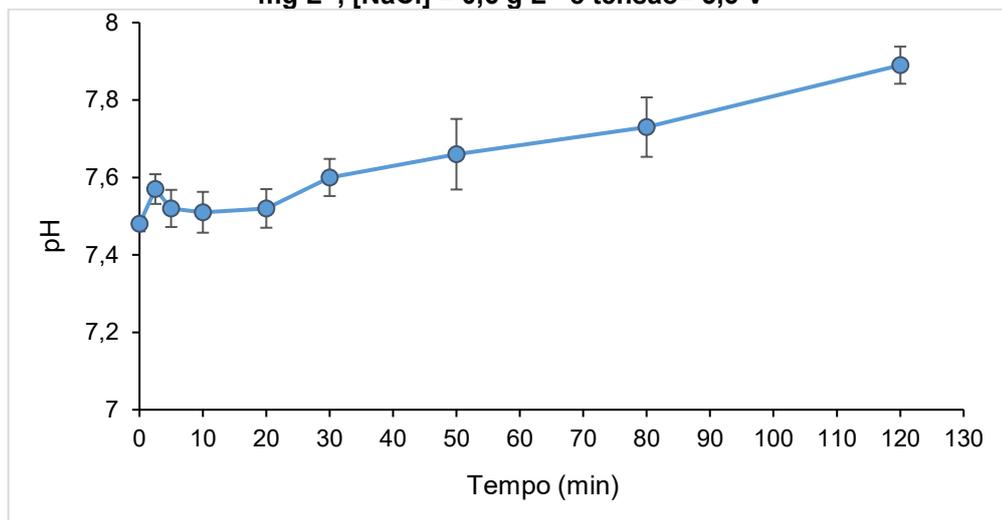


Fonte: Autoria própria (2021)

Na DQO são computadas as contribuições em termos de matéria orgânica da CIP e demais compostos usados na constituição da água residuária sintética. Na Figura 20 pode-se observar que a remoção de DQO em 120 min foi de aproximadamente 62%, indicando que houve remoção de matéria orgânica da solução. Parsa e colaboradores obtiveram uma remoção de DQO de 77%, valores condizentes com este estudo (PARSA; PANAH; CHIANEH, 2016).

A avaliação do comportamento do pH durante os 120 min do ensaio cinético é apresentada na Figura 22. Uma vez que o lodo residual é composto, em partes, por hidróxidos de alumínio e estruturas poliméricas doas mesmos, esperava-se que o pH aumentasse durante o processo.

**Figura 22. Perfil cinético da variação do pH em função do tempo. CIP] =10 mg L<sup>-1</sup>, [DQO] =400 mg L<sup>-1</sup>, [NaCl] = 0,6 g L<sup>-1</sup> e tensão= 5,6 V**

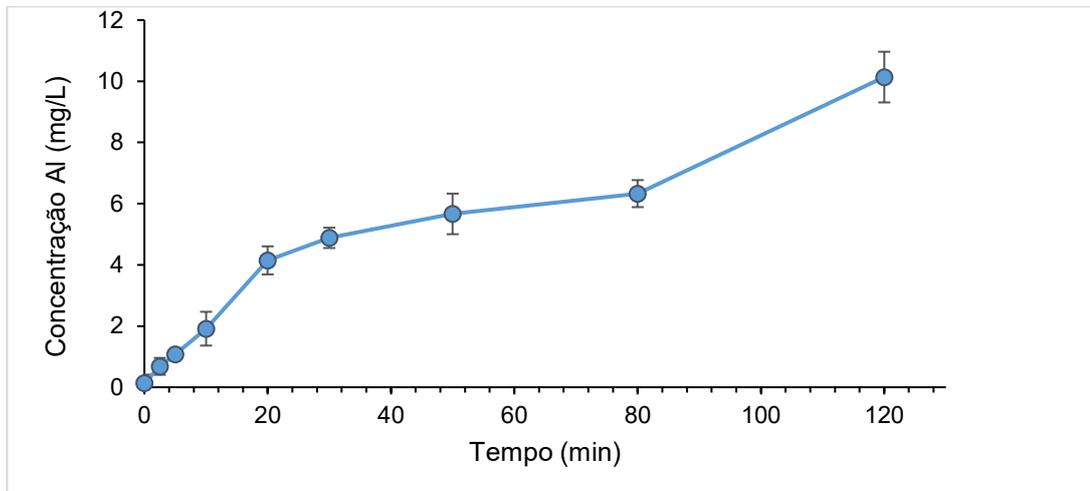


**Fonte: A autoria própria (2021)**

Observa-se na Figura 22 que o pH aumenta com o tempo de eletrólise, contudo se mantém na faixa de 7,5 a 7,9, o que se atribui a maior quantidade liberada de cátions e ânions pela corrosão dos eletrodos, aumentando a concentração de hidróxidos de alumínio. Mohammed e colaboradores apontaram que o pH final em um processo eletrolítico para remoção CIP foi sempre superior ao inicial (MOHAMMED et al., 2021). Essa observação corrobora com a tendência apresentada neste estudo.

