

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA  
UTILIZANDO ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO E  
DIÓXIDO DE CHUMBO”

Naihara Wächter\*

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho

\*Bolsista FAPESP, processo 2012/13002-9

São Carlos – SP

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

W114de

Wächter, Naihara.

Degradação eletroquímica do antibiótico ciprofloxacina utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo / Naihara Wächter. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

111 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

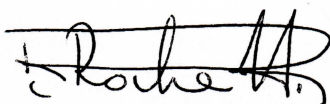
1. Eletroquímica. 2. Eletrodo de diamante dopado com Boro (DDB). 3. Degradação eletroquímica de fármacos. 4. Fluoroquinolonas. I. Título.

CDD: 541.37 (20<sup>a</sup>)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Mestrado Acadêmico

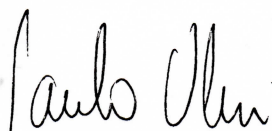
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Naihara Wachter, realizada em 30 de abril de 2014:*



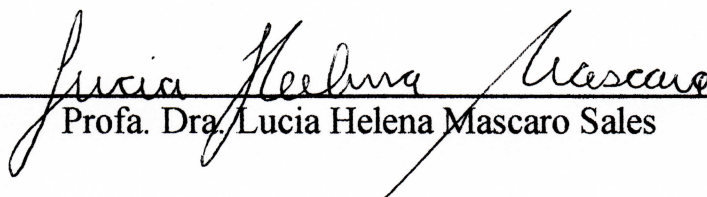
---

Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho



---

Prof. Dr. Paulo Olivi



---

Profa. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales

*Aos meus pais Rosmari e Eloi, à minha irmã  
Franciane e avó Hilda,  
com todo amor e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

Ao iniciar minha trajetória nesta Universidade e para chegar até aqui, a conclusão de mais uma etapa, tive a companhia e incentivo de várias pessoas especiais, a quem devo agradecer.

Agradeço:

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, pela orientação, apoio, confiança, discussões e efetiva participação na minha formação ao longo dos dois anos em que realizei meu mestrado.

À Profa. Dra. Sonia Regina Biaggio e ao Prof. Nerilso Bocchi, pelo exemplo de profissionalismo e conhecimentos transmitidos, principalmente durante os seminários de grupo.

Aos Profs. Drs. Antônio Aparecido Mozeto e Pedro Sérgio Fadini, pela disponibilização do espectrofotômetro utilizado para as medidas de *DQO*, e à Profa. Dra. Quezia Bezerra Cass, pela disponibilização dos aparelhos de CLAE e CLAE/EM-EM.

Ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) da UFSCar, pela oportunidade, e às secretarias Ariane, Cristina e Luciani, pela prestimosidade e esclarecimentos.

Aos técnicos Ademir Aparecido Sertori e Edilson de Almeida (DQ – UFSCar), pelos serviços prestados nas oficinas de vidraria e mecânica, respectivamente.

À Marina Denadai, Gabriel Fontes Pereira e José Mario de Aquino, que através de seus ensinamentos e discussões tiveram importante participação durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos alunos do Laboratório de Síntese Orgânica e CLAE, pelos “momentos de socorro”, e aos colegas e amigos do Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE), pelo companheirismo diário, discussões científicas e incentivo, além dos momentos de descontração.

À Daiane, Pamela, Ricardo, Karina e Vanessa, pela amizade e parceria que tornaram a estadia em São Carlos mais prazerosa e amenizaram a saudade daqueles que estão longe.

Aos meus pais, Rosmari e Eloi, pelo apoio que me mantém focada nos objetivos traçados e, principalmente, pela fonte de inspiração, de perseverança e

superação. À minha irmã Franciane, pelo carinho e apoio. À minha vó Hilda, pelo exemplo de pessoa batalhadora e guerreira. Ao meu avô Harry (*in memoriam*), cujos ensinamentos jamais serão esquecidos. Vocês me apoiam sem medir esforços. Amo vocês incondicionalmente.

Ao Rafael pela amizade, amor, carinho, paciência e palavras de incentivo; sem dúvida, teve fundamental importância durante esse período. A toda sua família, já minha por consideração, pelo carinho e apoio.

À FAPESP, pela bolsa concedida e auxílio financeiro disponibilizado para a execução do projeto e aprimoramento profissional.

---

---

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Fármacos detectados em ambientes aquáticos. ....	6
TABELA 1.2 – Potenciais padrão de oxidação de algumas espécies (adaptado de Skoog <sup>31</sup> ). ....	10
TABELA 1.3 – Poder de oxidação de anodos usados em processos de oxidação eletroquímica em meio ácido (adaptado de Kapalka et al. <sup>38</sup> ). ....	13
TABELA 2.1 – Condições experimentais para as eletrooxidações. ....	37
TABELA 2.2 – Condições cromatográficas utilizadas para a eluição do analito em uma coluna C <sub>8</sub> -LUNA. Vazão: 1,0 mL min <sup>-1</sup> ; temperatura: ambiente; volume de injeção: 10 µL. ....	38
TABELA 3.1 – Valores de corrente limite ( $I_{lim}$ ) para a oxidação de K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) para a oxidação da ciprofloxacina, obtidos para os diferentes tipos de eletrodos investigados. ....	50
TABELA 3.2 – Concentrações de Cl-cipro e respectivas áreas dos picos cromatográficos, em triplicata, e coeficientes de correlação para as correspondentes curvas de calibração. ....	53
TABELA 3.3 – Valores das constantes de velocidade aparente ( $k_{ap}$ ) obtidos para os experimentos realizados e o correspondente R <sup>2</sup> da determinação. ....	64
TABELA 3.4 – Valores do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para a ciprofloxacina obtidos experimentalmente ou estimados a partir dos valores de $k_{ap}$ – vide texto. ....	66
TABELA 3.5 – Íons detectados por EM e seus respectivos íons fragmentos EM/EM, para os intermediários de [M-H] <sup>+</sup> formados durante a degradação eletroquímica de	

---

---

uma solução de Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{pH} = 10$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , com um eletrodo de DDB 100 ppm. .... 89



---

---

**LISTA DE FIGURAS**

FIGURA 1.1 – Estrutura geral das quinolonas e das fluoroquinolonas (adaptada de Katzung <sup>1</sup> ). .....	3
FIGURA 1.2 – Estruturas moleculares de algumas fluoroquinolonas (adaptada de Katzung <sup>1</sup> ). .....	3
FIGURA 1.3 – Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente (adaptada de Boxall <sup>11</sup> ). .....	5
FIGURA 1.4 – Percentual de domicílios atendidos por rede geral de esgoto, em ordem decrescente, segundo as unidades da federação – 2008 (fonte: IBGE, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008) <sup>23</sup> . .....	8
FIGURA 1.5 – Aumento do número de publicações relacionadas ao eletrodo de DDB ao longo dos anos. Dados obtidos através de busca no <i>Web of Knowledge</i> <sup>51</sup> , utilizando a expressão “ <i>boron-doped diamond electrode</i> ”. .....	18
FIGURA 1.6 – Estruturas cristalinas para a) $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> e b) $\beta$ -PbO <sub>2</sub> . Em verde estão representados os átomos de chumbo e em vermelho os átomos de oxigênio (adaptada de YUN-HAI et al. <sup>33</sup> ). .....	23
FIGURA 2.1 – Célula eletroquímica utilizada nas caracterizações dos eletrodos de DDB e detecção da ciprofloxacina: a) desmontada e b) montada. Para descrição das partes, vide texto. ....	33
FIGURA 2.2 – Célula eletroquímica utilizada na caracterização do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> e detecção da ciprofloxacina: a) desmontada e b) montada. Para descrição das partes, vide texto. ....	34
FIGURA 2.3 – Sistema eletroquímico em fluxo: (1) bomba centrífuga de rotor magnético, (2) rotâmetro para controle da vazão, (3) reator eletroquímico, (4) fonte de alimentação e (5) reservatório termostatizado. ....	36

- FIGURA 2.4 – Reator eletroquímico de DDB: a) constituído por (1) placas de silicone para vedação, (2) contra-eletrodo de aço inoxidável e (3) eletrodo de trabalho; b) montado. Reator de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: c) constituído por (1) placas de silicone, (2) contra-eletrodos de níquel e (3) eletrodo de trabalho (o qual possui as duas faces ativas). d) montado. .... 36
- FIGURA 3.1 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com eletrodos de DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Legenda: — DDB 100 ppm, — DDB 500 ppm, — DDB 2500 ppm e — Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. .... 41
- FIGURA 3.2 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com os eletrodos de DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> Legenda: — DDB 100 ppm, — DDB 500 ppm, — DDB 2500 ppm e — Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. .... 41
- FIGURA 3.3 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) realizadas para o eletrodo de DDB 100 ppm utilizando diferentes concentrações de Cl-cipro: 200, 400, 600, 800 e 1000 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. .... 42
- FIGURA 3.4 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) sucessivas obtidas para uma solução de Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com um eletrodo de DDB 100 ppm. .... 43
- FIGURA 3.5 – a) Varreduras lineares de potencial em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 e 300 mV s<sup>-1</sup>) obtidas para uma solução de Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com um eletrodo de DDB 100 ppm. Dependência da corrente de pico de oxidação da ciprofloxacina com b) a velocidade de varredura. ou c) a raiz quadrada da velocidade de varredura. d) Logaritmo na base 10 da corrente de pico de oxidação em função do logaritmo na base 10 da velocidade de varredura. .... 44

---

FIGURA 3.6 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com um eletrodo de DDB 100 ppm, antes e após o eletrodo permanecer em contato por 10 min com uma solução de Cl-cipro 200 .... 45

FIGURA 3.7 – Cronoamperometrias em fluxo obtidas para uma solução de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com eletrodos de DDB 100 ppm (a) 500 ppm (b) 2500 ppm (c) ou de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (d). No caso dos eletrodos de DDB,  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , no do Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ,  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ . ..... 47

FIGURA 3.8 – Curvas de polarização, obtidas a partir das cronoamperometrias em fluxo, realizadas a diferentes temperaturas (10, 25 e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), usando-se eletrodos de DDB 100 ppm (a), DDB 500 ppm (b) e DDB 2500 ppm (c) ou de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (d). No caso dos eletrodos de DDB,  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , no do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ,  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ . ..... 48

FIGURA 3.9 – Valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) em função da temperatura para os diferentes eletrodos estudados (indicados na figura)..... 49

FIGURA 3.10 – Curva de calibração obtida por CLAE. Condições: Fase móvel: água Milli-Q/ACN/ácido fórmico (cujo gradiente encontra-se na Tabela 2.2); fase estacionária:  $\text{C}_8$ -LUNA ( $4,6 \times 150 \text{ mm}$ ); comprimento de onda:  $270 \text{ nm}$ ; volume injetado:  $10 \text{ } \mu\text{L}$ ; vazão:  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . ..... 52

FIGURA 3.11 – Cromatogramas obtidos em  $\lambda = 270 \text{ nm}$  para alíquotas retiradas ao longo da eletrólise de uma solução Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de pH 10, utilizando eletrodo de DDB 100 ppm,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$  ..... 54

FIGURA 3.12 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de diferentes valores de pH (indicados na figura), utilizando eletrodos de DDB 100 ppm (a), DDB 500 ppm (b), DDB 2500 ppm (c) e Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (d),  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ . ..... 55

FIGURA 3.13 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de pH = 10 ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em três vazões distintas (indicadas nas figuras), utilizando eletrodos de: a) DDB 100 ppm; b) DDB 500 ppm; c) DDB 2500 ppm; d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>..... 58

FIGURA 3.14 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH = 10 ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ), em três temperaturas distintas (indicadas nas figuras), utilizando eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm e c) DDB 2500 ppm, com  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, com  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ . ..... 59

FIGURA 3.15 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH = 10 ( $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em três densidades de corrente distintas (indicadas nas figuras), utilizando eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm e c) DDB 2500 ppm, com  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, com  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ . ..... 61

FIGURA 3.16 – Processo de oxidação eletroquímica em um anodo de DDB. Adaptada de Vatistas et al.<sup>85</sup> ..... 62

FIGURA 3.17 – Gráficos de  $\ln(A/A_0)$  em função do tempo de eletrólise para as diferentes condições realizadas (identificadas na figura – vide Tabela 2.1), utilizando eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm, c) DDB 2500 ppm e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. ..... 63

FIGURA 3.18 – Decaimentos teóricos e experimentais da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH = 10 ( $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), para a condição otimizada, identificada como condição 12 (vide Tabela 2.1), no qual utilizou-se  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , para os eletrodos de DDB, ou  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ , para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>..... 67

---

FIGURA 3.19 – a) Decaimentos experimental e teórico da  $DQO_{rel}$  e b) variação de  $-\ln(DQO_{rel})$  experimental em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com os diferentes eletrodos (indicados na figura) para condições otimizadas, identificadas como condição 12 (vide Tabela 2.1), no qual utilizou-se pH = 10,  $\theta = 25$  °C,  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup> e  $q_v = 2,5$  L min<sup>-1</sup> para os eletrodos de DDB ou  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup> para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>..... 70

FIGURA 3.20 – a) Decaimentos experimental e teórico do  $COT_{rel}$  e b) variação de  $-\ln(COT_{rel})$  experimental em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com os diferentes eletrodos (indicados na figura) para condições otimizadas, identificadas como condição 12 (vide Tabela 2.1), no qual utilizou-se pH = 10,  $\theta = 25$  °C,  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup> e  $q_v = 2,5$  L min<sup>-1</sup> para os eletrodos de DDB ou  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup> para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>..... 71

FIGURA 3.21 – Variação do potencial de célula em função do tempo de eletrólise para diferentes condições (indicadas nas figuras – vide Tabela 2.1) com os eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm, c) DDB 2500 ppm e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. .... 74

FIGURA 3.22 – Análise exploratória da ocorrência de reação entre o Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> e a) Hipoclorito de sódio b) Peróxido de hidrogênio e c) Persulfato de sódio. .... 76

FIGURA 3.23 – Cromatogramas obtidos em  $\lambda = 270$  nm para alíquotas retiradas após diferentes tempos de eletrólise (indicados na figura) de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2. .... 78

FIGURA 3.24 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  263 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2. .... 79

FIGURA 3.25 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  263 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm. .... 79

- 
- FIGURA 3.26 – Rota de fragmentação proposta para o intermediário  $m/z$  263. .... 80
- FIGURA 3.27 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  306 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2. .... 80
- FIGURA 3.28 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  306 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm. .... 81
- FIGURA 3.29 – Proposta de fragmentação para a molécula intermediária  $m/z$  306. 81
- FIGURA 3.30 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  334 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2. .... 82
- FIGURA 3.31 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  334 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm. .... 83
- FIGURA 3.32 – Proposta de fragmentação para o intermediário  $m/z$  334. .... 84
- FIGURA 3.33 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  348 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2. .... 85
- FIGURA 3.34 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  348 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm. .... 86

---

FIGURA 3.35 – Proposta de fragmentação para o intermediário de degradação $m/z$ 348.....	86
FIGURA 3.36 – Cromatograma SIR para íons $m/z$ 362 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2. ....	87
FIGURA 3.37 – Espectro de íons fragmentos obtidos a partir da análise de íons produto para os íons $m/z$ 362 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.....	87
FIGURA 3.38 – Proposta de fragmentação para o intermediário $m/z$ 362. ....	88
FIGURA 3.39 – Mecanismo (parcial) proposto para a degradação eletroquímica de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.....	90

---

---

**RESUMO**

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA UTILIZANDO ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO E DIÓXIDO DE CHUMBO – Por meio de varreduras lineares de potencial em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , obteve-se potenciais iniciais para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) de 2,23, 2,30, 2,36 e  $\sim 1,55 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl } 3 \text{ mol L}^{-1})$  para os eletrodos de DDB 2500, 100 e 500 ppm, e de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ , respectivamente. Quando essa mesma técnica foi usada na presença de cloridrato de ciprofloxacino (Cl-cipro)  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi possível observar um pico de oxidação antes da ocorrência da RDO, para todos os eletrodos. Empregando o eletrodo de DDB 100 ppm, foram realizadas varreduras lineares de potencial para diferentes concentrações de Cl-cipro em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o que confirmou a natureza do pico de oxidação em  $\sim 1,5 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl } 3 \text{ mol L}^{-1})$ . Com este eletrodo também foram efetuadas varreduras lineares de potencial utilizando a mencionada solução de Cl-cipro, com diferentes velocidades de varredura, o que permitiu concluir que a oxidação do fármaco é principalmente um processo limitado por difusão. Para a degradação eletroquímica da ciprofloxacina (Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando os eletrodos de DDB e  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  em reatores do tipo filtro-prensa, investigou-se o efeito do pH, vazão, temperatura e densidade de corrente. Observou-se uma melhora no processo de degradação quando as eletrólises foram realizadas em pH 10, o que está relacionado aos valores de  $\text{pK}_a$  da molécula. Já a vazão apresentou diferentes efeitos; para o eletrodo de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ , a eficiência do processo foi melhor em valor mais alto ( $6,5 \text{ L min}^{-1}$ ), ao contrário do que foi observado para os eletrodos de DDB ( $2,5 \text{ L min}^{-1}$ ). A influência da temperatura sobre o processo foi pouco marcante, desempenhando efeito significativo somente para o eletrodo de DDB 2500 ppm (melhores resultados a  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Por outro lado, a eletrodegradação da ciprofloxacina ocorreu mais rapidamente em maiores densidades de corrente, dado que os agentes oxidantes são formados em maiores quantidades nessas condições. Para a condição otimizada, o eletrodo de DDB 100 ppm apresentou o melhor desempenho na oxidação e na mineralização do fármaco. Nessa condição e utilizando DDB 100 ppm, foram identificados cinco intermediários de degradação da ciprofloxacina ( $m/z$  263, 306, 334, 348 e 362), o que permitiu a elaboração de uma rota inicial para a sua eletrooxidação.



---

---

**ABSTRACT**

ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF THE ANTIBIOTIC CIPROFLOXACIN USING BORON-DOPED DIAMOND AND LEAD DIOXIDE ELECTRODES – Initial potentials for the oxygen evolution reaction (OER) of 2.23, 2.30, 2.36, and ~1.55 V vs. Ag/AgCl (3 mol L<sup>-1</sup> KCl) were obtained by linear sweep voltammetry (LSV) in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the 2500, 100, and 500 ppm BDD, and the Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> electrodes, respectively. When LSW was used in the presence of 200 mg L<sup>-1</sup> ciprofloxacin hydrochloride (Cl-cipro) in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, an oxidation peak was observed before the occurrence of the OER, for all the electrodes. Using the 100 ppm BDD electrode, LSV experiments were carried out for different Cl-cipro concentrations in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, which confirmed the nature of the oxidation peak at ~1.5 V vs. Ag/AgCl (3 mol L<sup>-1</sup> KCl). With this electrode, LSW experiments were also carried out at different sweep values using the previously mentioned Cl-cipro solution, with results that indicated that the oxidation of the pharmaceutical drug is mainly a diffusion-controlled process. For the electrochemical degradation of ciprofloxacin (50 mg L<sup>-1</sup> Cl-cipro) in 0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, using the BDD and Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> electrodes in filter-press type reactors, the effect of pH, flow rate, temperature, and current density was investigated. The degradation process was favored when the electrolyses were carried out at pH 10, which is related to the pK<sub>a</sub> values of the molecule. Yet the flow rate presented different effects; for the Ti-Pt/β-PbO<sub>2</sub> electrode, the process efficiency was improved for a high value (6.5 L min<sup>-1</sup>), contrary to what was observed for the BDD electrodes (2,5 L min<sup>-1</sup>). The influence of temperature on the process was little marked, having a significant effect only for the 2500 ppm BDD electrode (best results at 10 °C). On the other hand, the electrodegradation of ciprofloxacin occurred faster at higher current densities, since greater amounts of the oxidizing agents are formed under these conditions. For the optimized condition, the 100 ppm BDD electrode presented the best performance in the oxidation and mineralization of the pharmaceutical drug. Under that condition and using the 100 ppm BDD, five ciprofloxacin degradation intermediates were identified (*m/z* 263, 306, 334, 348, and 362), which led to the proposal of an initial degradation route for its electrooxidation.