A Figura 23 apresenta o perfil da concentração de Al<sup>3+</sup> ao longo do tempo de 120 min.

**Figura 23** Perfil cinético da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  em função do tempo .  $[\text{CIP}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{DQO}] = 400 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$  e tensão= 5,6 V



**Fonte: A autoria própria (2021)**

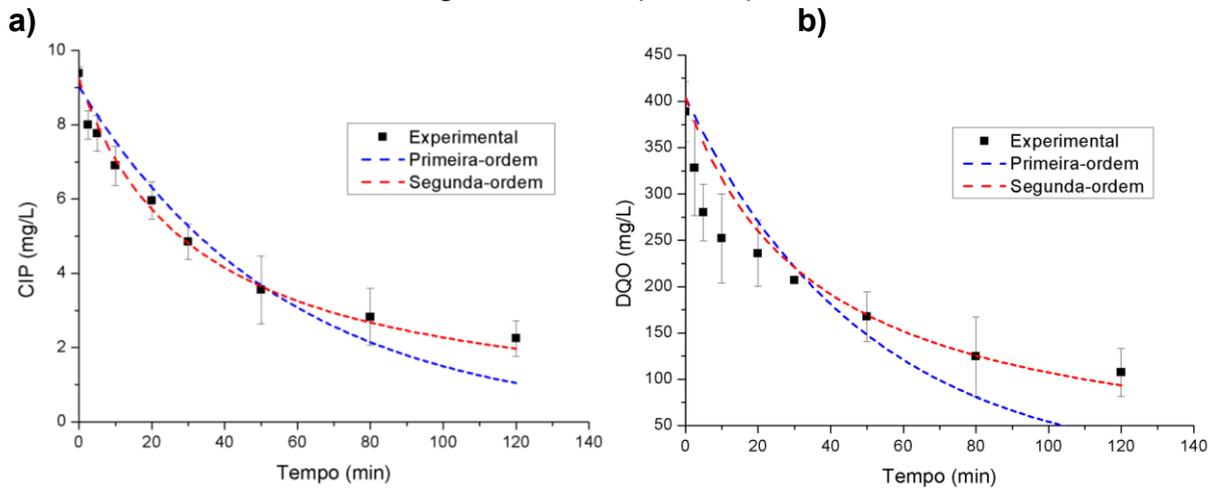
Observa-se na Figura 23 que com o decorrer do tempo de eletrólise tem-se um aumento na quantidade de íons alumínio em solução. Tal fato pode ser atribuído a corrosão do metal no ânodo, sendo que com o passar do tempo a liberação de íons tende a aumentar conforme o consumo do eletrodo de sacrifício. Similarmente, o aumento na concentração de alumínio em função do tempo também foi reportado em estudo anterior (SOUZA, 2016).

Uma explicação possível para as concentrações crescentes é a de que o método utilizado não quantifica apenas o  $\text{Al}^{3+}$  livre, como também as espécies poliméricas em suspensão no momento da retirada da alíquota.

#### 5.4.2 Ajuste dos modelos cinéticos de primeira-ordem e segunda-ordem aos dados experimentais de remoção da CIP e DQO

Para obter um melhor entendimento do processo eletrolítico da água residuária sintética contendo o fármaco CIP, as equações não lineares 11 e 12 foram ajustadas aos dados experimentais. As Figuras 24a e 24b apresentam os ajustes dos modelos de primeira-ordem e segunda-ordem aos dados experimentais para o antibiótico CIP e DQO respectivamente no tempo de estudo de 120 min.

**Figura 24. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de primeira ordem e segunda-ordem. a) CIP e b) DQO**



Fonte: Autoria própria (2021)

Além do ajuste dos dados aos modelos, o tempo de meia vida foi calculado pelas equações 9 e 10 (Tabela 10)

**Tabela 10. Dados cinéticos para o processo eletrolítico de remoção da CIP e DQO**

Modelo	Parâmetros	DQO	CIP
Primeira-ordem	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	404,0±10,2	9,0±0,3
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	2,0x10 <sup>-2</sup> ±5,9x10 <sup>-3</sup>	2,0x10 <sup>-2</sup> ±3,0x10 <sup>-3</sup>
	R <sup>2</sup>	0,38	0,94
	$t_{1/2}$ (min)	34,7	34,7
Segunda-ordem	$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	406,0±8,1	9,2±0,1
	$K_2$ (L. mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	7,8x10 <sup>-5</sup> ±1,3x10 <sup>-6</sup>	0,003±0,0003
	R <sup>2</sup>	0,88	0,98
	$t_{1/2}$ (min)	32,8	36,2

Conforme verificado na Tabela 10, tanto para a CIP quanto para a DQO houve melhor ajuste do modelo de segunda-ordem, pois o R<sup>2</sup> obtido foi 0,98 e 0,88, respectivamente.