---

---

**SUMÁRIO**

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Fármacos <sup>1-2</sup> .....	1
1.1.1 Fluoroquinolonas <sup>1-2</sup> .....	2
1.1.2 Fármacos no ambiente .....	4
1.2 Técnicas utilizadas no tratamento de efluentes líquidos .....	8
1.2.1 Oxidação eletroquímica <sup>32-37</sup> .....	10
1.2.1.1 Oxidação direta .....	11
1.2.1.2 Oxidação indireta mediada por radicais hidroxila .....	11
1.2.1.3 Oxidação indireta mediada por oxidantes advindos de espécies inorgânicas .....	14
1.3 Eletrodo de diamante .....	15
1.3.1 Modelo cinético de mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos utilizando eletrodo de DDB <sup>38</sup> .....	19
1.4 Eletrodo de dióxido de chumbo .....	22
1.5 O caso da ciprofloxacina .....	24
1.6 Objetivos .....	26
1.6.1 Objetivo geral .....	26
1.6.2 Objetivos específicos .....	27
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	28
2.1 Reagentes e soluções .....	28
2.2 Equipamentos .....	30
2.3 Eletrodos .....	31
2.3.1 Diamante dopado com boro (DDB) .....	31
2.3.2 Dióxido de chumbo (Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> ) .....	31
2.4 Caracterização eletroquímica dos eletrodos e avaliação da resposta eletroquímica da ciprofloxacina .....	32
2.4.1 Eletrodos de DDB .....	32
2.4.2 Eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub> .....	34
2.5 Determinação do coeficiente de transporte de massa .....	34
2.6 Degradação eletroquímica da ciprofloxacina .....	35
2.6.1 Acompanhamento do processo .....	37
2.7 Testes qualitativos de reação da ciprofloxacina .....	39

---

---

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
3.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos .....	40
3.2 Determinação do coeficiente de transporte de massa .....	46
3.3 Curva de calibração por CLAE .....	52
3.4 Degradação eletroquímica da ciprofloxacina.....	54
3.4.1 Efeito do pH.....	54
3.4.2 Efeito da vazão .....	57
3.4.3 Efeito da temperatura .....	58
3.4.4 Efeito da densidade de corrente .....	60
3.4.5 Estudo cinético da degradação eletroquímica da ciprofloxacina .....	62
3.4.6 Condição mais eficiente para a eletrodegradação da ciprofloxacina .....	66
3.4.7 Análise da demanda química de oxigênio ( <i>DQO</i> ) e do teor de carbono orgânico total ( <i>COT</i> ) .....	69
3.4.8 Variação do potencial de célula ao longo das eletrólises .....	73
3.4.9 Testes de reação com oxidantes .....	75
3.4.10 Estudo da identificação de alguns produtos formados e proposta de rota de eletrodegradação da ciprofloxacina .....	77
4. CONCLUSÕES .....	94
5. REFERÊNCIAS .....	97
Apêndice.....	106

---

## 1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos pré-históricos, os povos conheciam os efeitos benéficos e tóxicos de muitas plantas e materiais animais. Os primeiros registros listam vários remédios utilizados na China e no Egito, sendo que muitos desses são atualmente reconhecidos como fármacos. No entanto, devido à dominância dos sistemas de pensamento que buscavam explicações sem a necessidade de experimentação e observação, a racionalização da Medicina foi lenta<sup>1</sup>.

A exemplo das ciências físicas, por volta do século XVII, a teorização da Medicina começou a ser substituída pela experimentação. Nesta época, no continente europeu, médicos começaram a investigar a relação entre doenças e os efeitos dos fármacos. Contudo, ainda estava longe de ser elucidado o real mecanismo de ação de fármacos, devido à ausência de métodos de purificação da matéria-prima e de métodos para testar hipóteses. Foi só nos séculos XVIII, XIX e começo do XX que os avanços na Química e Fisiologia permitiram a compreensão de como os fármacos funcionam a nível orgânico e tecidual, e sua relação com o substrato biológico (o receptor do fármaco). Isto possibilitou a introdução de muitos fármacos novos e novos membros aos grupos antigos<sup>1</sup>.

### 1.1 Fármacos<sup>1-2</sup>

De uma maneira geral, define-se fármaco como qualquer substância que, através de suas ações químicas, provoque uma alteração na função biológica. Comumente, a molécula do fármaco interage com uma molécula específica (receptor) do organismo, que desempenha um papel regulador, mas, para que isso ocorra, é preciso que tenha tamanho, carga elétrica, forma e composição atômica apropriados e suficientemente exclusivos (para evitar sua ligação com outros receptores). Além disso, a molécula deve ter as propriedades necessárias para ser transportada do local de administração até o local de ação e, ainda, deve ser inativada ou excretada do organismo a uma taxa razoável, de modo que seu efeito tenha duração apropriada.

Os fármacos apresentam grande importância na quimioterapia, cujo desenvolvimento nos últimos 60 anos representa um dos mais importantes avanços terapêuticos da história da Medicina. O termo quimioterapia foi criado para descrever

---

o uso de compostos químicos sintéticos capazes de destruir agentes infecciosos. Recentemente, o significado dessa palavra ampliou-se para incluir os antibióticos – compostos que matam ou inibem o crescimento de microrganismos causadores de infecções – e, ainda, é aplicado ao uso de produtos químicos utilizados para inibir o crescimento de células cancerosas ou malignas.

Antibióticos são compostos químicos sintetizados para serem tóxicos para o microrganismo infeccioso, contudo inofensivos para o hospedeiro; essa toxicidade seletiva ocorre devido à existência de diferenças bioquímicas exploráveis entre ambos.

### 1.1.1 Fluoroquinolonas<sup>1-2</sup>

Dentre os vários tipos de antibióticos sintéticos existentes, destaca-se o grande e crescente grupo das quinolonas. As primeiras quinolonas apresentavam um espectro de atuação mais restrito, ou seja, não atingiam níveis antibacterianos sistêmicos. Por esse motivo, eram utilizadas apenas para o tratamento de infecções das vias urinárias inferiores.

As fluoroquinolonas são análogas das quinolonas (Figura 1.1), diferindo por um átomo de flúor na posição 6 e um grupo piperazinil na posição 7 da estrutura da quinolona. São ativas contra uma variedade de bactérias gram-positivas e gram-negativas, pois bloqueiam a síntese do DNA bacteriano ao inibir as enzimas topoisomerase II (DNA-girase) e topoisomerase IV. A DNA-girase é fundamental para iniciar o processo de replicação, já a inibição da topoisomerase IV interfere na separação do DNA cromossômico replicado durante a divisão celular. Essa classe de fármacos, cujos principais membros são mostrados na Figura 1.2, apresenta atividade antimicrobiana consideravelmente superior e, além disso, alcança níveis bactericidas adequados no sangue e nos tecidos<sup>3-5</sup>.

As fluoroquinolonas, com exceção da moxifloxacina, são efetivas no tratamento de infecções do trato urinário (mesmo quando causadas por bactérias resistentes a múltiplos fármacos) e de algumas diarreias bacterianas. Além disso, as fluoroquinolonas (com exceção da norfloxacina, que não atinge concentrações sistêmicas adequadas) são utilizadas no tratamento de infecções dos tecidos moles, ossos, articulações e das vias respiratórias, incluindo aquelas infecções causadas

por microrganismos resistentes a múltiplos fármacos. Ademais, recomenda-se a intervenção com as fluoroquinolonas em outras infecções mais específicas.

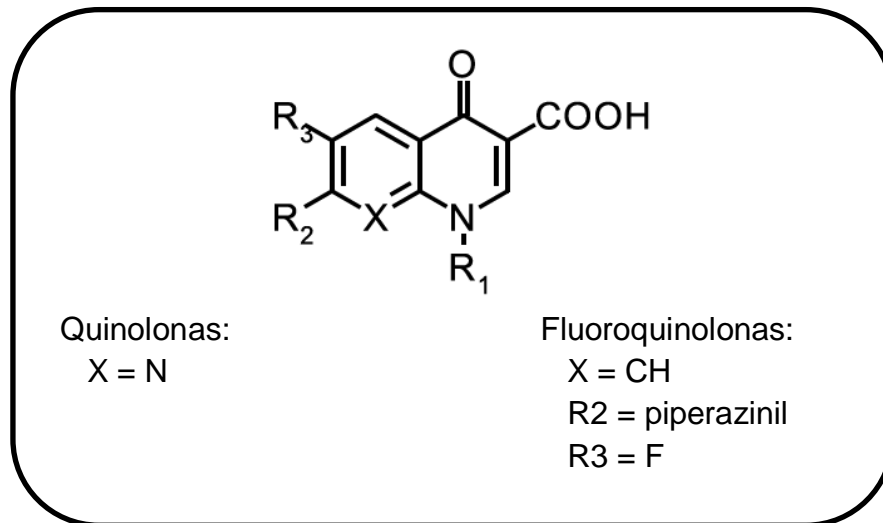


FIGURA 1.1 – Estrutura geral das quinolonas e das fluoroquinolonas (adaptada de Katzung<sup>1</sup>).

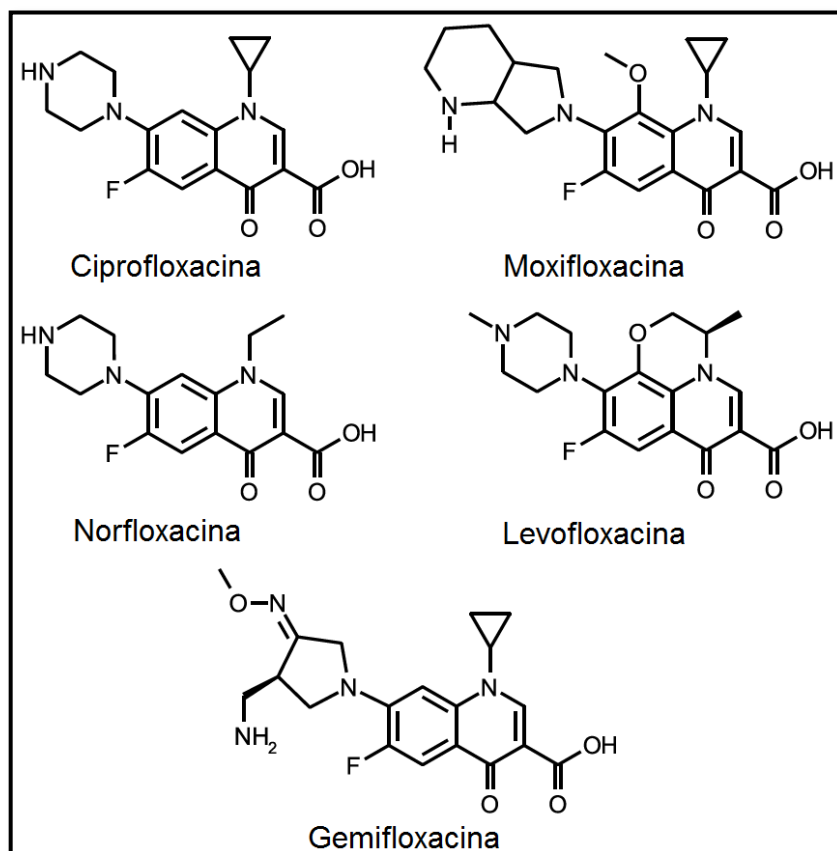


FIGURA 1.2 – Estruturas moleculares de algumas fluoroquinolonas (adaptada de Katzung<sup>1</sup>).

---

Após a administração via oral, as fluoroquinolonas são bem absorvidas pelo organismo (com biodisponibilidade de 80 a 95%), apresentam boa distribuição pelos líquidos e tecidos corporais e exibem um tempo de meia-vida entre 3 e 10 h. Além disso, a principal via de excreção é por meio de mecanismos renais.

Durante o período de tratamento com fluoroquinolonas, observa-se o surgimento de microrganismos resistentes em uma frequência de aproximadamente um caso em  $10^7 - 10^9$ . Essa resistência é causada por uma ou mais mutações puntiformes na região de ligação entre a quinolona e a enzima-alvo ou por uma alteração na permeabilidade do microrganismo. Quando essa resistência à fluoroquinolona é de alto nível, normalmente acarreta na resistência cruzada a todos os membros dessa classe de antibióticos. Comumente, esses medicamentos são extremamente bem tolerados, sendo que os efeitos adversos mais comuns consistem em náuseas, vômitos e diarreias.

### *1.1.2 Fármacos no ambiente*

Após a prescrição na medicina humana (ou veterinária), uma quantidade significativa dos medicamentos e seus metabólitos são excretados. Os efluentes que os contêm seguem principalmente para as estações de tratamento de esgoto (ETEs), na forma bruta. Estudos demonstram que vários desses compostos parecem ser recalcitrantes e não são removidos por meio dos processos convencionais de tratamento usados nas ETEs. Como ilustrado na Figura 1.3, existem outras rotas de entrada no ambiente desses poluentes emergentes, como os efluentes de indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, dejetos de animais e, ainda, materiais hospitalares e medicamentos vencidos que não são devidamente descartados<sup>6-11</sup>.

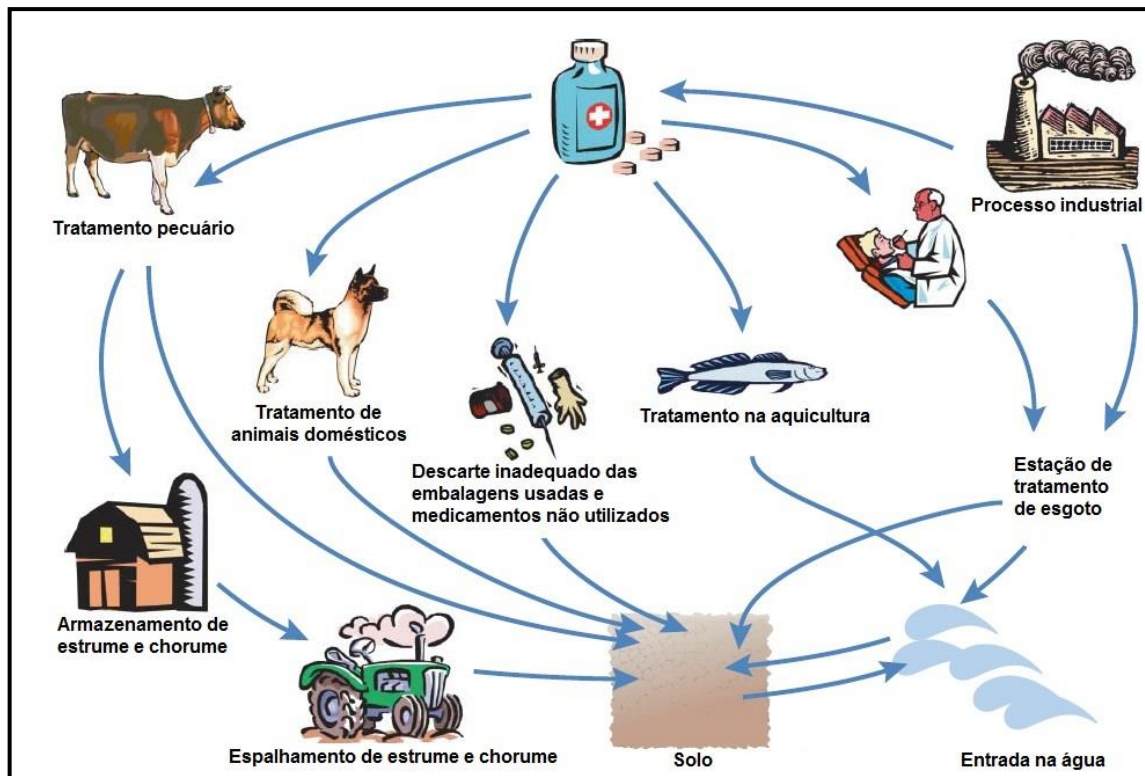


FIGURA 1.3 – Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente (adaptada de Boxall<sup>11</sup>).

Na Tabela 1.1, pode-se observar que no Brasil, bem como em outros países, medicamentos de várias classes terapêuticas foram detectados e quantificados em efluentes de ETEs, tais como antibióticos, anti-inflamatórios, estrogênios, antilipêmicos e anestésicos, entre outros<sup>12-21</sup>.

Uma vez lançados no meio ambiente, os fármacos podem ser transportados e distribuídos para o ar, solo, água superficial e subterrânea e sedimentos. Uma série de fatores, tais como propriedades físico-químicas dos compostos e características do corpo receptor, podem afetar essa distribuição.

A ocorrência de fármacos e seus metabólitos na natureza, mesmo em baixas concentrações, pode causar efeitos adversos à saúde, seja humana ou de outros organismos vivos. À exposição de estrogênios, por exemplo, são relacionados efeitos como mudança na saúde reprodutiva, diminuição da fertilidade masculina, incidência de câncer de mama e próstata e defeitos congênitos<sup>14</sup>. Além disso, Rodgers-Gray et al.<sup>22</sup> examinaram o efeito da exposição de peixes a estrogênios lançados em efluentes de ETE e verificaram a feminização irreversível de peixes.



TABELA 1.1 – Fármacos detectados em ambientes aquáticos.