Malakotian e colaboradores, procurando remover a CIP de soluções aquosas, empregaram a processo eletrolítico como meio de tratamento obtiveram um ajuste cinético favorável ao modelo de segunda ordem, tendo obtido uma constante  $K_2$  de  $9 \times 10^{-5}$  L. mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (MALAKOOTIAN; AHMADIAN, 2019).

Em outro estudo, obteve-se um ajuste mais favorável ao modelo de segunda-ordem, com R<sup>2</sup> de 0,98, e uma constante  $K_2$  de  $1 \times 10^{-3}$  L. mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> num estudo cinético de 50 min (MOHAMMED et al., 2021).

Yoosefian e colaboradores, avaliando a remoção de CIP por eletrocoagulação utilizando células eletrolíticas de ferro, também obtiveram ajuste favorável ao modelo de segunda-ordem, com  $R^2$  de 0,95 e  $K_2$  de  $7,8 \times 10^{-5} \text{ L. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (YOOSEFIAN et al., 2017).

Pode-se observar que todas as taxas de reação ( $k$ ) reportadas são da mesma ordem de grandeza ( $10^{-5}$ ) quando comparadas as obtidas neste estudo, e dessa forma indicando a tendência ao modelo de segunda-ordem em processos eletrolíticos para remoção da CIP.

Quanto a remoção de DQO, Parente e colaboradores, realizando o tratamento de um efluente têxtil através eletrocoagulação, obtiveram uma remoção de DQO de 89,38%. O ajuste do modelo cinético indicou também melhor correlação com o de segunda-ordem e uma constante  $K_2$  de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ L. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (PARENTE et al., 2015).

Em outro estudo, visando a remoção da DQO em efluente têxtil, a cinética da reação também foi de segunda-ordem, com uma constante cinética ( $K_2$ ) de  $4,93 \cdot 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (ALEXANDRE, 2015). Assim, os dados para DQO obtidos neste estudo também concordam com a remoção por uma cinética de segunda-ordem.

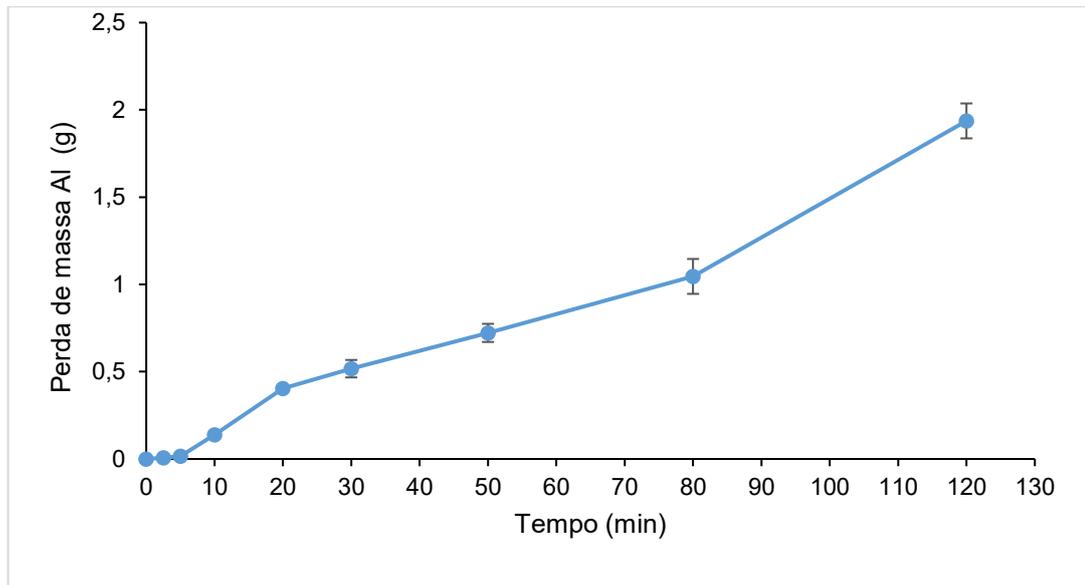
## 5.5 Análise do lodo gerado

### 5.5.1 Perda de massa do eletrodo de alumínio

O reator eletrolítico utilizado é composto por eletrodos de alumínio e, desse modo, o anodo sofre oxidação, formando cátions e o cátodo redução, liberando ânions e conseqüentemente ocorre a formação de hidróxido de alumínio, que é responsável pela formação de coágulos que promovem a desestabilização dos contaminantes, gerando o lodo residual (SOUZA, 2016).

A Figura 25 apresenta a perda de massa durante o processo eletrolítico realizado ao longo do tempo de 120 min e, conseqüentemente, correlaciona-se com o aumento da concentração de alumínio na solução (Figura 23) e na quantidade de lodo produzido.

**Figura 25. Perda de massa do eletrodo de alumínio durante o processo eletrolítico ao longo do tempo de 120 min**

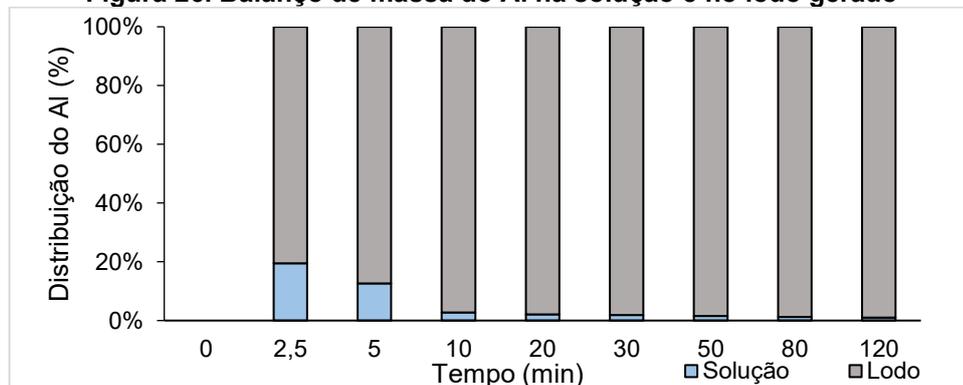


**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na Figura 25, observa-se que com o aumento do tempo do processo eletrolítico ocorre aumento da perda de massa. O lodo gerado é constituído principalmente por hidróxidos metálicos produzidos durante a corrosão dos eletrodos. Após 80 min de reação a perda de massa de alumínio que era de aproximadamente 1g aumenta significativamente chegando a praticamente dobrar (2 g) nos 40 min finais do intervalo monitorado.

A Figura 26 apresenta a distribuição de alumínio em solução e no lodo gerado por meio de um balanço de massas, considerando a perda de massa como única fonte de entrada de Al no sistema.

**Figura 26. Balanço de massa do Al na solução e no lodo gerado**



**Fonte: Autoria própria (2021)**

Na Figura 26 pode ser observada que concentração de  $\text{Al}^{3+}$  é mais elevada na solução durante os 10 min iniciais do processo. Isto pode ser justificado pelo fato do lodo formar-se a partir da agregação dos flocos e coágulos que nesse intervalo de tempo se mantém em tamanho menor e em suspensão da fase líquida. Após 10 min a distribuição do  $\text{Al}^{3+}$  na fase aquosa e no lodo é praticamente constante.

A geração de lodo é um parâmetro associado a custo operacional nos processos eletrolíticos. Quanto maior geração, mais caro o processo se torna, uma vez que há a necessidade de dar um destino adequado ao lodo gerado durante o processo. Segundo Souza, em trabalho buscando a remoção de CIP de solução aquosa, na condição de pH 9 e intensidade de corrente 0,8 A, o tempo ideal de eletrólise recomendado deve estar entre 45 e 75 min para que a quantidade de alumínio no lodo seja viável de ser tratada, visto que em tempo superior a 90 minutos a quantidade de alumínio aumentou cerca de 50% (SOUZA, 2016).

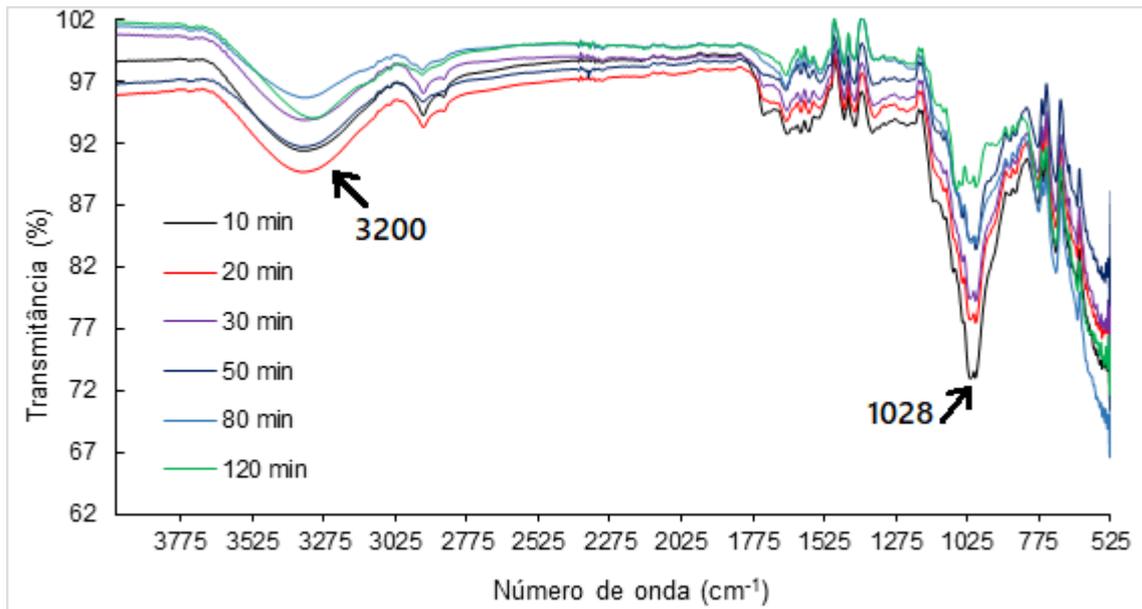
### 5.5.2 Análise FT-IR do lodo seco

Durante o processo de eletrolítico pode ocorrer a formação de subprodutos com toxicidade equivalente ou superior ao microcontaminante que se visa tratar (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2016). Além disso, a predominância de um dos mecanismos baseados em eletrocoagulação, eletroflotação e eletro-oxidação pode ser decisiva para as transformações que o poluente pode sofrer no processo.