<b>Classe terapêutica</b>	<b>Medicamento</b>	<b>País</b>	<b>Concentração média / (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Antibióticos</b>	Ofloxacina	França	0,33 – 0,51	12
		Itália	0,29 – 0,58	12
	Norfloxacina	França	0,05 – 0,08	12
		Suécia	0,03	12
		Brasil	0,0005 – 0,051	19
	Ciprofloxacina	Itália	0,06	12
		Suíça	0,249 – 0,405	18
		Grécia	0,07	12
		França	0,06	12
		Brasil	0,0006 – 0,119	19
Amoxicilina	Brasil	0,0013 – 0,017	19	
<b>Anti-inflamatórios</b>	Diclofenaco	Alemanha	0,81	13
		Brasil*	2471	16
	Ibuprofeno	Alemanha	0,37	13
		Brasil*	2325	16
	Naproxeno	Alemanha	0,30	13
		Brasil*	4,603	16
Nimesulida	Brasil	0,012	20	

TABELA 1.1 – Continuação

		Alemanha	n.d.	15
	17 $\beta$ -estradiol	Canadá	0,006	15
		Brasil	0,021	15
<b>Estrogênios</b>		Brasil	n.d.	21
		Alemanha	0,009	15
	Estrona	Brasil	n.d.	21
		Brasil	0,040	15
		Alemanha	0,17	13
	Propranolol	Brasil	0,56	17
<b><math>\beta</math>-bloqueadores</b>		Alemanha	0,73	13
	Metoprolol	Brasil	1,27	17
		Brasil	1,26	17
		Alemanha	0,22	13
<b>Analgésico</b>	Ácido acetilsalicílico			
	Paracetamol	Brasil*	130	16

\* Amostras de esgoto bruto

n.d. – não detectado pelo método utilizado

Os antibióticos, que são utilizados em grandes quantidades, além de promoverem a contaminação dos recursos hídricos, apresentam alto potencial de promoção do desenvolvimento de microrganismos resistentes. Assim, uma bactéria que se encontra em um corpo hídrico com traços de um dado antibiótico pode conquistar resistência a este composto<sup>7</sup>.

Como já mencionado, de uma maneira geral, os fármacos são compostos recalcitrantes e não são completamente removidos através dos métodos

tradicionais utilizados nas ETEs. Além disso, o sistema de saneamento básico e a rede de esgoto são precários em muitos países ou ainda inexistentes. Especificamente no Brasil, de acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico<sup>23</sup> de 2008 (Figura 1.4), menos de 50% das residências são atendidas pela rede de esgoto e, ainda, em cerca de 30% dos estados brasileiros essa percentagem de atendimento é inferior a 10%.

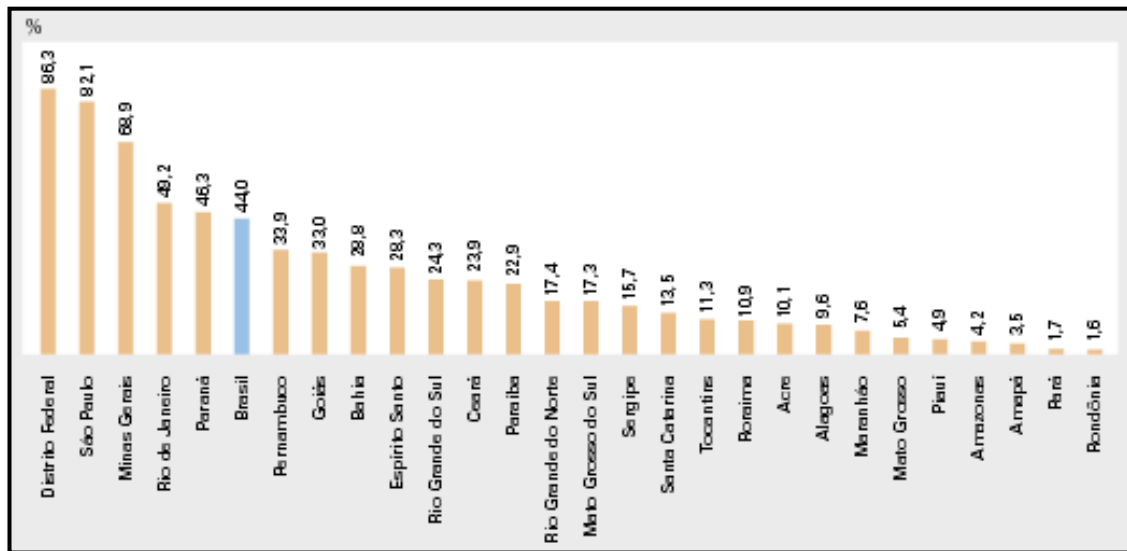


FIGURA 1.4 – Percentual de domicílios atendidos por rede geral de esgoto, em ordem decrescente, segundo as unidades da federação – 2008 (fonte: IBGE, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2008)<sup>23</sup>.

Sendo assim, estudos devem ser realizados a fim de buscar uma metodologia de tratamento que remova eficientemente dos efluentes esses compostos e também seus metabólitos.

## 1.2 Técnicas utilizadas no tratamento de efluentes líquidos

Existem muitos métodos empregados no tratamento de efluentes líquidos, principalmente quando estes contêm compostos orgânicos. Dentre eles, o mais difundido é o tratamento biológico, o qual utiliza microrganismos aeróbicos ou anaeróbicos capazes de degradar a matéria orgânica. Apesar da vantagem de tratamento de grandes volumes de efluentes, com custo relativamente baixo, os sistemas demandam uma área física grande, ocorre exalação de odores durante o

---

processo e geração de grandes quantidades de lodo. Por outro lado, não é útil no caso da presença de compostos recalcitrantes à degradação biológica<sup>6,24-26</sup>.

Recentemente, sistemas de tratamento baseados em plantas aquáticas, implantados em pântanos, estão sendo empregados no tratamento de efluentes<sup>25</sup>. Trata-se de um método sustentável, sendo uma alternativa aos métodos convencionalmente utilizados nas ETEs para a remoção de vários contaminantes, tais como metais pesados e sólidos suspensos, por exemplo. Nesse sistema, processos físicos, químicos e biológicos podem ocorrer simultaneamente e sinergicamente colaborar para a remoção dos poluentes.

Outro tratamento bastante utilizado nas ETEs é o físico-químico, em que se destacam os métodos de filtração, adsorção, coagulação e floculação. Caracterizam-se pela separação do poluente da água, no entanto ocorre a formação de grandes quantidades de lodo, sem a efetiva degradação do poluente, que precisa subsequentemente ser tratado<sup>24,26</sup>.

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais. A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos. No entanto, sua utilização é duvidosa, visto que além de seu elevado custo, pode levar à formação de compostos ainda mais tóxicos. Outra possibilidade é a utilização de compostos químicos altamente oxidantes, no entanto, na maioria dos casos, eles não promovem a total mineralização dos poluentes. Além disso, possivelmente pode ocorrer formação de compostos mais tóxicos (principalmente quando se utiliza cloro ativo)<sup>27-29</sup>.

Uma classe de processos bastante eficazes no tratamento de efluentes que contém compostos recalcitrantes é a dos denominados Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA são baseados na oxidação do poluente orgânico através de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), os quais apresentam um alto potencial de oxidação (vide Tabela 1.2). Vários são os métodos estudados / utilizados para a produção desses radicais, por exemplo, utilização de radiação ultravioleta na presença de ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e fotocatalise<sup>30</sup>.

TABELA 1.2 – Potenciais padrão de oxidação de algumas espécies (adaptado de Skoog<sup>31</sup>).

Espécie	Potencial padrão de redução / V
Flúor, F <sub>2</sub>	3,06
Radical hidroxila, <sup>•</sup> OH	2,77
Ozônio, O <sub>3</sub>	2,07
Persulfato, S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	2,01
Peróxido de hidrogênio, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Permanganato, MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,69
Clorato, ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,47
Cloro, Cl <sub>2</sub>	1,36
Dicromato, Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	1,33
Oxigênio, O <sub>2</sub>	1,23
Radical hidroperoxila, <sup>•</sup> HO <sub>2</sub>	-0,30
Radical superóxido, <sup>•</sup> O <sub>2</sub>	-0,33

A Eletroquímica, através da técnica de eletrólise, pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente os efluentes aquosos, pois é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos. Comparada aos demais POA, a eletrooxidação com eletrodos adequados é considerada bastante efetiva e ambientalmente amigável devido à sua simplicidade de operação, configuração robusta, alta capacidade de oxidação e, além disso, somente a energia elétrica é utilizada para a mineralização, evitando-se o uso de outros reagentes químicos<sup>32</sup>.

### 1.2.1 Oxidação eletroquímica<sup>32-37</sup>

Um sistema eletroquímico é basicamente composto por anodo, catodo, eletrólito e célula. A oxidação ocorre no anodo, enquanto que simultaneamente a

---

redução acontece no catodo. Os mecanismos de oxidação geralmente observados são influenciados pelo material de eletrodo, composição do eletrólito e condições experimentais, e podem advir fundamentalmente de duas maneiras, ou seja, através da eletro-oxidação direta ou indireta.

### 1.2.1.1 Oxidação direta

Esse tipo de mecanismo ocorre quando o composto orgânico é oxidado diretamente na superfície do anodo, depois de sua adsorção e transferência de elétrons, conforme a seguinte reação química, onde  $R_{ads}$  representa o reagente (composto orgânico) e  $P_{ads}$  o produto da oxidação:



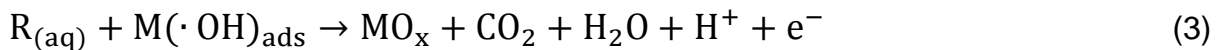
Este mecanismo de oxidação ocorre em baixos potenciais, antes da reação de desprendimento de  $O_2$  (RDO) e, por este motivo, normalmente é realizado em condições potencioestáticas (para evitar a RDO). No entanto, em baixos potenciais, dependendo das propriedades de adsorção da superfície do anodo e também das propriedades dos substratos orgânicos, a formação de uma camada polimérica sobre a superfície do eletrodo é favorecida, o que reduz sua atividade, tornando esse mecanismo pouco eficiente.

### 1.2.1.2 Oxidação indireta mediada por radicais hidroxila

A oxidação dos poluentes orgânicos pode ocorrer também através da geração de intermediários da RDO, mas, para isso, é necessário que o potencial seja mais positivo que o potencial de oxidação da água. De acordo com o mecanismo mais aceito, a água é primeiramente descarregada nos sítios ativos do anodo, em potenciais acima de 1,23 V vs. eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), produzindo radicais adsorvidos:



Para o caso dos eletrodos não-ativos, tais como  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e diamante dopado com boro (DDB), esses radicais hidroxila eletrogerados são responsáveis pela reação de oxidação dos compostos orgânicos, R, que estão presentes na solução aquosa. Em alguns casos ideais, pode ocorrer a mineralização completa, como mostrado na seguinte equação:



Competitivamente com essa reação, durante a descarga anódica pode ocorrer a formação de dióxigênio:



A contribuição das reações 3 e 4 é diretamente influenciada pela magnitude da interação existente entre o radical hidroxila e a superfície do eletrodo, M. De uma maneira geral, quanto mais fraca for a interação, menor é a atividade eletroquímica para a RDO (reação 4 é lenta) e maior é a reatividade química para a oxidação de compostos orgânicos. Baseado nisso, na Tabela 1.3 é apresentada uma classificação de diferentes materiais de anodo, de acordo com seu poder de oxidação em meios ácidos.

Um anodo com baixo poder de oxidação é caracterizado por uma forte interação entre sua superfície e o radical hidroxila, resultando em uma alta atividade para a RDO (eletrodos com baixo sobrepotencial) e, conseqüentemente, baixa reatividade para reações de oxidação orgânica. Os anodos dimensionalmente estáveis (ADE), formados principalmente por óxidos mistos de titânio ou tântalo e irídio ou rutênio, são os anodos de baixo poder de oxidação mais conhecidos. Já os materiais de Ti/Pt e Ti/ $\text{PbO}_2$  apresentam poder de oxidação intermediário.

Os anodos com alto poder de oxidação são caracterizados por apresentarem uma fraca interação dos radicais hidroxila com sua superfície, conseqüentemente apresentam uma baixa atividade para a RDO. Como exemplo, tem-se os materiais de Ti/ $\text{SnO}_2$ - $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , que no entanto, apresentam baixa estabilidade química e mecânica. Já o eletrodo de DDB destaca-se nos estudos recentes sobre degradação eletroquímica de poluentes orgânicos por apresentar o maior poder de oxidação entre os listados. Nesse material de anodo, ocorre uma

interação muito fraca do radical hidroxila com a superfície. Portanto, o radical encontra-se em um estado quase livre, o que o torna muito reativo e capaz de promover a mineralização completa dos contaminantes orgânicos<sup>38</sup>.

TABELA 1.3 – Poder de oxidação de anodos usados em processos de oxidação eletroquímica em meio ácido (adaptado de Kapalka et al.<sup>38</sup>).

Eletrodo	Potencial de oxidação / V	Sobrepotencial da RDO / V	Entalpia de adsorção M-OH	Poder de oxidação do anodo
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (ADE-Cl <sub>2</sub> )	1,4 – 1,7	0,18	Quimissorção do radical $\cdot\text{OH}$	
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ADE-O <sub>2</sub> )	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,3		
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO <sub>2</sub> - Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9 – 2,2	0,7	Fisissorção do radical $\cdot\text{OH}$	
p-Si/DDB	2,2 – 2,6	1,3		

Já no caso dos eletrodos ativos (por exemplo, eletrodos de RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>), após a formação do radical hidroxila na superfície do eletrodo, ocorre a transferência do oxigênio do radical para o eletrodo, ocasionando a formação de um óxido superior:



Estes óxidos superiores provocam a oxidação de compostos orgânicos, no entanto promovem a formação de produtos de oxidação seletivos:





Além disso, a oxidação eletroquímica pode ser mediada por espécies reativas de oxigênio, como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, advindas da reação com os radicais hidroxila:



### 1.2.1.3 Oxidação indireta mediada por oxidantes advindos de espécies inorgânicas

Em outros casos, a oxidação do composto orgânico ocorre através de outros agentes oxidantes gerados *in situ*. Eletrodos do tipo ADE, por exemplo, apresentam uma maior capacidade de formar espécies de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}^-$  e  $\text{OCl}^-$ ) quando a eletrólise é efetuada na presença de íons cloreto. O pH do meio determina qual das espécies de cloro ativo será predominante. No entanto, apesar do alto potencial de oxidação, a utilização dessas espécies deve ser feita com cautela, pois compostos organoclorados, provavelmente com maior toxicidade, podem ser formados<sup>36,39-41</sup>. Já o eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  possui uma maior capacidade de formar ozônio, sendo que, de acordo com o que consta na Tabela 1.2, apresenta um alto potencial padrão de redução.

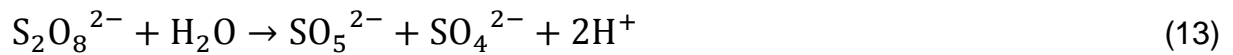
Segundo Comninellis et al.<sup>41</sup>, o anodo de DDB é capaz de eletrogerar o íon persulfato a partir do íon sulfato:



Esse oxidante apresenta grande importância na polimerização da acetonitrila, tratamento de águas residuais e na oxidação de corantes, entre outros.

---

Paralelamente, além da reação de desprendimento de oxigênio, pode ocorrer também a decomposição do íon persulfato:



A eficiência do processo de produção de persulfato é fortemente dependente do material do eletrodo. Anodos com alto sobrepotencial devem ser utilizados para minimizar a RDO. Convencionalmente são utilizadas placas de platina, no entanto, existem alguns problemas associados à utilização da Pt, como a alta taxa de corrosão, necessidade de utilização de aditivos e consequente necessidade de purificação do eletrólito. Além do material de anodo, as condições operacionais temperatura e concentração do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  também exibem influência no processo de formação do íon persulfato.

### 1.3 Eletrodo de diamante

Classicamente, materiais de carbono, tais como carbono vítreo, fibra de carbono, nanotubos de carbono e grafite são importantes na eletroquímica devido ao seu baixo custo, método de preparação simples, possibilidade de síntese de eletrodos de grandes áreas e janela de potencial relativamente ampla. São utilizados em baterias, sensores eletroquímicos, célula a combustível, no entanto é comum ocorrer adsorção de materiais em suas superfícies, necessitando assim serem polidos ou descartados depois de algumas utilizações<sup>43</sup>.

Uma ampla janela de potencial e boa estabilidade química e mecânica são importantes características de eletrodos utilizados no tratamento de efluentes que contenham compostos orgânicos. Uma ampla janela de potencial para a RDO permite a eletrogeração de compostos oxidantes, tal como o radical hidroxila; já uma boa estabilidade permite a aplicação desses materiais em ambientes quimicamente

---

agressivos, tal como um efluente industrial. No entanto, os eletrodos de carbono anteriormente citados oxidam-se e não são boas opções para essa aplicação<sup>43</sup>.

O diamante apresenta características únicas entre os materiais de carbono: uma alta dureza ( $1 \times 10^4 \text{ kg mm}^{-2}$ ), alta condutividade térmica ( $2600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e elevada mobilidade de carga (mobilidade do elétron:  $2200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , mobilidade do buraco:  $1600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Além disso, possui um *bandgap* de aproximadamente 5,45 eV e resistividade na ordem de  $10^{20} \text{ } \Omega \text{ cm}$ , que o caracterizam como eletricamente isolante e impossibilitam sua aplicação como material de eletrodo. No entanto, o diamante pode tornar-se condutor através da dopagem com certos elementos. Frequentemente, o átomo trivalente boro é utilizado, devido à sua baixa energia de ativação de transporte de carga (cerca de 0,37 eV), fornecendo um semicondutor do tipo-p. A resistividade do diamante é de aproximadamente  $10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$  quando a concentração de átomos de boro utilizada é de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e décimos ou milésimos de  $\Omega \text{ cm}$  quando essa concentração é da ordem de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Sendo assim, com baixos teores de dopagens, o diamante atua como um semicondutor extrínseco e como um semimetal quando em altos teores. Entretanto, para altos teores de boro, a janela de potencial de estabilidade da água e a qualidade do cristal de diamante diminuem. Já quando a dopagem é realizada com elementos pentavalente, como o nitrogênio (energia de ativação de transporte de carga: 1,6 – 1,7 eV), fósforo (energia de ativação de transporte de carga: 0,6 eV) ou enxofre, um semicondutor do tipo-n é obtido. Eletrodos co-dopados também têm sido sintetizados, tais como nitrogênio-boro ou boro-enxofre. Para isso, são adicionados à mistura gasosa de deposição diborano ou trimetil borano,  $\text{N}_2$ ,  $\text{PH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  como fontes de boro, nitrogênio, fósforo e enxofre, respectivamente<sup>44-46</sup>.

Geralmente, as técnicas utilizadas para a síntese dos diamantes dopados são ou a deposição química em fase vapor de finos filmes de diamante dopado (CVD – do inglês *chemical vapor deposition*) e a produção de diamante em altas pressões e altas temperaturas (HPHT – do inglês *high pressure and high temperature*). As técnicas de CVD são classificadas em três diferentes grupos: auxiliada por plasma, por filamento quente e por chama de combustão. No caso da técnica de CVD auxiliada por plasma ou por filamento quente, utiliza-se uma fase gasosa constituída por um gás carregador (gás hidrogênio) e metano (0,5 a 3% de  $\text{CH}_4$  em  $\text{H}_2$ ) ou uma mistura de acetona/metano, como fonte de carbono, e os gases que fornecem os elementos dopantes. A função do plasma ou do filamento é gerar

---

hidrogênio atômico e produzir os precursores apropriados de carbono para o crescimento de diamante. Durante a produção do filme, a temperatura do substrato é de aproximadamente 750 a 825 °C, a taxa de crescimento é cerca de 0,2 a 3  $\mu\text{m h}^{-1}$ , já a espessura do filme depositado é em torno de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , apesar de outras espessuras serem possíveis. Os finos filmes de diamante têm estrutura nano ou microcristalina e são bastante rígidos. O silício (mono ou poli-cristalino) é normalmente utilizado como substrato, pois tem a estrutura similar à do diamante, ou ainda, metais como titânio, tungstênio, molibdênio e nióbio (sendo esse último o metal mais empregado, pois se apresenta resistente às condições de deposição – altas temperaturas e atmosfera de hidrogênio – com a mínima alteração estrutural), ou ainda grafite, carbono vítreo ou materiais de fibra de carbono<sup>44,46-48</sup>.

Eletrodos de DDB apresentam uma ampla janela de potencial, que permite a detecção de uma grande quantidade de compostos por oxidação e/ou redução, e de traços metálicos por redução. Por outro lado, em potenciais mais positivos que o da RDO, permite a geração de espécies altamente oxidantes, utilizadas no tratamento de efluentes aquosos. Além disso, o DDB apresenta uma baixa corrente de fundo, baixa capacitância, alta estabilidade química e mecânica, e resistência à desativação por adsorção de espécies. Suas propriedades eletroquímicas são dependentes do teor de dopagem, terminação superficial e do conteúdo de carbono não-diamante<sup>45,49</sup>.

Os eletrodos que são sintetizados através da técnica CVD e resfriados em atmosfera de hidrogênio possuem terminações de hidrogênio. Essas superfícies são hidrofóbicas e não permitem a adsorção; por isso, reações de eletrodo que envolvem a adsorção de intermediários são inibidas. Essas terminações de hidrogênio são convertidas a de grupos oxigênio durante a oxidação anódica em eletrólito aquoso, resultando em uma superfície com tendência hidrofílica; as terminações de oxigênio podem ser convertidas às de hidrogênio novamente através de um tratamento catódico em eletrólito aquoso ácido<sup>44,49</sup>.

Recém produzidos, os eletrodos de diamante possuem impurezas de carbono  $\text{sp}^2$ , que podem ser identificados na voltametria cíclica através de um pico anódico, em potencial que antecede a oxidação da água. De maneira geral, quanto maior a quantidade de impurezas de carbono  $\text{sp}^2$ , menor é a janela de potencial entre a redução e oxidação da água, no entanto, podem ser removidos através de um tratamento anódico em eletrólito aquoso<sup>44</sup>.

Devido às suas propriedades únicas, os eletrodos de diamante dopado estão sendo largamente estudados, principalmente com boro (Figura 1.5), e utilizados em múltiplas aplicações, tais como: tratamento de água (oxidação de poluentes orgânicos e inorgânicos), desinfecção da água, indústria de metais, eletrossíntese orgânica e inorgânica, aplicações eletroanalíticas, medidas espectroeletróquímicas (eletrodo opticamente transparente), tecnologia energética e aplicações na bioeletroquímica<sup>44-46,50</sup>

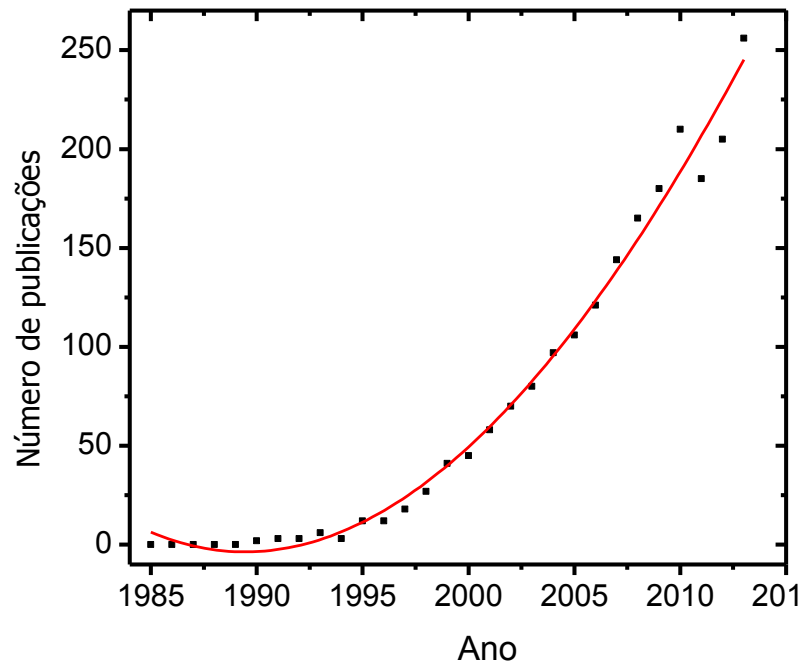
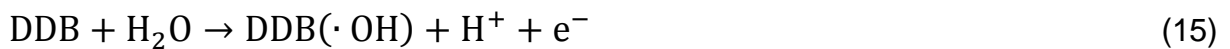


FIGURA 1.5 – Aumento do número de publicações relacionadas ao eletrodo de DDB ao longo dos anos. Dados obtidos através de busca no *Web of Knowledge*<sup>51</sup>, utilizando a expressão “*boron-doped diamond electrode*”.

O tratamento de efluentes que contenham poluentes orgânicos e/ou inorgânicos é uma das aplicações mais investigadas dos eletrodos de DDB<sup>35,52-58</sup>, pois o seu alto potencial para a RDO permite a produção de radicais hidroxila com uma alta eficiência de corrente. Esses radicais são fortes agentes oxidantes (2,8 V vs. EPH), extremamente reativos e pouco seletivos, caracterizando a eletroquímica como uma alternativa aos processos oxidativos avançados (POA). Idealmente, a oxidação total dos poluentes dissolvidos em água pelo radical hidroxila gera CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, processo conhecido por mineralização<sup>44</sup>.

### 1.3.1 Modelo cinético de mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos<sup>38</sup>

Kapalka et al.<sup>38</sup> propuseram um modelo cinético para a mineralização de compostos orgânicos utilizando eletrodo de DDB em regime de eletrólise. De acordo com este modelo, os radicais hidroxila eletrogerados e adsorvidos na superfície do DDB (EQUAÇÃO 15) são os principais reagentes da oxidação dos compostos orgânicos, idealmente promovendo sua total mineralização (EQUAÇÃO 16):



Outra reação possível é a decomposição dos radicais hidroxila a oxigênio, que comumente ocorre em altos valores de potenciais:



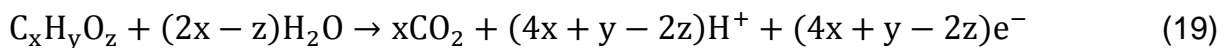
Para esse esquema simplificado de reações, um modelo cinético é sugerido, o qual se baseia nas seguintes suposições:

- a) a adsorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo pode ser negligenciada;
- b) todos os compostos orgânicos apresentam o mesmo coeficiente de difusão;
- c) a reação entre o composto orgânico e os radicais  $\cdot\text{OH}$  é bastante rápida, controlada apenas pelo transporte de massa, ou seja, é limitada pela chegada das espécies orgânicas à superfície do anodo. Como consequência dessa suposição, a velocidade da reação de mineralização independe da natureza do composto orgânico presente no eletrólito.

Nessas condições, a densidade de corrente limite para a mineralização de um composto orgânico (ou uma mistura), a partir da qual o processo de mineralização eletroquímica é limitado pelo transporte de massa, em condições hidrodinâmicas, é definida por:

$$i_{\text{lim}} = nFAk_m C_{\text{org}} \quad (18)$$

em que  $i_{\text{lim}}$  é a corrente limite para a mineralização do poluente orgânico,  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  a constante de Faraday,  $A$  a área do anodo,  $k_m$  o coeficiente de transporte de massa e  $C_{\text{org}}$  a concentração do composto orgânico em solução. Para a mineralização eletroquímica de um composto orgânico genérico, é possível determinar o número de elétrons envolvidos na reação:



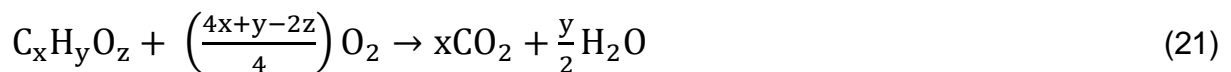
Substituindo-se na EQUAÇÃO 18 o número de elétrons previsto pela EQUAÇÃO 19, obtém-se que:

$$j_{\text{lim}} = (4x + y - 2z)Fk_m C_{\text{org}} \quad (20)$$

em que  $j_{\text{lim}}$  é a densidade de corrente limite ( $i_{\text{lim}}/A$ ).

Esse modelo cinético teórico para a mineralização de compostos orgânicos permite o conhecimento da densidade de corrente a ser aplicada, evitando perdas energéticas ao se aplicar  $j_{\text{apl}} > j_{\text{lim}}$ .

Para o caso da mineralização química de compostos orgânicos:



é possível relacionar a concentração do composto orgânico  $C_x H_y O_z$  ( $C_{\text{org}}$ ) e a demanda química de oxigênio ( $DQO$ ), ambas expressas em  $\text{mol m}^{-3}$ :

$$C_{\text{org}} = \frac{4}{(4x+y-2z)} DQO \quad (22)$$

Substituindo-se a EQUAÇÃO 22 na EQUAÇÃO 20, obtém-se a relação entre a densidade de corrente limite para a mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos e a  $DQO$ :

$$j_{\text{lim}} = 4Fk_m DQO \quad (23)$$

Operando-se em condições galvanostáticas, é possível identificar dois regimes operacionais diferentes: eletrólise limitada pela corrente e eletrólise controlada pelo transporte de massa. Para o caso de eletrólises realizadas utilizando  $j_{\text{apl}} < j_{\text{lim}}$ , a taxa de remoção da *DQO* é constante ao longo do tempo, ou seja, independe da concentração dos reagentes; um comportamento típico de reações de ordem zero. Nesse caso, o processo estará limitado à velocidade de formação de radicais hidroxila na superfície do anodo, ou seja, será controlado pela corrente elétrica aplicada. Para tanto, a relação entre a  $DQO_0$  e  $DQO(t)$  é definida como:

$$DQO(t) = DQO_0 \left( 1 - \frac{\alpha A k_m t}{V_R} \right) \quad (24)$$

onde o parâmetro  $\alpha$  corresponde à razão entre a densidade de corrente aplicada e a densidade de corrente limite ( $\alpha = j_{\text{apl}} / j_{\text{lim}}$ ) e  $V_R$  é o volume do recipiente reacional.

Esse comportamento persiste até um tempo crítico ( $t_{\text{cr}}$ ) e um valor de *DQO* crítico ( $DQO_{\text{cr}}$ ), quando o valor da densidade de corrente aplicada supera o da densidade de corrente limite ( $j_{\text{apl}} \geq j_{\text{lim}}$ ). Então, a presença de reações secundárias, tal como a RDO, fará que a EQUAÇÃO 24 deixe de ser válida, de modo que para esse caso tem-se:

$$t_{\text{cr}} = \left( \frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \frac{V}{A k_m} \quad (25)$$

$$DQO_{\text{cr}} = \alpha DQO_0 \quad (26)$$

$$DQO(t) = \alpha DQO_0 \exp \left( - \frac{A k_m t}{V_R} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \quad (27)$$

Neste ponto, a velocidade da reação será limitada pelo transporte de massa, ou seja, pelo transporte das espécies eletroativas até a superfície do anodo. Nesse caso, o decaimento da *DQO* em função do tempo será exponencial,



evidenciando uma reação de primeira ordem (depende apenas da concentração do composto orgânico).

Para uma eletrólise que se iniciar com  $j_{\text{apl}} \geq j_{\text{lim}}$ , a EQUAÇÃO 27 pode ser simplificada diretamente a:

$$DQO(t) = DQO_0 \exp\left(-\frac{Ak_{\text{m}}t}{V_{\text{R}}}\right) \quad (28)$$

onde o termo  $\alpha$  foi desconsiderado, pois quando  $j_{\text{apl}} > j_{\text{lim}}$ , independente do valor de  $j_{\text{apl}}$ , não deve-se observar variação na velocidade de reação.

## 1.4 Eletrodo de dióxido de chumbo

O eletrodo de dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) é largamente utilizado como anodo na oxidação de compostos orgânicos e na geração de ozônio, devido à sua boa condutividade e alto sobrepotencial para a RDO. Além disso, apresenta a vantagem de ser um material de menor custo, quando comparado aos eletrodos baseados em metais preciosos, pode ser preparado com diferentes fases estruturais, diferentes dopantes e condições de preparo. O  $\text{PbO}_2$  apresenta coloração marrom escuro, é inodoro, pouco solúvel em água e encontra-se principalmente com duas morfologias: alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ )<sup>33</sup>. A forma  $\alpha$  possui simetria ortorrômbica, já a fase  $\beta$  é tetragonal (Figura 1.6). A fase  $\beta$  do  $\text{PbO}_2$  é a mais utilizada como eletrodo, devido a suas maiores condutividade, área ativa (em razão da sua estrutura cristalina) e atividade eletrocatalítica, o que torna promissora sua utilização na eletrooxidação de poluentes orgânicos, tais como os fármacos<sup>33</sup>.

Usualmente o  $\text{PbO}_2$  é preparado através de deposição anódica. O chumbo encontra-se na forma de sal de chumbo(II) ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , por exemplo), dissolvido em um eletrólito aquoso e então depositado, na forma de  $\text{PbO}_2$ , sobre um substrato. Apesar do mecanismo para a formação do  $\text{PbO}_2$  não estar ainda bem esclarecido, Velichenko et al.<sup>59</sup> propuseram um mecanismo para a eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  a partir de uma solução de nitrato. De acordo com os autores, essa formação envolve quatro etapas: 1 – oxidação parcial da água, levando à formação da espécie OH adsorvida na superfície do eletrodo ( $\text{OH}_{\text{ads}}$ ); 2 – interação redox desta espécie com íons chumbo(II), gerando um produto intermediário de

chumbo(III) contendo oxigênio,  $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ , o qual não está adsorvido na superfície do eletrodo; 3 – este produto é então oxidado, com a transferência de um elétron, formando uma espécie de chumbo(IV) contendo oxigênio,  $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$ ; 4 – finalmente, espécies se decompõe, via um mecanismo químico, levando à formação do  $\text{PbO}_2$ .

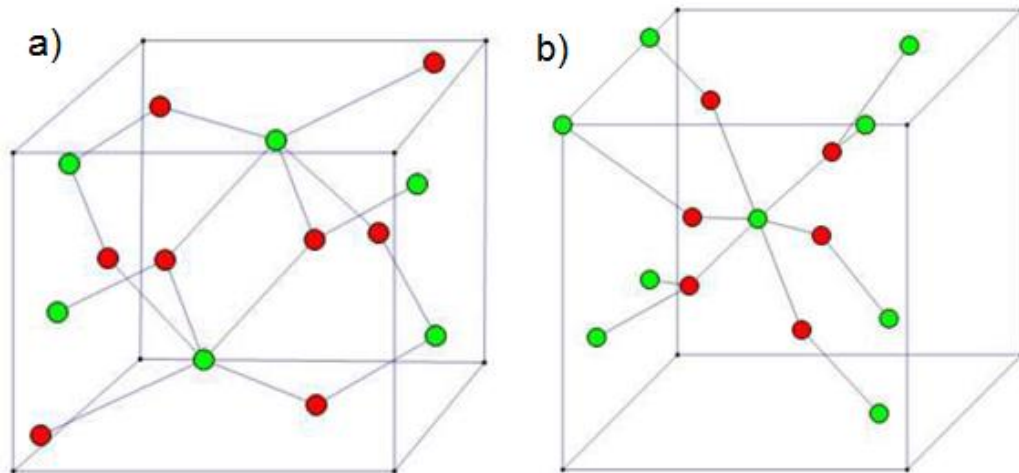


FIGURA 1.6 – Estruturas cristalinas para a)  $\alpha\text{-PbO}_2$  e b)  $\beta\text{-PbO}_2$ . Em verde estão representados os átomos de chumbo e em vermelho os átomos de oxigênio (adaptada de YUN-HAI et al.<sup>33</sup>).

Segundo Yun-Hai et al.<sup>33</sup>, algumas propriedades, como a atividade catalítica do  $\text{PbO}_2$ , sua adesão e morfologia, a razão entre as formas  $\alpha$  e  $\beta$ , podem ser influenciados pelo substrato e seu processo de pré-tratamento, presença de dopantes, pH de deposição, densidade de corrente e potencial utilizados durante a deposição, fonte de chumbo, temperatura, entre outros. Buscando a melhora do desempenho de materiais de  $\text{PbO}_2$ , pesquisas têm sido feitas estudando o efeito de dopantes<sup>60</sup>, diferentes substratos<sup>61</sup> e combinação com outros óxidos<sup>62</sup>. Entre os materiais utilizados como substrato, o titânio recebe bastante destaque, pois é um material relativamente barato, mecanicamente resistente e apresenta boa adesão à camada de  $\text{PbO}_2$ . Antes do crescimento do filme, o material de titânio é pré-tratado através de jateamento de microesferas de vidro, ataque com ácido clorídrico e/ou ácido oxálico, para a remoção da camada passivante e não-condutora de óxidos de titânio, e outros contaminantes superficiais. Além disso, para melhorar a condutividade, estabilidade e atividade do eletrodo, vários materiais podem ser introduzidos sobre o titânio (antes da deposição do  $\text{PbO}_2$ ), tal como a platina<sup>33</sup>.

---

## 1.5 O caso da ciprofloxacina

O surgimento de bactérias resistentes à diversos antimicrobianos caracteriza-se como um obstáculo no tratamento de infecções. Lopes et al.<sup>63</sup> relataram um aumento gradual na freqüência de resistência à norfloxacina e ciprofloxacina entre bactérias frequentemente isoladas em uroculturas, provenientes de pacientes ambulatoriais e hospitalizados de um hospital universitário, em Salvador, BA. Ainda segundo esses autores, a quantidade de bactérias resistentes à ciprofloxacina foi 2,2 vezes maior no período de 1990–1994, quando comparado ao período de 1985–1989. Outros trabalhos, inclusive mais recentes, têm relatado a ocorrência de bactérias resistentes às quinolonas e/ou mecanismos pelo qual a resistência é adquirida<sup>64-68</sup>. Tais estudos apontam a necessidade de se realizar pesquisas sobre métodos de tratamento de efluentes que sejam capazes de degradar completamente esses compostos.