A fim de se obter um direcionamento quanto ao mecanismo predominante no processo eletrolítico realizado fez-se análise do lodo produzido ao longo dos tempos do estudo cinético por espectroscopia na região do infravermelho (Figura 27).

A inspeção dos espectros FT-IR na Figura 27 releva algumas bandas em destaque como o alargamento observado entre  $3000$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  devido aos modos de estiramento O-H e N-H sobrepostos com C-H alifático. Em  $1025\text{ cm}^{-1}$  sugere-se a banda referente ao estiramento C-F (SAHOO et al, 2011) o que indica presença de CIP no lodo gerado sugerindo a adsorção desse poluente nos flocos gerados pelos mecanismos de eletrocoagulação.

**Figura 27. Espectros FTIR do lodo seco gerado ao longo do tempo de 120 min**



Fonte: Autoria própria (2021)

Observação semelhante foi feita por Malakootian e colaboradores em espectros FT-IR do lodo gerado no estudo remoção de ciprofloxacina (CIP) pelo processo de eletrocoagulação usando persulfato de sódio como eletrólito auxiliar (EC-PS), também usando eletrodos de alumínio (Al), (MALAKOOTIAN e AHMADIAN, 2019).

Contudo, percebe-se também redução na intensidade das bandas de modo geral ao se comparar os tempos amostrados. Tomando-se a banda em 1028 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento C-F e, portanto, típica da molécula de CIP, no tempo de 10 min a mesma apresenta maior intensidade quando comparadas as demais instantes, sendo no tempo de 120 min observada intensidade inferior ao primeiro tempo. Diante disso, pode-se propor a ocorrência de mecanismos de eletro-oxidação que justificariam tal comportamento e sugere também a degradação justificada pela redução na intensidade das bandas.

## 5.6 Proposta de mecanismo de remoção da CIP

A degradação de um poluente orgânico via eletro-oxidação pode ocorrer de forma direta na interface do eletrodo por reação de transferência de elétron anódica ou de modo indireto envolvendo a formação de oxidantes como hipoclorito, cloro, ozônio, peróxido gerados eletroquimicamente a partir de espécies do meio.

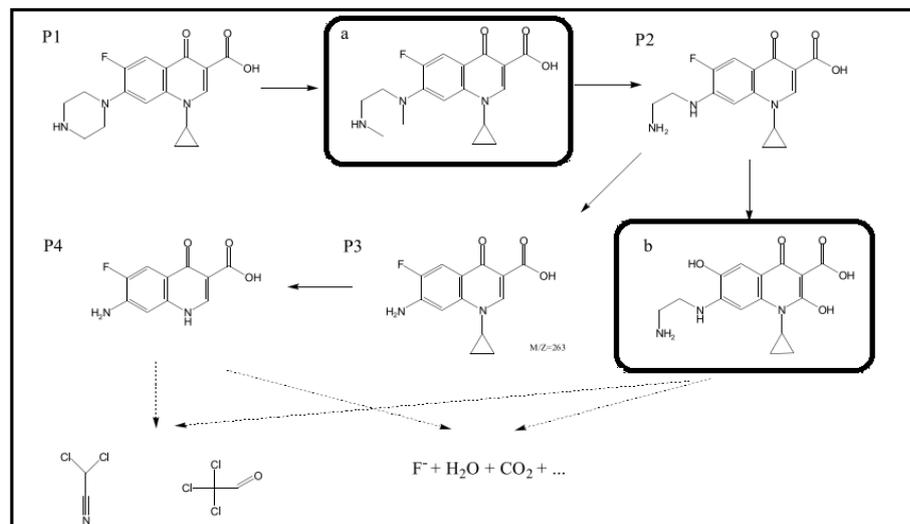
O cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado como eletrólito suporte no sistema estudado e com isso é uma possível fonte de  $\text{Cl}^-$  cuja combinação poderia formar espécies oxidantes de cloro ativo, que então reagiriam com as moléculas CIP e, potencialmente, formar compostos secundários por oxidação (GUSTIN, 2005).

Conforme relatado por Csordás et al. (2001),  $\text{Cl}_2$  e ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) são geralmente encontrados em condições ácidas ( $\text{pH} \sim 3$ ), e íons hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) prevalecem em meio alcalino ( $\text{pH} > 7$ ), sendo, portanto, esse último a provável forma no sistema eletrolítico cuja faixa de pH manteve-se entre 7,4 e 7,9.