Muitos estudos estão sendo desenvolvidos em busca de uma técnica eficiente de remediação de antibióticos do ambiente, já que os métodos convencionais (biológico, coagulação, floculação, sedimentação e filtração) são ineficientes e, em alguns casos, inclusive, promovem apenas a transferência de fase. O comportamento recalcitrante, normalmente observado para esses compostos, faz com que os POA sejam uma alternativa bastante promissora. Atualmente, a ozonização e a oxidação de Fenton são as metodologias mais estudadas, principalmente quando esta é associada à irradiação UV. Do ponto de vista prático, a combinação de processos pode ser bastante interessante para o tratamento de efluentes contendo antibióticos, pois pode promover a redução drástica da toxicidade da solução, através de um pré-tratamento (POA, por exemplo), o que possibilita a utilização do tratamento biológico na sequência<sup>25,27,69,70</sup>.

Considerando-se os trabalhos sobre métodos de degradação de fármacos publicados em revistas internacionais entre os anos 2000 e 2010, aproximadamente 12% foram aplicados especificamente ao grupo das quinolonas, as quais receberam 16% das prescrições médicas em 2010. Para o tratamento destes fármacos, no mesmo período de tempo, os métodos mais pesquisados foram processos combinados, oxidação eletroquímica, ozonização e Fenton/foto-Fenton, respectivamente<sup>69</sup>.

---

Guo et al.<sup>71</sup> estudaram a degradação fotoquímica da ciprofloxacina utilizando UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo que o processo foi afetado pelo pH, quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bem como pela presença de outras espécies inorgânicas (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou-se mais eficiente, tendo em vista as maiores constantes de velocidade obtidas e os resultados do teste de toxicidade.

Perini et al.<sup>72</sup> avaliaram a cinética de degradação Foto-Fenton utilizando baixas e altas concentrações de ciprofloxacina, diferentes valores de pH e fontes de ferro. Para o caso da degradação em alta concentração de ciprofloxacina, o processo foi muito influenciado pela fonte de ferro, resultando em uma menor eficiência quando utilizado o nitrato de ferro. Em pH 4,5, a maior remoção do TOC (87%) foi obtida na presença de citrato de ferro. Para baixas concentrações de ciprofloxacina, uma conversão muito maior foi obtida na presença de citrato ou oxalato, em relação ao nitrato de ferro, sendo que uma conversão de 96% foi observada depois de 10 min, utilizando citrato de ferro em pH superior a 4,5.

Hubicka et al.<sup>73</sup> estudaram a fotoestabilidade (exposição a radiação ultravioleta do tipo UVA, entre 7 e 113 dias) da ciprofloxacina, moxifloxacina, norfloxacina e ofloxacina na forma de comprimidos em pó, sendo que, para a ciprofloxacina obteve-se uma conversão de 15,56% depois de 113 dias de exposição. A maior suscetibilidade ao processo de fotodegradação foi obtida para a moxifloxacina (21,56%, após 105 dias), o que pode estar relacionado à presença de compostos inorgânicos no comprimido, tais como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, que podem ter atuado como catalisadores.

Keen & Linden<sup>74</sup> demonstraram o efeito da irradiação UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na transformação de seis antibióticos (clindamicina, ciprofloxacina, penicilina-G, trimetoprima, eritromicina e doxiciclina) em água pura e em dois efluentes diferentes. Observou-se que os produtos de degradação dos fármacos não apresentaram atividade antibacteriana, com exceção dos produtos obtidos para a eritromicina e doxiciclina. Esses produtos ativos foram encontrados somente nos efluentes, sugerindo que reações secundárias, controladas pela composição da matriz, foram responsáveis pela sua formação. Isso permitiu aos autores enfatizarem a importância de se realizar experimentos em matrizes reais de água.

Xiao et al.<sup>75</sup> observaram que a degradação sonoquímica da ciprofloxacina e do ibuprofeno é inibida na presença de matrizes orgânicas (tereftalato e ácido fúlvico do Rio Suwannee), contudo através de mecanismos de

---

inibição diferentes. O tereftalato reage com  $\cdot\text{OH}$  no seio da solução e se acumula e/ou interage com as bolhas formadas. Por outro lado, o ácido fúlvico permanece no seio da solução, consumindo  $\cdot\text{OH}$  e/ou associando-se com o composto alvo.

Rakshit et al.<sup>76</sup> verificaram uma forte adsorção da ciprofloxacina à nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), significativamente dependente do pH. A adsorção ocorre através da formação de complexação do tipo esfera interna. Segundo esses pesquisadores, esse é um processo com potencial para a efetiva remoção da ciprofloxacina de efluentes.

Kümmerer et al.<sup>9</sup> constataram que os antibióticos ciprofloxacina, ofloxacina e metronidazol não foram biodegradados através do teste da garrafa fechada – CBT (do inglês *closed bottle test*), mesmo depois de 40 dias, conseqüentemente, suas genotoxicidades não foram eliminadas. Esse resultado sugere, principalmente, que o tratamento biológico utilizado nas estações de tratamento de esgoto pode não ser eficiente para a remoção de antibióticos.

Babic et al.<sup>5</sup> estudaram a degradação fotolítica da norfloxacina, enrofloxacina e ciprofloxacina através da simulação de irradiação solar, utilizando diferentes matrizes aquosas (água MilliQ®, água de rio não filtrada e efluente sintético, com composição similar à de efluentes da indústria farmacêutica). De acordo com os resultados obtidos por esses autores, a irradiação solar contribui significativamente para a degradação das fluoroquinolonas estudadas, caracterizando-se como um importante processo que ocorre na natureza, sendo que taxas de degradação menores foram obtidas na água de rio.

## 1.6 Objetivos

Considerando o acima exposto, especialmente que a degradação eletroquímica da ciprofloxacina não foi investigada anteriormente, esta dissertação de mestrado tem os seguintes objetivos geral e específicos.

### 1.6.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto de mestrado foi investigar a degradação eletrooxidativa do antibiótico ciprofloxacina utilizando comparativamente eletrodos de DDB e  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$  em um reator do tipo filtro-prensa.

### 1.6.2 *Objetivos específicos*

a) Realizar, através das técnicas eletroquímicas, a caracterização dos eletrodos utilizados.

b) Investigar o desempenho de eletrodos com diferentes poderes de oxidação [DDB com diferentes dopagens e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>] na eletrooxidação da ciprofloxacina em um reator do tipo filtro-prensa, analisando o efeito das variáveis pH, vazão da solução pelo reator, temperatura da solução e densidade de corrente.

c) Realizar estudo de identificação/determinação dos produtos de degradação, para o eletrodo e condições de eletrólise que se mostrarem mais eficientes.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes e soluções

Vários reagentes foram utilizados durante a realização deste projeto de pesquisa, a maioria dos quais se encontram listados na Tabela 2.1, bem como suas procedências e para qual finalidade foram utilizados.

TABELA 2.1 – Reagentes utilizados

Utilização	Reagente	Procedência
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Placas de titânio	Aldrich
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Nitrato de chumbo [Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Aldrich
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Ácido hexacloroplatínico (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> )	Aldrich
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Lauril sulfato de sódio	Fisher
	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OSO <sub>3</sub> Na]	Biotech
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	2-propanol (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)	J. T. Baker
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	J. T. Baker
Produção do eletrodo de $\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Ácido clorídrico (HCl)	Panreac
Eletrólito de suporte	Sulfato de sódio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Qhemis
Ajuste de pH	Hidróxido de sódio (NaOH)	Impex
Ajuste de pH	Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Panreac
Caracterização eletroquímica	Ferrocianeto de potássio (K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ])	Merck
	Ferricianeto de potássio (K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ])	Vetec
Teste de reação e análise de COT*	Persulfato de sódio (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Synth
	Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Synth
Teste de reação	Hipoclorito de sódio (NaClO)	Nalgon
Sistema cromatógrafo	Acetonitrila (CH <sub>3</sub> CN)	J. T. Baker
Sistema cromatógrafo	Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	J. T. Baker
Sistema cromatógrafo	Ácido fórmico (CHOOH)	Fluka
Análise de COT*	Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	Synth
Análise de COT*	Nitrogênio gasoso (N <sub>2</sub> ) ONU 1066	Air Liquide

\*COT: carbono orgânico total

O padrão de cloridrato de ciprofloxacino (Cl-cipro) utilizado foi doado pela indústria farmacêutica EMS. Já para realização da análise de demanda química de oxigênio (DQO), utilizou-se reagente digestor da marca Hach, constituído por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), sulfato de prata ( $\text{AgSO}_4$ ) e sulfato de mercúrio(II) ( $\text{HgSO}_4$ ), o qual operava na faixa de 3–150  $\text{mg L}^{-1}$ .

Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando água desionizada por um sistema de purificação Millipore Milli-Q<sup>®</sup>.



## 2.2 Equipamentos

Para a realização das varreduras lineares de potencial e das cronoamperometrias, empregadas nas caracterizações dos eletrodos, foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 – Echochemie, interfaciado a um computador para aquisição e registro dos resultados, controlado pelo software GPES.

Para a homogeneização das soluções, foi utilizado um agitador magnético da Corning. Para as pesagens, utilizou-se uma balança analítica Mettler Toledo, modelo AB204. Já para facilitar a solubilização, no preparo das soluções, foi utilizado um banho ultrassom Unique, modelo Ultra Cleaner 750. As micropipetas utilizadas foram das marcas Eppendorf (volumes de 100–1000  $\mu\text{L}$  e 500–5000  $\mu\text{L}$ ) e Lab Mate (volumes 1000–5000  $\mu\text{L}$ , 2–20  $\mu\text{L}$  e 20–200  $\mu\text{L}$ ).

Para a realização dos experimentos de degradação eletroquímica, utilizou-se uma fonte de alimentação Impac, modelo 3645A, uma bomba centrífuga de rotor magnético da marca Bomax, que mantinha a solução em circulação pelo sistema. Além disso, a temperatura da solução foi mantida constante por meio de um banho termostático da marca Ethik Technology, modelo 521-2D. O monitoramento do pH da solução foi efetuado através de um pHmetro Micronal, modelo B474.

Para o acompanhamento do decaimento da concentração da ciprofloxacina, por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi utilizado um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo 20A, constituído por duas bombas LC-20AD, detector UV-Vis SPD-20AD e um injetor automático SIL-20AD, gerenciados por um controlador CBM-20AD. Para a identificação dos produtos de degradação, utilizou-se um sistema cromatográfico UPLC-TM, da marca Waters, composto por uma bomba binária e uma quaternária, com injetor automático de extração em fase sólida modelo 2777C, hifenado a um espectrômetro de massas XEVO TQ-MS, também da marca Waters.

Para a análise de *DQO* foi utilizado um digestor da marca Hach, modelo DRB 200, e um espectrofotômetro da mesma marca, modelo DR 2010. Já o equipamento utilizado para as medidas de *COT* foi da marca GE Analytical Instruments, modelo InnovOx Laboratory.

## 2.3 Eletrodos

### 2.3.1 Diamante dopado com boro (DDB)

Foram utilizados eletrodos comerciais de DDB com três diferentes dopagens de boro (100, 500 e 2500 ppm), crescidos sobre substrato de silício monocristalino dopado (espessura média de 2 mm), fabricados pela NeoCoat (Suíça). De acordo com as especificações fornecidas pela empresa, os filmes de diamante apresentam espessura média de 2,9  $\mu\text{m}$  e razão de carbono  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  de 215, 325 e 284, respectivamente.

### 2.3.2 Dióxido de chumbo ( $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ )

Utilizou-se como substrato uma placa de titânio (aproximadamente 16,7  $\text{cm}^2$  de área geométrica), a qual foi submetida ao mesmo pré-tratamento utilizado em trabalho desenvolvido por Lipp & Pletcher<sup>61</sup>, sendo jateada com microesferas de vidro, desengordurada com 2-propanol em banho ultrassônico, e, em seguida, atacada com HCl concentrado em ebulição, por 120 s.

A produção do eletrodo foi realizada seguindo o procedimento desenvolvido anteriormente no laboratório (vide por Andrade et al.<sup>60</sup> e Aquino et al.<sup>77</sup>). Inicialmente, para a eletrodeposição da platina sobre o substrato de titânio, realizou-se a eletrólise de uma solução de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  20  $\text{g L}^{-1}$ , em HCl 8,2  $\text{mol L}^{-1}$ , utilizando duas placas de platina, com aproximadamente 22,4  $\text{cm}^2$ , como contra-eletrodos (anodos) e a placa de titânio como eletrodo de trabalho (catodo), aplicando uma densidade de corrente de 118  $\text{mA cm}^{-2}$ , durante 8 min, e mantendo a temperatura da solução em 65 °C. A placa de titânio platinizada recém-preparada foi transferida para um béquer com água desionizada, que também estava a 65 °C; o conjunto foi mantido ao ar, para que fosse resfriado lentamente até a temperatura ambiente, evitando qualquer choque térmico e consequente estresse do filme crescido.

Após a platinização do substrato, realizou-se a eletrodeposição do filme de  $\beta\text{-PbO}_2$  a partir de uma solução aquosa de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$  + lauril sulfato de sódio 0,5  $\text{g L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , que foi mantida em agitação magnética em uma célula termostatizada por um banho a 65 °C. Utilizou-se duas placas de aço

inoxidável (área geométrica de aproximadamente 40 cm<sup>2</sup> cada) como contra-eletrodos (catodos) e a placa de Ti-Pt (anodo), na qual foi aplicada uma densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>. O tempo de eletrólise foi definido por meio das leis de Faraday, para obter filmes com massa correspondente a 50 mg cm<sup>-2</sup> (supondo 100% de eficiência). O eletrodo recém-preparado foi também transferido para um béquer com água desionizada, que estava a 65 °C; o conjunto foi mantido ao ar, para que fosse resfriado até a temperatura ambiente.

## 2.4 Caracterização eletroquímica dos eletrodos e avaliação da resposta eletroquímica da ciprofloxacina

As caracterizações foram realizadas utilizando solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, já a avaliação da resposta eletroquímica da ciprofloxacina foi realizada utilizando solução de Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Antes da realização das medidas, manteve-se a solução sob agitação por aproximadamente 1 min, para assegurar sua homogeneidade e a ausência de bolhas na superfície dos eletrodos.

### 2.4.1 Eletrodos de DDB

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica, de um único compartimento, com capacidade máxima para aproximadamente 125 mL (vide Figura 2.1), composta por:

- (1) eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>), produzido no próprio Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE);
- (2) contra-eletrodo de platina (área geométrica de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup>);
- (3) tampa de teflon com orifícios para a entrada dos eletrodos;
- (4) compartimento de teflon;
- (5) suporte para encaixe do eletrodo de trabalho;
- (6) barra de agitação magnética;
- (7) eletrodo de trabalho (área exposta de aproximadamente 0,3 cm<sup>2</sup>).

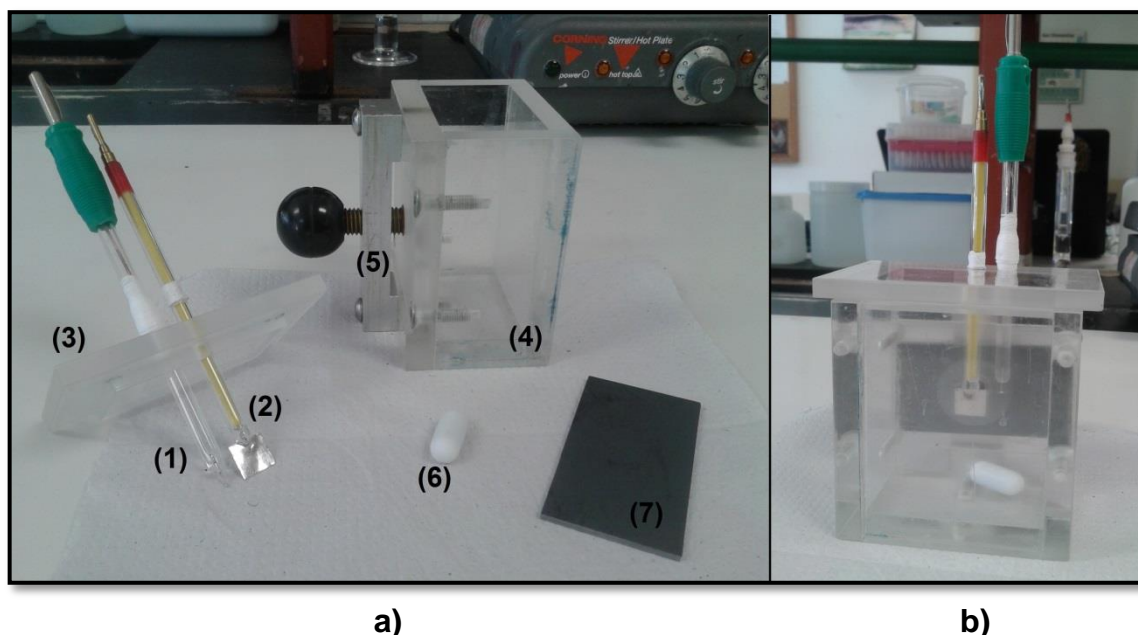


FIGURA 2.1 – Célula eletroquímica utilizada nas caracterizações dos eletrodos de DDB e detecção da ciprofloxacina: a) desmontada e b) montada. Para descrição das partes, vide texto.

As varreduras foram efetuadas em um intervalo de potencial de 0 a 4 V, para a caracterização dos eletrodos, e de 0 a 2,75 V, para a caracterização da resposta eletroquímica da ciprofloxacina, ambas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para assegurar que tal sinal eletroquímico obtido corresponde ao analito, usando o eletrodo de DDB de 100 ppm, realizou-se varreduras lineares de potencial, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , utilizando soluções aquosas de 200, 400, 600, 800 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de Cl-cipro em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Na seqüência, avaliou-se a ocorrência de adsorção de espécies de ciprofloxacina na superfície do eletrodo. Para isso, após um pré-tratamento anódico ( $250 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 30 s), o eletrodo de DDB de 100 ppm foi exposto, durante 10 min, à solução de Cl-cipro  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , lavado com água desionizada, e em seguida, submetido à uma varredura linear de potencial, utilizando apenas o eletrólito de suporte.

Além disso, utilizando Cl-cipro  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e eletrodo de DDB de 100 ppm, realizou-se medidas de varredura linear de potencial, em diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 e 300  $\text{mV s}^{-1}$ , para avaliar o processo limitante da oxidação da ciprofloxacina.

### 3.4.2 Eletrodo de $Ti-Pt/\beta-PbO_2$

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica, constituída por um béquer de 250 mL (vide Figura 2.2), composta por:

- (1) eletrodo de trabalho (área exposta de aproximadamente  $3,6\text{ cm}^2$ );
- (2) barra de agitação magnética;
- (3) eletrodo de referência  $Ag/AgCl$  ( $KCl\ 3\text{ mol L}^{-1}$ ), produzido no próprio Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE);
- (4) par de contra-eletrodos de platina (área geométrica de aproximadamente  $22,4\text{ cm}^2$  cada);
- (5) béquer.