Assim, sugere-se o  $\text{ClO}^-$  e o radical  $\text{OH}$  como espécies oxidantes primárias capazes de atuar na degradação de poluentes orgânicos e microcontaminantes emergentes em processo eletrolíticos, sendo o segundo capaz realizar a clivagem do anela aromático presente na molécula de CIP (HASSANI et al., 2017)

Em um estudo aplicando o processo de oxidação avançada UV/cloro os autores atribuíram às espécies radicalares cloradas e hidroxiladas a degradação de CIP, sendo inicialmente atacadas as aminas secundárias no anel piperazina com posterior quebra das ligações carbono-nitrogênio (Figura 28 a). A ligação carbono-flúor foi quebrada e substituída por hidroxila. Em outra via, o anel piperazinil foi removido e todo o ciclopropil foi removido do anel benzeno (Figura 28 b). Além disso, alguns subprodutos como dicloroacetoneitril e tricloroacetaldeído foram detectados no processo, sendo estes possíveis de serem mineralizados (Figura 28) (DENG et al., 2019).

**Figura 28. Proposta de mecanismo de degradação para CIP meio oxidativo contendo espécies cloradas**



Fonte: Adaptado de Deng et al. (2019).

Diante disso, acredita-se que a remoção da CIP no processo eletrolítico realizado envolva a adsorção do fármaco nos coloides e flocos e a oxidação com formação de produtos de degradação promovidas pelas espécies  $\text{ClO}^-$  e radical  $\text{OH}$ . Com isso, sugere-se que percentual final de remoção atestado é a combinação desses dois mecanismos.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados demonstraram a eficiência do processo proposto para o tratamento de água residuária sintética com características de esgoto doméstico pós-tratamento convencional contendo o fármaco Ciprofloxacina. O uso do planejamento fatorial e do DCCR permitiram a definição das melhores condições de operação do sistema eletrolítico no domínio das faixas aplicadas.

No sistema de eletrolítico avaliado, em 120 min obteve-se a remoção de 78,52% de ciprofloxacina da solução. A condição ideal para o processo quanto as variáveis testadas foi,  $[\text{NaCl}] = 0,6 \text{ g L}^{-1}$ , tensão= 5,6 V e pH = 7,6.

A cinética da reação se ajustou ao modelo cinético de segunda-ordem, tanto para a remoção de CIP quanto para a remoção da DQO, apresentando os coeficientes de correlação  $R^2$  de 0,98 e 0,88, respectivamente.

A análise de FT-IR sugeriu que, além da remoção da CIP por eletrocoagulação, há também a ocorrência da degradação pelo processo de eletro-oxidação.

Em linhas gerais, o processo tecnológico baseado em eletrólise é promissor no tratamento de águas e efluentes contaminados com o fármaco CIP, embora em escala industrial outros fatores devam ser avaliados.

Para estudos futuros, sugere-se a utilização de cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas a fim de realizar a identificação dos subprodutos gerados, uma vez que eles podem ser mais tóxicos do que o contaminante inicial, além de avaliar a toxicidade associada ao tratamento e seus subprodutos com outros organismos alvos e para definição do mecanismo predominante na remoção da ciprofloxacina.

## 6 REFERÊNCIAS

AHMADZADEH, S. ASADIPOU, A.; POURNAMDARI, M.; BEHNAM, B.; RAHIMI, H. R.; DOLATABADI, M.. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 538–547, 2017.

AL-OMAR, M. A. Ciprofloxacin: Physical Profile. **Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology**, v. 31, p.163–178. 2005.

ALAM, R.; SHEOB, M.; SAEED, B.; KHAN, S. U.; SHIRINKAR, M.; FRONTISTIS, Z.; BASHEER, F.; FAROOQI, I. H. Use of electrocoagulation for treatment of pharmaceutical compounds in water/wastewater: A review exploring opportunities and challenges. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 15, 2021.

ALEXANDRE, J. E. C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, 2015.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION–APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed, Washington, DC: APHA, 2012.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXÉUS, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319–1330, 2003.

BALARAK, D.; CHANDRIKA, K.; ATTAOLAH, M. Assessment of Effective Operational Parameters on Removal of Amoxicillin from Synthetic Wastewater Using Electrocoagulation Process. **Journal of Pharmaceutical Research International**, n. 11, p. 1–8, 2019.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2001.

BERGER, K.; PETERSEN, B.; BUENING-PFAUE, H. Persistence of drugs occurring in liquid manure in the food chain. **Archiv fuer Lebensmittelhygiene (Germany, FR)**, v. 37, n. 4, p. 99-102, 1986.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

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**. Bristol, UK: Environmental Agency, 2005.

BRACHER, G. H.; GLUSCZAK, A. G.; LOVATO, É. S.; MAMAN, R. de; CARISSIMI, E. Análise do desempenho de um sistema eletroquímico no tratamento de esgoto doméstico. **Scientia cum Industria**. v. 6, n. 3, p. 16, 2018.

CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; JIMÉNEZ, C.; SÁEZ, C.; LOBATO, J. Modelling wastewater electrocoagulation processes. Part I General description and application to kaolin-polluted wastewaters. **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 2, p. 155-161, 2008.

CASTIGLIONI, S.; BACAGNATI, R.; FANALLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy. **Environmental Science Technology**. v. 40, n. 1, p. 357–363, 2006.

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

CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 659-668, 2009.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11- 41, 2004.

CHRISTIAN, 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.

CSORDÁS, V.; BUBNIS, B.; FÁBIÁN, I.; GORDON, G. Kinetics and mechanism of catalytic decomposition and oxidation of chlorine dioxide by the hypochlorite ion. **Inorganic chemistry**, v. 40, p.1833-1836, 2001.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DENG, J; WU, G.; YUAN, S.; ZHAN, X.; WANG, W.; HU, Z-H. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 371, p. 151-158, 2019.

DEPIZZOL, F.; SANTOS, V. A. de C.; KELLER, R. de P.; GONÇALVES, R, F.; CASSINI, S. T.A. Detecção e isolamento de cepas *Escherichia coli* resistentes a antibióticos presentes em efluente hospitalar e doméstico da cidade de Vitória/ES. In. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, ABES, 2005.

DIMOGLO, A.; AKBULU, H. Y.; CIHAN, F.; KARPUZCU, M. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 6, n. 4, p. 288–295, 2004.

EMANJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation process. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663-1679, 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; SOUZA, A. R. C. de; MÓDENES, N. A.; TRIGUEROS, D. E. G.; PAULI, A. R. de; SOUZA, P. S. C.; KROUMOV, A. D. Removal Performance , Antibacterial Effects , and Toxicity Assessment of Ciprofloxacin Treated by the Electrocoagulation Process. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n.12, p. 460-473, 2016.

GEISSEN, V.; MOL, H. G. J.; KLUMPP, E. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

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, n. 15, p. 3632–3638, 2001.

GUERRA, D. L.; OLIVEIRA, H. C. P.; COSTA, P. C. C. da; 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, n. 1, p. 35–44, 2010.

GUSTIN, J.L. Safety of chlorine production and chlorination processes. **Chemical Health and Safety**, v. 12, p.5-16, 2005.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; KARACA, C.;GHOLAMI, P. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 35, p. 251-262, 2017.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 109–118, 1999.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005.

JOAO, J. J.; EMERICK, T.; FILHO, U. de S.; NISHIHORA, R. K. Processo de eletrocoagulação-flotação: investigação dos parâmetros operacionais para o tratamento de águas residuais da indústria de pescados. **Química Nova**, v. 10, n. 2, p. 163-168, 2018.

HE, K.; SOARES, A. D.; ADEJUMO, H.; MCDIARMID, M.; SQUIBB, K.; BLANEY, L. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 43, p. 106-136, 2014.

KAIRIGO, P.; NGUMBA, E.; SUNDBERG, L.-R.; GACHANJA, A.; TYHKANEN, T. Contamination of Surface Water and River Sediments by Antibiotic and Antiretroviral Drug Cocktails in Low and Middle-Income Countries: Occurrence, Risk and Mitigation Strategies. **Water**, v. 12, p. 1376-1386, 2020.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 132, N. 2-3, p. 183-188, 2006.

KOLPIN, D. W.; FURLON, E. T.; MEUER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.;

BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002.

LADEIRA, A. C. Q.; PANIAGO, E. B.; DUARTE, H. A.; CALDEIRA, C. L. Especificação Química e sua Importância nos Processos de Extração Mineral e de Remediação Ambiental. **Química Nova na escola**, v. 8, n. 8, p. 18–23, 2014.

LEE, S. Y.; GAGNON, G. A. Review of the factors relevant to the design and operation of an electrocoagulation system for wastewater treatment. **Environmental Review**, v. 22, 421-429, 2014

LI, D.; SHAO, H.; HUO, Z.; XIE, N.; GU, J. XU, G. Typical antibiotics in the receiving rivers of direct-discharge sources of sewage across Shanghai: occurrence and source analysis. **Royal Society of Chemistry**, v. 11, p. 21579-21587, 2021.

LINDBERG, R. H.; OLOFSSON, U.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Behaviour of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 3, 1042-1048, 2006.

LINDSEY, M. E.; MEYER, M.; THURMAN, E. M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 19, p. 4640-4646, 2001.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** v. 60, p.385–393, 2011.

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

MARCHESI, M. D. T. **Remoção de matéria orgânica, nutrientes e antibióticos em esgotos domésticos por wetlands construídas de fluxo vertical**. Dissertação. Mestrado em Tecnologias Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BEAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MIRANDA, C. D.; CASTILLO, G. Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater. **Science of the total environment**, v. 224, n. 1, p. 167-176, 1998.