As varreduras utilizadas para a caracterização do eletrodo de  $Ti-Pt/\beta-PbO_2$  e da resposta eletroquímica da ciprofloxacina foram efetuadas em um intervalo de potencial de 0,5 a 2 V, ambas a  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

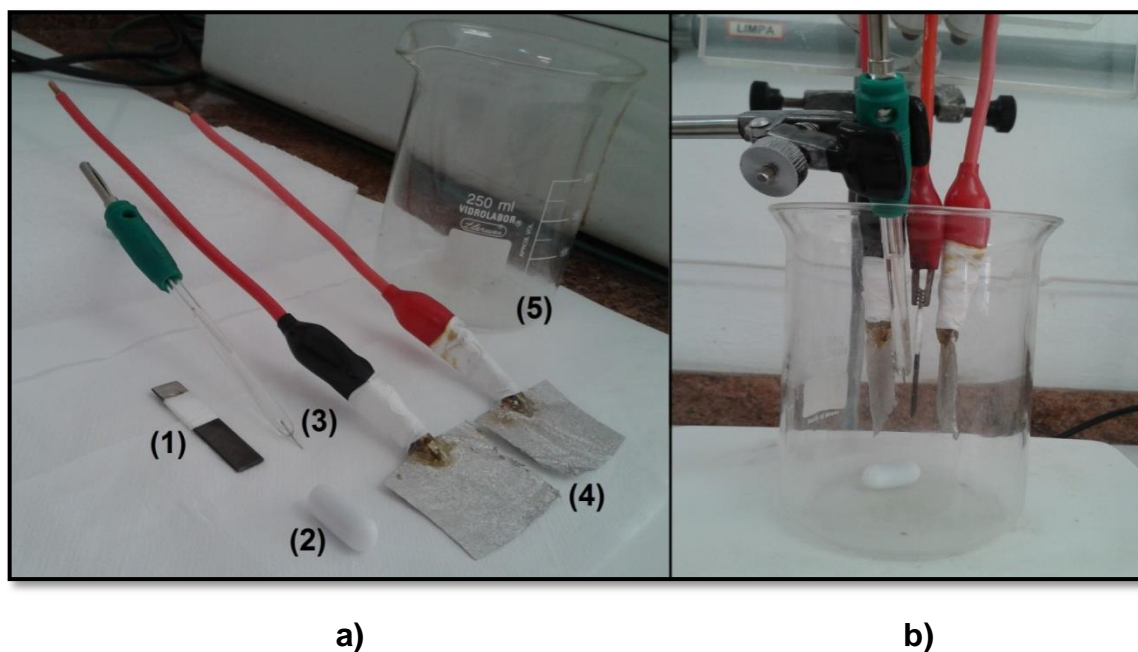


FIGURA 2.2 – Célula eletroquímica utilizada na caracterização do eletrodo de  $Ti-Pt/\beta-PbO_2$  e detecção da ciprofloxacina: a) desmontada e b) montada. Para descrição das partes, vide texto.

## 2.5 Determinação do coeficiente de transporte de massa

O sistema eletroquímico em fluxo utilizado nas degradações foi caracterizado através da determinação do coeficiente de transporte de massa, obtido

por meio da técnica de densidade de corrente limite<sup>78</sup>. Para isso, realizou-se cronoamperometrias em fluxo (nas temperaturas de 10, 25 e 40 °C), durante 120 s, de uma solução aquosa de  $K_4Fe(CN)_6$  0,01 mol L<sup>-1</sup> +  $K_3Fe(CN)_6$  0,02 mol L<sup>-1</sup> em  $Na_2CO_3$  0,50 mol L<sup>-1</sup> (a solução foi isolada da luz, para evitar sua decomposição); o ferricianeto de potássio foi utilizado em maior quantidade para evitar que a corrente fosse limitada pelo processo catódico. Para os eletrodos de DDB, as medidas foram realizadas utilizando vazão ( $q_v$ ) de 2,5 L min<sup>-1</sup>, variando-se o potencial de 0 a 3,5 V, com saltos de 0,25 V. Já para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, utilizou-se  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup>, intervalo de potencial de 0 a 3,0 V, com saltos de 0,25 V. Após cada medida, aguardava-se cerca de 1 min para que a corrente estabilizasse.

## 2.6 Degradação eletroquímica da ciprofloxacina

Os ensaios de degradação eletroquímica foram realizados em um sistema eletroquímico em fluxo (Figura 2.3), equipado com um reator do tipo filtro-prensa, onde estavam dispostos o anodo de DDB (Figura 2.4a e 2.4b), com área geométrica exposta à solução de aproximadamente 24,2 cm<sup>2</sup> e um contra-eletrodo de aço inox (AISI 304), ou o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (Figura 2.4c e 2.4d), com área geométrica de aproximadamente 14,6 cm<sup>2</sup>, e um contra-eletrodo de níquel, pureza de 99%. As soluções de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em  $Na_2SO_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup> foram preparadas utilizando água desionizada.

Antes de cada experimento, realizou-se uma limpeza do sistema em fluxo com água desionizada e, em seguida, um pré-condicionamento anódico para a limpeza superficial do eletrodo de trabalho (oxidação de possíveis compostos orgânicos que tenham se adsorvido em eletrólises anteriores), utilizando uma solução de  $Na_2SO_4$  0,1 mol L<sup>-1</sup>, a uma densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup>, durante 20 min. Os experimentos, para cada um dos anodos, foram conduzidos de acordo com as condições experimentais listadas na Tabela 2.2.



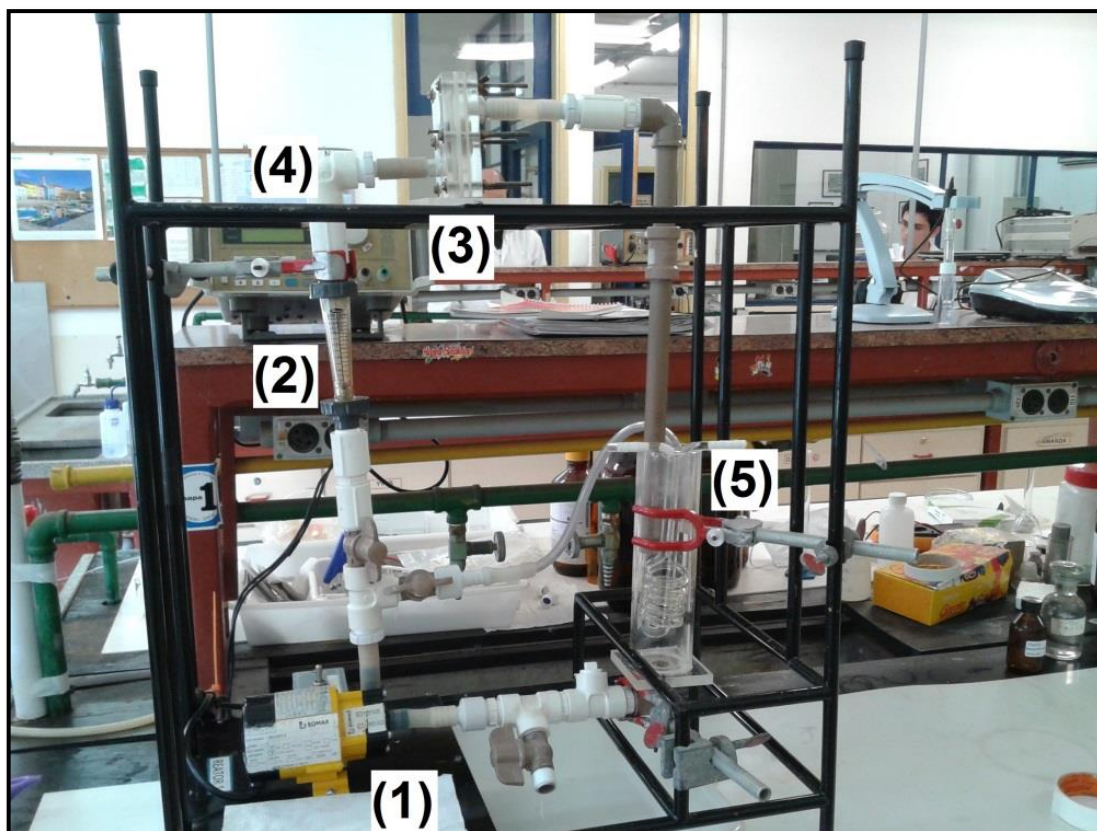


FIGURA 2.3 – Sistema eletroquímico em fluxo: (1) bomba centrífuga de rotor magnético, (2) rotâmetro para controle da vazão, (3) reator eletroquímico, (4) fonte de alimentação e (5) reservatório termostatizado.

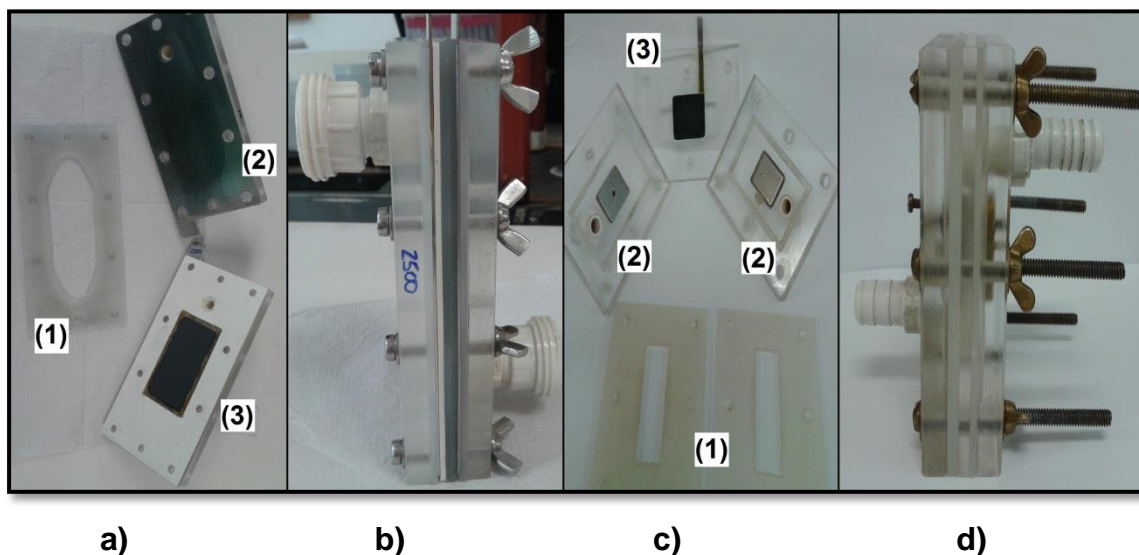


FIGURA 2.4 – Reator eletroquímico de DDB: a) constituído por (1) placas de silicone para vedação, (2) contra-eletrodo de aço inoxidável e (3) eletrodo de trabalho; b) montado. Reator de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: c) constituído por (1) placas de silicone, (2) contra-eletrodos de níquel e (3) eletrodo de trabalho (o qual possui as duas faces ativas). d) montado.

TABELA 2.2 – Condições experimentais para as eletrooxidações.

Condição	Variáveis mantidas constantes	Variável analisada
1	$q_v$ : 6,5 L min <sup>-1</sup> $\theta$ : 25 °C $j$ : 30 mA cm <sup>-2</sup>	3,0
2		pH
3		7,0
4	pH: 10 $\theta$ : 25 °C $j$ : 30 mA cm <sup>-2</sup>	2,5
5		$q_v$ / L min <sup>-1</sup>
6		4,5
7	pH: 10	10
8	$j$ : 30 mA cm <sup>-2</sup> $q_v$ : { 2,5 L min <sup>-1</sup> 6,5 L min <sup>-1</sup>	$\theta$ / °C
9		25
10	pH: 10 $\theta$ : 25 °C $q_v$ : { 2,5 L min <sup>-1</sup> 6,5 L min <sup>-1</sup>	$j$ / mA cm <sup>-2</sup>
11		
12		30

Legenda:  $q_v$  = vazão,  $\theta$  = temperatura,  $j$  = densidade de corrente, — DDB e — Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

### 2.6.1 Acompanhamento do processo

Durante as eletrólises, em tempos pré-determinados, alíquotas de 200  $\mu$ L foram retiradas para o acompanhamento da mudança da concentração da ciprofloxacina por CLAE, no comprimento de onda de 270 nm, região do espectro eletromagnético onde a ciprofloxacina apresenta um pico de absorção bem definido. A coluna cromatográfica utilizada foi uma C8-LUNA com dimensões de 150 mm de



comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, composta por partículas de 10  $\mu\text{m}$ , a qual foi empacotada no Laboratório de Síntese Orgânica e CLAE, no Departamento de Química da UFSCar, utilizando-se uma empacotadora Shandon, de acordo com protocolo já determinado no referido laboratório. A Tabela 2.3 mostra as condições cromatográficas utilizadas.

TABELA 2.3 – Condições cromatográficas utilizadas para a eluição do analito em uma coluna C<sub>8</sub>-LUNA. Vazão: 1,0 mL min<sup>-1</sup>; temperatura: ambiente; volume de injeção: 10  $\mu\text{L}$ .

Tempo / min	Fase móvel			Gradiente
	% Linha A (água Milli- Q <sup>®</sup> )	% Linha B (acetonitrila)	% Linha C (ácido fórmico 0,1%)	
Início	89	10	1,0	
0–10	62	37	1,0	linear
10–11	89	10	1,0	linear
11–13	89	10	1,0	isocrático

Já o processo de eletrooxidação, para alguns casos, foi também acompanhado através da análise de *DQO* e de *COT*. As análises de *DQO* baseavam-se na adição de alíquotas de 2,0 mL de amostra a uma solução digestora, a qual foi aquecida a 150 °C por 2 h; após, foi realizada a medida da absorvância em 620 nm. Já a análise de *COT* foi realizada utilizando 15 mL de amostra (na maioria dos casos, foram diluídas em água desionizada, razão 1/1).

As massas moleculares dos intermediários e produtos da melhor condição de degradação foram determinados através da cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (com um sistema CLAE-EM/EM), utilizando a mesma coluna e condições cromatográficas anteriores. A ionização realizada foi do tipo *electrospray* no modo positivo (ESI+, do inglês *positive-mode electrospray ionization*), com dissociação induzida por colisão para fragmentação EM/EM dos produtos dominantes. A energia de colisão utilizada nas fragmentações EM/EM foi de 30 V. Utilizou-se uma voltagem de capilar de 2 kV,

argônio como gás de colisão, temperatura de dessolvatação de 500 °C, nitrogênio como gás de dessolvatação na vazão de 800 L h<sup>-1</sup>, temperatura da fonte de 150 °C e energia de cone de 25 V. As análises foram realizadas após diferentes tempos de eletrólise (0, 1, 2 e 3 horas), recolhendo-se alíquotas de 2 mL.

## 2.7 Testes qualitativos de reação da ciprofloxacina

Realizou-se testes qualitativos para avaliar a ocorrência de reação química entre a ciprofloxacina e os possíveis agentes oxidantes presentes durante as degradações eletroquímicas. Para isso, utilizou-se 100 mL de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup>, mantida sob agitação magnética, na qual foi adicionado NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Em tempos pré-determinados, alíquotas foram retiradas e analisadas, também através da técnica por CLAE.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

Para a caracterização dos eletrodos de DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> investigou-se os respectivos potenciais iniciais da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) para uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na Figura 3.1 são apresentadas as varreduras lineares de potencial, obtidas a 50 mV s<sup>-1</sup>, com os eletrodos de DDB. Observa-se que, sobre estes eletrodos, o potencial inicial da RDO é bastante positivo: 2,23, 2,30, 2,36 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) para os eletrodos de 2500, 100 e 500 ppm, respectivamente. No entanto, como esperado, um valor menos positivo de potencial é observado para a RDO quando se utiliza o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>: aproximadamente 1,55 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>); neste caso, previamente à RDO, ocorre um processo de oxidação do material de eletrodo. Esses resultados confirmam o esperado, isto é, que os eletrodos de DDB apresentam maior poder oxidante, dada a ocorrência da RDO em potenciais bem mais positivos (até cerca de 800 mV). Assim, pode-se inferir que a utilização desses eletrodos apresenta-se como bastante promissora para a eletrodegradação da ciprofloxacina.

A técnica de varredura linear de potencial foi também empregada como teste preliminar para avaliar a resposta eletroquímica da ciprofloxacina, visando observar a presença de processos de oxidação do mesmo sobre a superfície dos eletrodos. Na Figura 3.2 são apresentados as varreduras realizadas na presença de Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a 50 mV s<sup>-1</sup>. Em todos os casos observa-se que a oxidação do fármaco ocorre em potenciais menos positivos que o para a RDO. No caso dos eletrodos de DDB, ocorrem picos de oxidação razoavelmente bem definidos, em aproximadamente 1,34, 1,38 e 1,40 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) para as dopagens de 2500, 100 e 500 ppm, respectivamente; para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o pico de oxidação do fármaco se sobrepõe ao de oxidação do material de eletrodo. A partir desses resultados, pode-se concluir que a ciprofloxacina sofre um primeiro processo de oxidação em potenciais de eletrodo mais positivos que aproximadamente 1,05 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>).

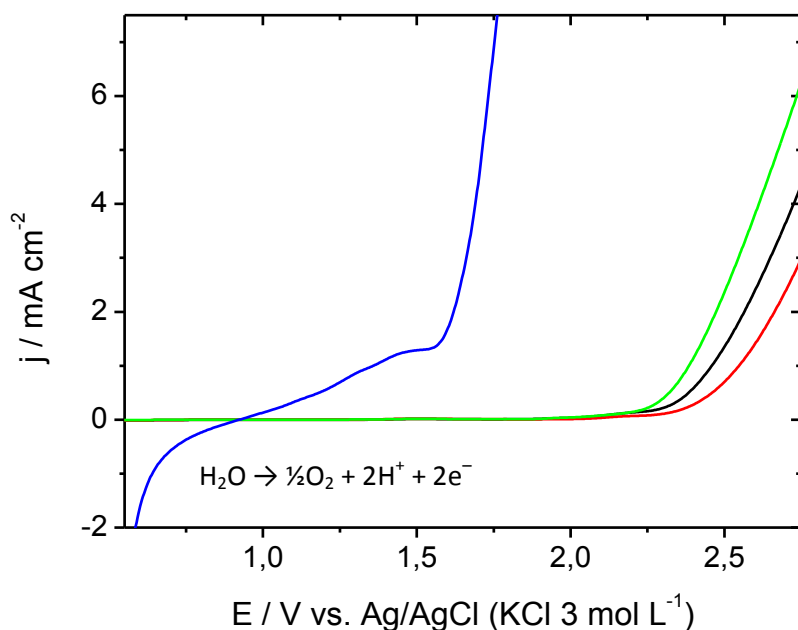


FIGURA 3.1 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com eletrodos de DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Legenda: — DDB 100 ppm, — DDB 500 ppm, — DDB 2500 ppm e — Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

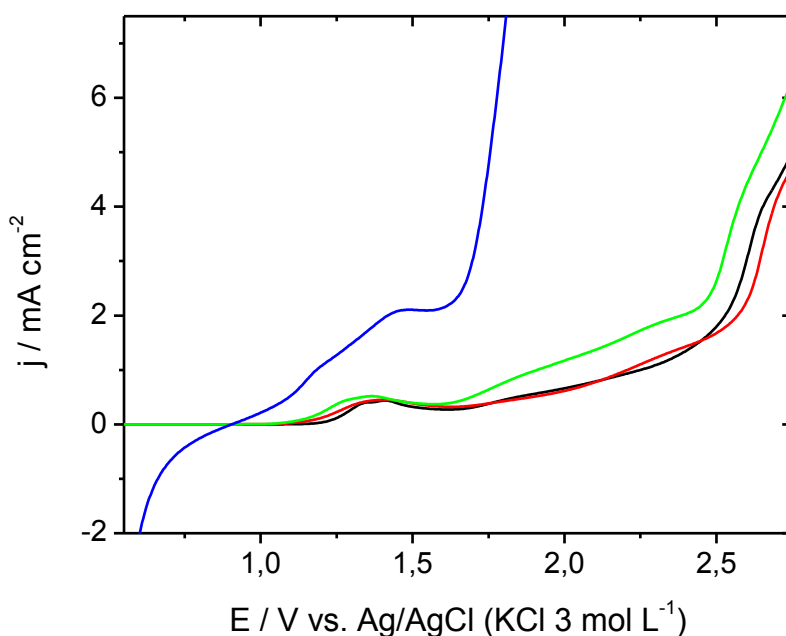


FIGURA 3.2 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de Cl-cipro  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com os eletrodos de DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Legenda: — DDB 100 ppm, — DDB 500 ppm, — DDB 2500 ppm e — Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

A atribuição do pico de corrente de oxidação encontrado na região de potenciais de cerca de 1,40 V à oxidação da ciprofloxacina pode ser confirmada através de varreduras lineares de potencial realizadas utilizando diferentes concentrações desse analito (vide Figura 3.3). Observa-se um aumento da corrente de pico à medida que a concentração de ciprofloxacina aumenta, o que confirma que o pico de corrente é efetivamente relacionado à oxidação da ciprofloxacina.