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

MOHAMMED, S. J.; M-RIDHA, M. J.; ABED, K. M. Removal of levofloxacin and ciprofloxacin from aqueous solutions and an economic evaluation using the electrocoagulation process. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p.1–19, 2021.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMESM J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MOSTAFALOO, R.; YARI, A. R.; MOHAMMADI, M. J. Optimization of the electrocoagulation process on the effectiveness of removal of cefixime antibiotic from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 144, n. August 2020, p. 138–144, 2019.

NARIYAN, E.; AGHABABAEI, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 266–281, 2017.

OUAISSA, Y. A.; CHABANI, M.; AMRANE, A.; BENSMAILI, A. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 177–184, 2014.

PARKS, G. A. **Adsorption in the Marine Environment**. In: SKIRROW, G.; RILEY J. P. (Ed.) *Chemical Oceanography*. 2 ed. New York: Academic Press, 1975.

PARENTE, T. C.; SAWAKI, R. V. ALEXANDRE, J. E.C.; LIMA, A. C.; RIBEIRO, J, P.; ABDALA NETO, E. F.; NASCIMENTO, R. F. Validação do modelo de eletrocoagulação flotação no tratamento de efluente têxtil visando à remoção de DQO, utilizando reator em batelada. In: **XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. Unicamp, Campinas, SP, 2015.

PARSA, J. B.; PANAHA, T. M.; CHIANEH, F. N. Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a continuous flow electro-coagulation process. **Environmental Engineering**, v. 33, n. 3, p. 893–901, 2016.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2010

PEAKE, B. M.; BRAUND, R.; TONG, A. Y. C.; TREMBLAY, L. A. **The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment**, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2015.

PELINSON, N. de S. **Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada**. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

PETRUCCI, R. H., **General Chemistry: Principles and Modern Applications**. New Jersey: Pearson Education Inc., 9 ed, 2007.

PINTO, E. A. **Impacte ambiental dos medicamentos**. Dissertação. Mestrado Integrado em Ciências Farmacêuticas. Universidade Fernando Pessoa, Porto, 2011.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.

REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal Brasileira. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601–616, 2010.

REIS FILHO, W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007.

RODRIGUES-SILVA, C. MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 868–885, 2014.

SANTANA, M. **Avaliação da eletrocoagulação como pré-tratamento de efluente de uma indústria de panificação**. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

SANTOLIN, C.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; DE SOUZA, A. R. Tratamento de efluente do fármaco ciprofloxacina em reator de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio. In: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Unicamp, Campinas, 2015.

SAHOO, K. C.; TAMHANKAR, A. J.; JOHANSSON, E.; LUNDBORG, C. S. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, v. 10, n. 1, 2010.

SAHOO, S.; CHAKRABORTI, C. K.; MISHRA, S. C.; NANDA, U. N.; NAIK, S. FTIR and XRD investigations of some fluoroquinolones. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**. v. 3, n. 2. p. 165-170, 2011

SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2017.

SISSI, C.; PERDONÁ, E.; DOMENICI, E.; FERIANI, A.; HOWELLS, A. J.; MAXWEL, A.; PALUMBO, M. Mapping simocyclinone D8 interaction with DNA gyrase: evidence for a new binding site on GyrB. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 54, n. 1, p. 213-220, 2010.

SOUZA, A. R. C. DE. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2016.

STRATE, J. **Avaliação do processo de eletrocoagulação/flotação para tratamento de efluente de indústria de laticínios**. Trabalho de Conclusão de Curso. Engenharia Ambiental. Centro Universitário Univates, 2014.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUM ANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. 2 ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

VALENTE, G. F. S. **Avaliação de eletrocoagulação no tratamento de efluente líquido da indústria de laticínios**. Tese. Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Viçosa, 2012.

VALERO, D. et al. Electrocoagulation of wastewater from almond industry. **Chemosphere**, v. 84, n. 9, p. 1290–1295, 2011.

WACHTER, N. et al. Electrochemical degradation of the antibiotic ciprofloxacin in a flow reactor using distinct BDD anodes: Reaction kinetics, identification and toxicity of the degradation products. **Chemosphere**, v. 234, p. 461–470, 2019.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; COSTANZO, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**, v. 41, p. 4164–4176, 2007.

YANG, L.; QIN, X.; JIANG, X.; GONG, M.; YIN, D.; ZHANG, Y.; ZHAO, B. SERS investigation of ciprofloxacin drug molecules on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 27, p. 17809–17815, 2015.

YOOSEFIAN, M.; AHMADZADEH, S.; AGHASI, M.; DOLATABADI, M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 544–553, 2017.

ZAPPAROLI, I. D.; CAMARA, M. R. G.; BECK, C. Medidas Mitigadoras para a Indústria de Fármacos Comarca de Londrina – PR, Brasil: Impacto Ambiental do Despejo de Resíduos em Corpos Hídricos. In: **3rd International Workshop Advances in Cleaner Production**. São Paulo, 2011.

ZHANG, X. X.; DONG, L. L.; CAI, K.; LI, R. P. A routine method for simultaneous determination of three classes of antibiotics in aquaculture water by SPE-RPLC-UV. **Advanced Materials Research**, v. 726–731, p. 1253–1259, 2013.