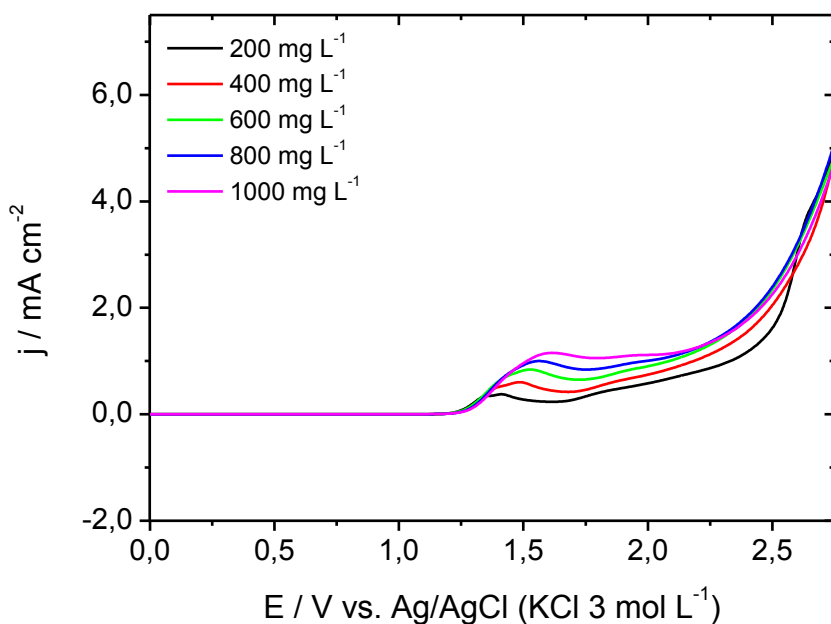


FIGURA 3.3 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) realizadas para o eletrodo de DDB 100 ppm utilizando diferentes concentrações de Cl-cipro: 200, 400, 600, 800 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ .

Na Figura 3.4 são apresentadas duas varreduras lineares de potencial sucessivas para o eletrodo de DDB 100 ppm utilizando Cl-cipro 200  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , em que é possível observar a redução significativa do sinal de oxidação do analito durante a segunda varredura. Deste resultado pode-se inferir que, muito provavelmente, a oxidação da ciprofloxacina leva à formação espécies adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, reduzindo a quantidade de seus sítios ativos.

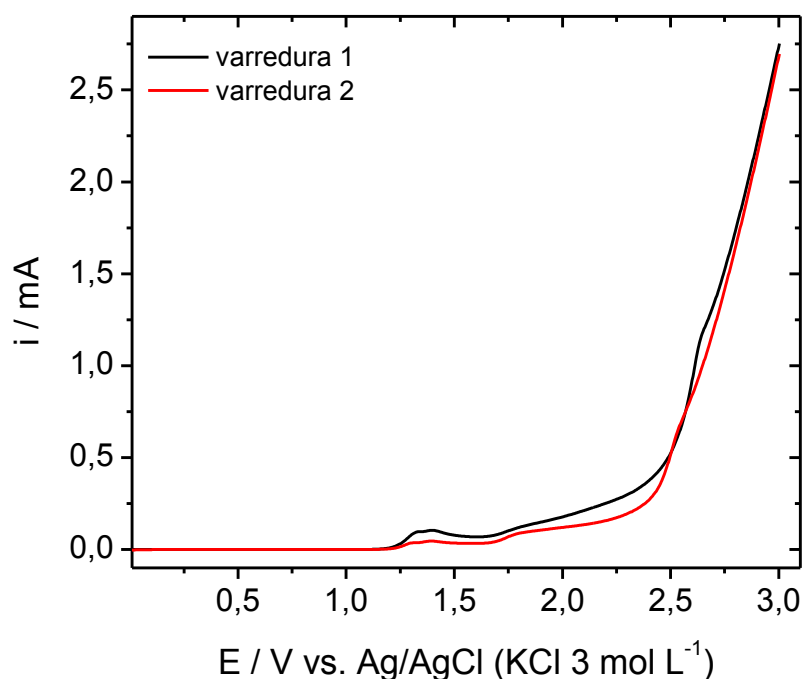


FIGURA 3.4 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) sucessivas obtidas para uma solução de Cl-cipro  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com um eletrodo de DDB  $100 \text{ ppm}$ .

O perfil de oxidação da ciprofloxacina é dependente da velocidade de varredura utilizada, o que pode fornecer informações importantes acerca do mecanismo de oxidação da molécula. Como pode ser observado na Figura 3.5a, o aumento da velocidade de varredura desloca o valor do potencial do pico de corrente de oxidação para valores mais positivos, o que indica que o processo é irreversível. Ao se visualizar a corrente de pico de oxidação em função da velocidade de varredura, em um intervalo de  $5$  a  $300 \text{ mV s}^{-1}$  (Figura 3.5b), não se encontra uma relação linear clara, havendo indícios de duas regiões lineares. Mas, a corrente de pico de oxidação varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, como mostrado na Figura 3.5c ( $R^2 = 0,9994$ ); o que sugere que o processo de oxidação da ciprofloxacina é controlado em maior proporção por um processo de difusão, ao invés de adsorção.

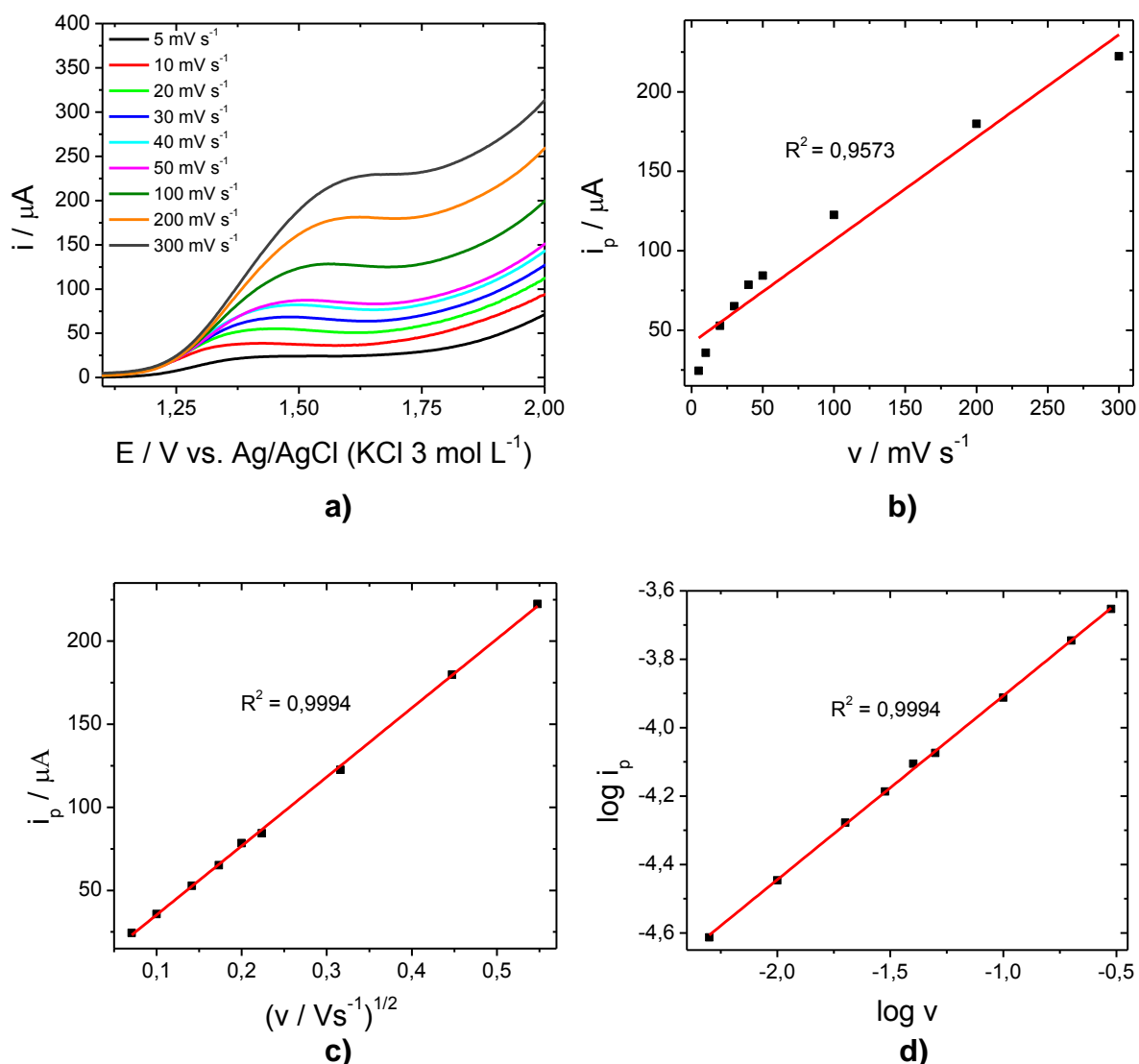


FIGURA 3.5 – a) Varreduras lineares de potencial em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 e 300  $\text{mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de Cl-cipro 200  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , com um eletrodo de DDB 100 ppm. Dependência da corrente de pico de oxidação da ciprofloxacina com b) a velocidade de varredura, ou c) a raiz quadrada da velocidade de varredura. d) Logaritmo na base 10 da corrente de pico de oxidação em função do logaritmo na base 10 da velocidade de varredura.

Um gráfico do logaritmo da corrente de pico de oxidação da ciprofloxacina em função do logaritmo da velocidade de varredura também apresenta-se linear (vide Figura 3.5d), com  $R^2 = 0,9994$ , sendo que a correspondente equação da reta obtida é  $\log (i_p / \mu\text{A}) = -3,37 + 0,54 \log [v / (\text{mV s}^{-1})]$ . Um valor do coeficiente linear próximo a 0,5 indica que o processo é

limitado pela difusão das moléculas de ciprofloxacina até a superfície do eletrodo, enquanto que um valor igual a 1,0 sugere que o processo é limitado pela adsorção das espécies à superfície do eletrodo. Sendo assim, destes resultados pode-se concluir que o processo está efetivamente sob controle difusional, ou seja, quando a molécula de ciprofloxacina chega à superfície do eletrodo é imediatamente oxidada. Tal resultado está em concordância com o comportamento mostrado na Figura 3.6, que registra varreduras lineares de potencial obtidas em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com um eletrodo de DDB 100 ppm, antes e depois de mantê-lo em contato por 10 min com uma solução de Cl-cipro  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

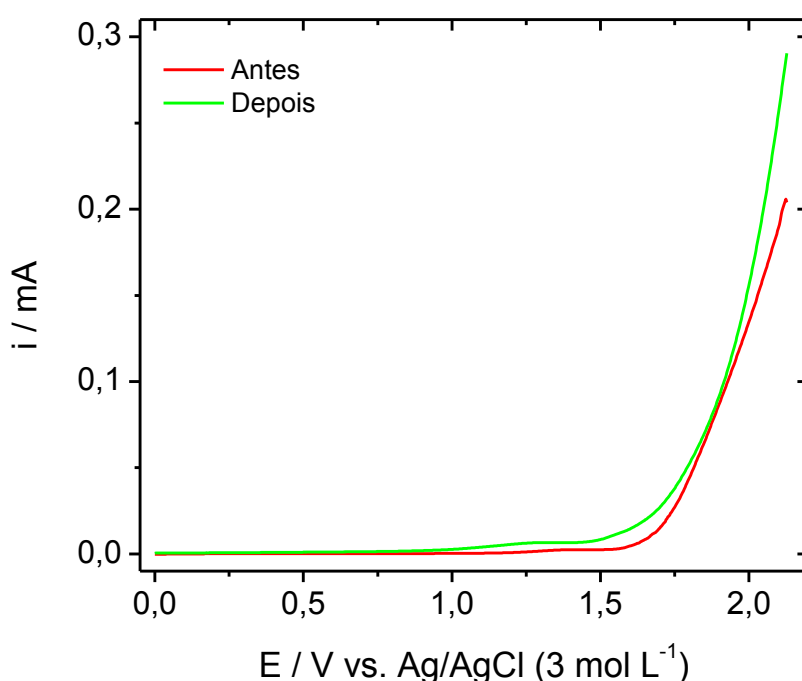


FIGURA 3.6 – Varreduras lineares de potencial ( $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ) obtidas para uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com um eletrodo de DDB 100 ppm, antes e após o eletrodo permanecer em contanto por 10 min com uma solução de Cl-cipro  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Fujishima et al.<sup>79</sup> afirmam que as terminações superficiais do eletrodo de DDB controlam as propriedades de adsorção sobre ele. As terminações de oxigênio, obtidas através do tratamento anódico, fazem com que o eletrodo de DDB apresente uma tendência a interagir eletrostaticamente com moléculas carregadas positivamente. Esse comportamento é resultado da carga superficial negativa, gerada pela compacta estrutura de carbonos que forma o diamante, bastante útil



para a detecção seletiva e sensível de muitas espécies químicas. Aplicando-se um alto potencial anódico, as moléculas orgânicas adsorvidas são removidas por oxidação via radicais hidroxila. No entanto, para o caso desse estudo, não se observa adsorção significativa de ciprofloxacina na superfície do eletrodo.

### 3.2 Determinação do coeficiente de transporte de massa

Para prosseguir, já visando os estudos de degradação eletroquímica da ciprofloxacina, realizou-se a determinação dos coeficientes de transporte de massa do reator em fluxo do tipo filtro-prensa, os quais são necessários para definir as melhores condições de operação do sistema. Dentre as várias técnicas disponíveis, empregou-se a técnica de densidade de corrente limite devido à facilidade, rapidez e baixo custo de análise<sup>78</sup>. Para tal, foram realizadas cronoamperometrias em diferentes temperaturas.

As cronoamperometrias em fluxo obtidas a 25 °C, para uma solução de  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,01 mol L<sup>-1</sup> +  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,02 mol L<sup>-1</sup> em  $Na_2CO_3$  0,5 mol L<sup>-1</sup> com os eletrodos de DDB ( $q_v = 2,5$  L min<sup>-1</sup>) e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ( $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup>) estão apresentadas na Figura 3.7. Tais valores de  $q_v$  (vazão volumétrica) utilizados foram escolhidos levando-se em consideração os resultados de degradação eletroquímica obtidos nas condições 4 a 6 – vide Tabela 2.1. Como desprende-se dos resultados apresentados na Figura 3.7, inicialmente observa-se um elevado valor de corrente, a qual está relacionada com a corrente capacitiva associada ao carregamento da dupla camada elétrica e ao excesso de espécies  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  na superfície do eletrodo, no entanto, o valor da corrente cai e tende a estabilizar-se.

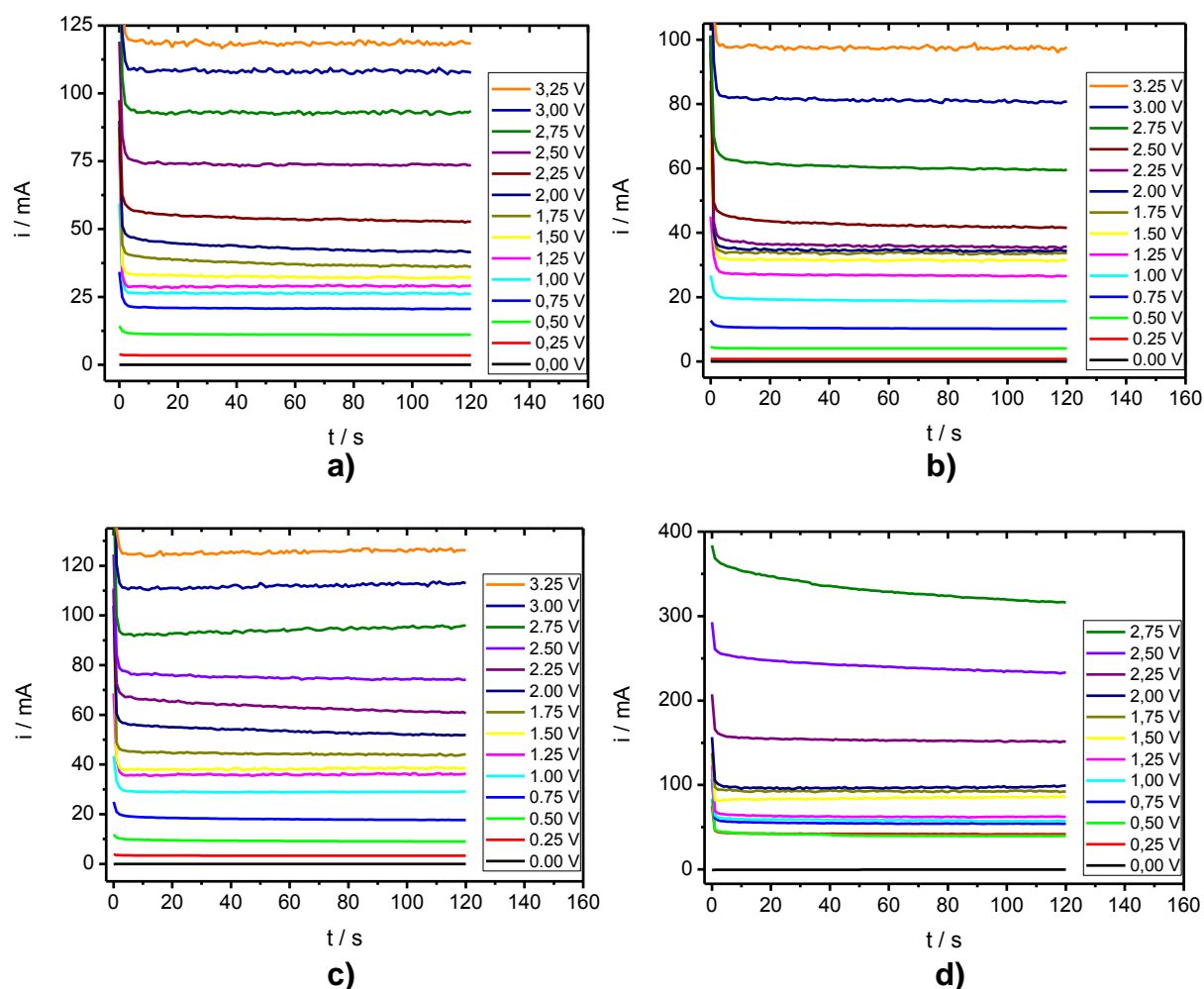


FIGURA 3.7 – Cronoamperometrias em fluxo obtidas para uma solução de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) com eletrodos de DDB 100 ppm (a) 500 ppm (b) 2500 ppm (c) ou de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (d). No caso dos eletrodos de DDB,  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , no do Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ ,  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ .

Utilizando os valores de correntes registrados após 120 s de medida e os correspondentes valores de potencial de célula, foi possível construir as curvas de polarização, as quais se encontram organizados na Figura 3.8. Nela, é possível observar claramente a região de platô, onde a corrente proveniente da oxidação do íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  não apresenta significativo aumento com o aumento do potencial de célula. Isso ocorre devido à lentidão do processo de transferência de massa desse íon à superfície do eletrodo frente à crescente tendência de ele ser oxidado tão logo nela chegue, ou seja, a partir desse potencial de célula, a concentração das espécies  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  torna-se nula na superfície do anodo. Esse valor de potencial delimita duas regiões da curva de polarização: abaixo da corrente limite, onde o

processo é controlado por transferência de carga, e na corrente limite, onde é controlado pelo transporte de massa.

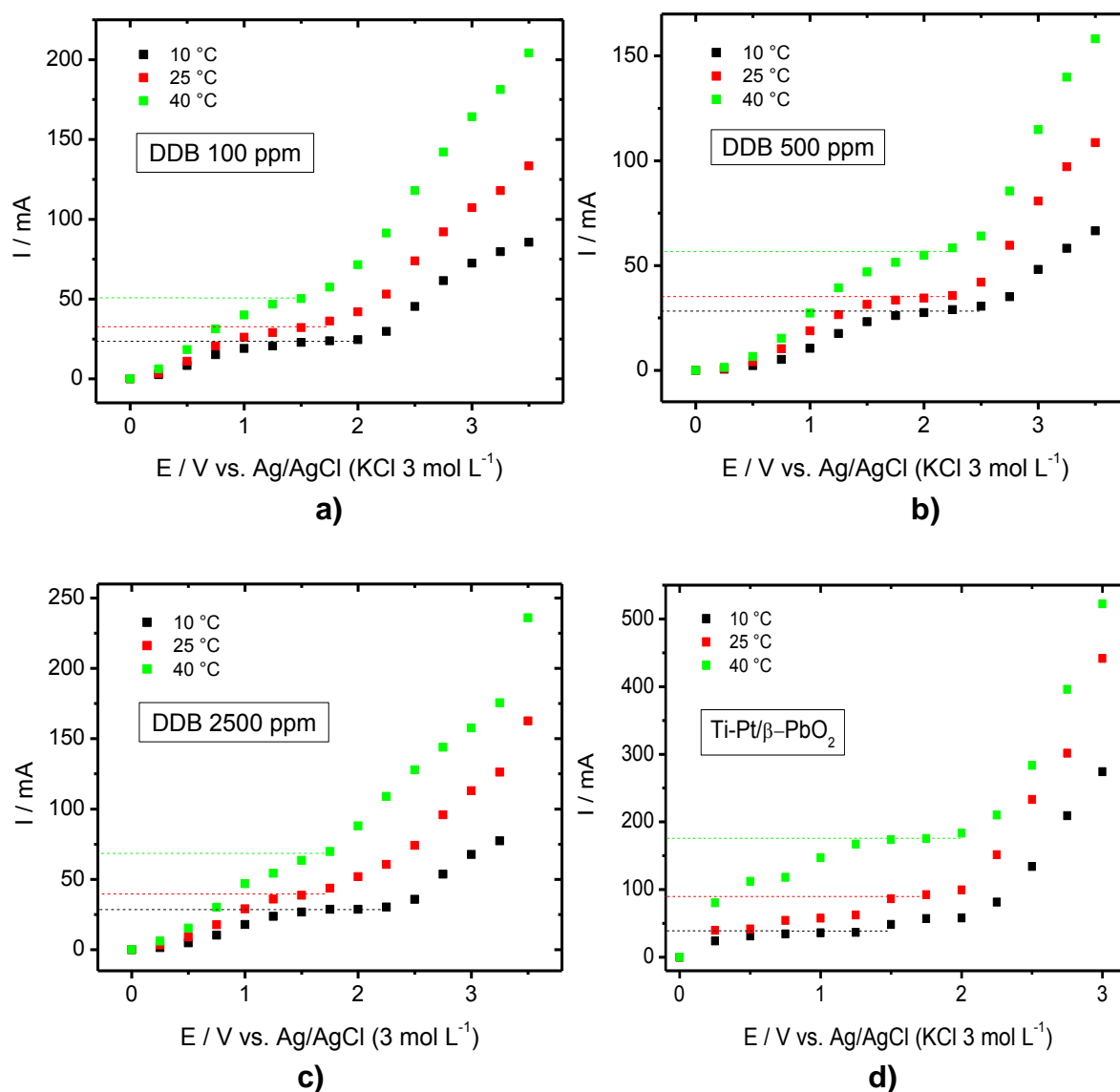


FIGURA 3.8 – Curvas de polarização, obtidas a partir das cronoamperometrias em fluxo, realizadas a diferentes temperaturas (10, 25 e 40 °C), usando-se eletrodos de DDB 100 ppm (a), DDB 500 ppm (b) e DDB 2500 ppm (c) ou de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (d). No caso dos eletrodos de DDB,  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , no do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ .

Extraindo-se os valores de corrente limite das curvas de polarização da Figura 3.8, utilizando os valores da concentração de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em solução ( $C_{\text{Fe}^{2+}} = 10 \text{ mol m}^{-3}$ ), da área do eletrodo ( $24,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  para os eletrodos de DDB, e  $14,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ , para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>), da constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) e

do número de elétrons envolvidos na reação redox do par  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $n = 1$ ), pode-se calcular, por meio da EQUAÇÃO 18 (página 20), os valores do coeficiente de transporte de massa do reator, os quais podem ser observados na TABELA 3.1. Na Figura 3.9, pode-se verificar a dependência do coeficiente de transporte de massa com a temperatura; maiores temperaturas resultam em maiores valores de  $k_m$ , pois também é maior a difusividade das espécies em solução.

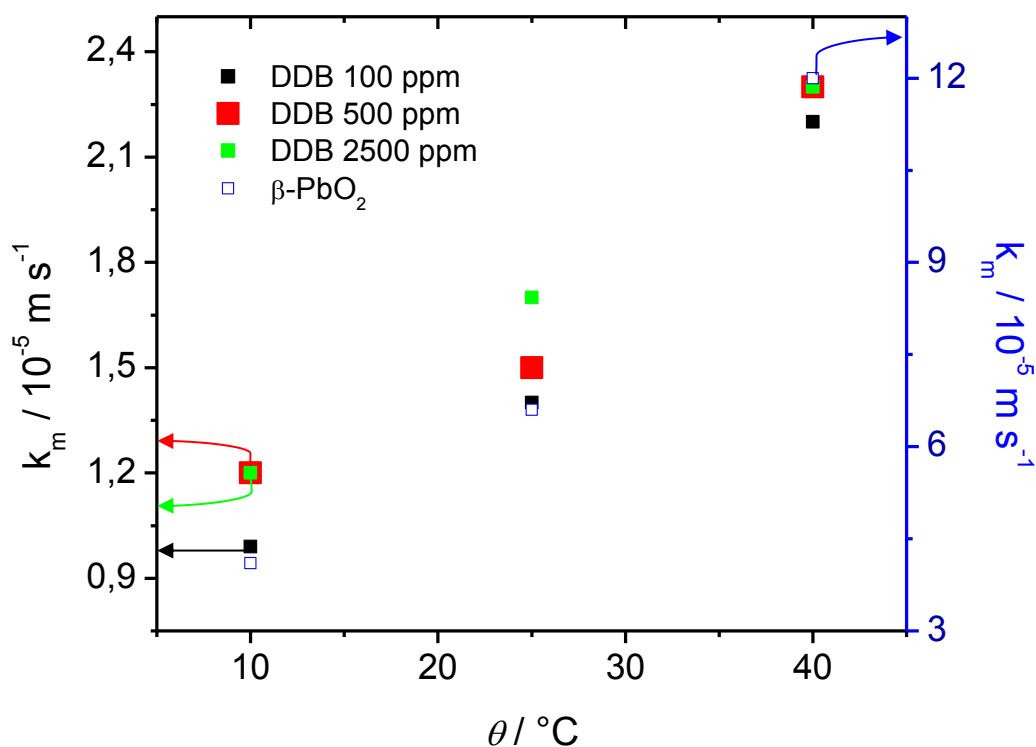


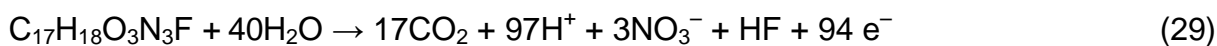
FIGURA 3.9 – Valores do coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) em função da temperatura para os diferentes eletrodos estudados (indicados na figura).

TABELA 3.1 – Valores de corrente limite ( $i_{lim}$ ) para a oxidação de  $K_4[Fe(CN)_6]$ , coeficiente de transporte de massa ( $k_m$ ) e densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ) para a oxidação da ciprofloxacina, obtidos para os diferentes tipos de eletrodos investigados.

		DDB 100 ppm*	DDB 500 ppm*	DDB 2500 ppm*	Ti-Pt/ $\beta$ - PbO <sub>2</sub> **
$i_{lim}[Fe(CN)_6]^{4-} / \text{mA}$	10 °C	23	27	29	58
	25 °C	33	34	39	92
	40 °C	50	55	54	170
$k_m / \mu\text{m s}^{-1}$	10 °C	9,9	12	12	41
	25 °C	14	15	17	66
	40 °C	22	23	23	120
$j_{lim} [\text{ciprofloxacina}] / \text{mA cm}^{-2}$	10 °C	2,0	2,4	2,5	8,4
	25 °C	3,2	3,0	3,4	13
	40 °C	4,4	4,8	4,8	26

\* $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ ; \*\* $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ .

Considerando-se que o coeficiente de difusão das espécies  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  e ciprofloxacina sejam iguais, pode-se calcular o valor aproximado da densidade de corrente limite para a reação de eletrooxidação dessa espécie orgânica. Para isso, faz-se necessário a determinação do número de elétrons envolvidos na reação:

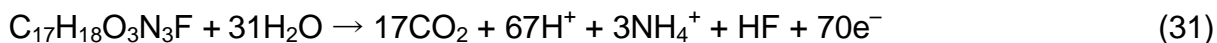


Utilizando a reação exposta anteriormente, a EQUAÇÃO 18 é reduzida a:

$$j_{lim}(NO_3^-) = 94Fk_mC_{org} \quad (30)$$

em que  $C_{org}$  é a concentração do Cl-cipro ( $0,130 \text{ mol m}^{-3}$ ).

No entanto, além da formação da espécie nitrogenada nitrato, como exemplificado na EQUAÇÃO 29, a partir do nitrogênio da molécula da ciprofloxacina pode-se também formar íons amônio, como demonstrado a seguir:



E nesse caso, a EQUAÇÃO 18 é reduzida a:

$$j_{lim}(NH_4^+) = 70F k_m C_{org} \quad (32)$$

Portanto, já que se desconhece o produto nitrogenado majoritário formado na mineralização da ciprofloxacina, considera-se que ambos sejam formados, de modo que:

$$j_{lim} = \frac{j_{lim}(NO_3^-) + j_{lim}(NH_4^+)}{2} \quad (33)$$

Os resultados obtidos de densidade de corrente limite para a eletrooxidação da ciprofloxacina através da última equação, assim como a corrente limite para oxidação do  $Fe^{2+}$  e os valores dos coeficientes de transporte de massa estão organizados na Tabela 3.1.

Constata-se que o aumento da temperatura, no intervalo estudado, provoca um aumento no coeficiente de transporte de massa e, conseqüentemente, também na densidade de corrente limite para a reação de oxidação eletroquímica da ciprofloxacina. Além disso, como esperado, os valores de  $j_{lim}$ , para uma mesma condição, são bastante próximos para os três eletrodos de DDB, já que esses dependem da área geométrica do eletrodo (igual para esses eletrodos) e do coeficiente de transporte de massa, que é uma propriedade do reator. Sendo assim, operando-se galvanostaticamente acima do valor de  $j_{lim}$ , a eletrooxidação será governada pela difusão das moléculas de ciprofloxacina até a superfície do eletrodo, ao passo que abaixo desse valor a reação é limitada pela transferência de carga, até que a concentração de ciprofloxacina decresça e a densidade de corrente limite instantânea torne-se inferior ao valor da corrente aplicada.

### 3.3 Curva de calibração por CLAE

A ciprofloxacina, nas condições cromatográficas utilizadas, apresenta um pico intenso de absorção em 270 nm, com tempo de retenção entre 5 e 6 min, como será mostrado mais adiante. A linearidade da relação entre a concentração de ciprofloxacina e a área deste pico cromatográfico foi determinada em triplicata (intervalo de concentração de 1,0 a 70 mg L<sup>-1</sup>), obtendo-se uma curva de calibração (Figura 3.10). Todas as repetições apresentaram uma ótima linearidade nos resultados, como pode ser observado na Tabela 3.2, sendo obtido um coeficiente de correlação médio de 0,9998. Pela curva obtida, pode-se concluir que as áreas dos picos cromatográficos são diretamente proporcionais à concentração do composto; portanto, o decaimento da concentração da ciprofloxacina, que deverá ocorrer durante as eletrólises, poderá ser correlacionado diretamente ao decaimento da área no cromatograma.

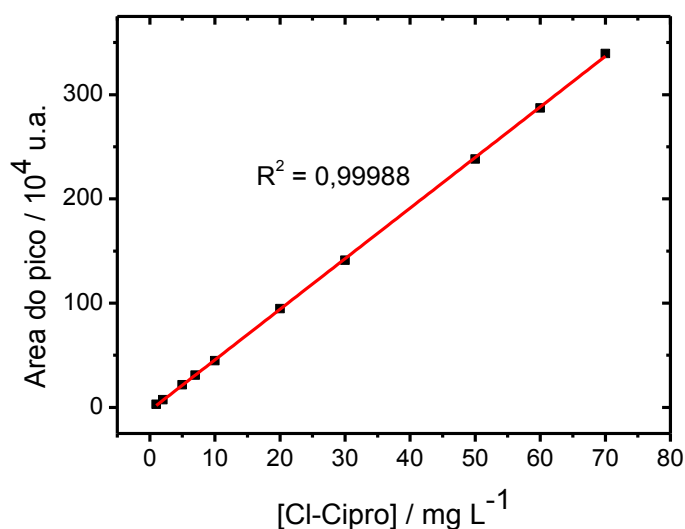


FIGURA 3.10 – Curva de calibração obtida por CLAE. Condições: Fase móvel: água Milli-Q/ACN/ácido fórmico (cujo gradiente encontra-se na Tabela 2.2); fase estacionária: C<sub>8</sub>-LUNA (4,6 x 150 mm); comprimento de onda: 270 nm; volume injetado: 10 µL; vazão: 1,0 mL min<sup>-1</sup>.

TABELA 3.2 – Concentrações de Cl-cipro e respectivas áreas dos picos cromatográficos, em triplicata, e coeficientes de correlação para as correspondentes curvas de calibração.

<b>Concentração / mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Curva 1 / 10<sup>5</sup> ua</b>	<b>Curva 2 / 10<sup>5</sup> ua</b>	<b>Curva 3 / 10<sup>5</sup> ua</b>
1,0	0,3128	0,3088	0,2769
2,0	0,7199	0,7404	0,7174
5,0	2,145	2,176	2,194
7,0	2,990	3,162	3,117
10	4,426	4,500	4,486
20	9,321	9,521	9,552
30	13,88	14,30	14,15
50	24,11	23,89	23,48
60	28,48	29,00	28,67
70	33,90	34,02	33,91
	R <sup>2</sup> = 0,9997	R <sup>2</sup> = 0,9999	R <sup>2</sup> = 0,9997



### 3.4 Degradação eletroquímica da ciprofloxacina

#### 3.4.1 Efeito do pH

Uma variável que apresenta grande influência na velocidade do processo de eletrólise é o pH. Para exemplificar o tipo de resultado obtido a um dado pH, a Figura 3.11 mostra os perfis cromatográficos obtidos em  $\lambda = 270$  nm para alíquotas retiradas ao longo da eletrólise de uma solução Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH 10, utilizando eletrodo de DDB 100 ppm,  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup>,  $\theta = 25$  °C e  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup>.

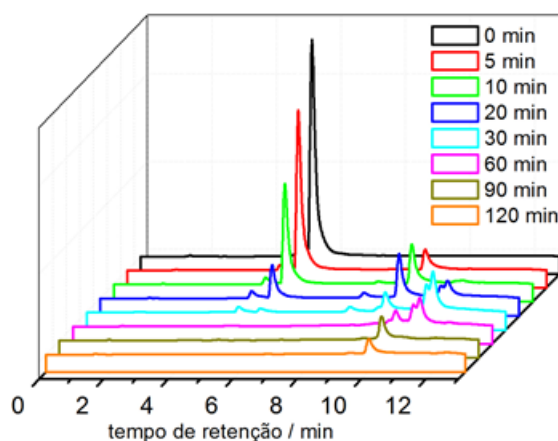


FIGURA 3.11 – Cromatogramas obtidos em  $\lambda = 270$  nm para alíquotas retiradas ao longo da eletrólise de uma solução Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH 10, utilizando eletrodo de DDB 100 ppm,  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup>,  $\theta = 25$  °C e  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup>.

Como pode ser observado na Figura 3.12, para os quatro eletrodos estudados, em meio alcalino ocorre uma maior eficiência na degradação do antibiótico, que é evidenciada pelo decréscimo mais acentuado das curvas de área cromatográfica relativa ( $A_{rel} = A_t / A_{t=0}$ ) em função do tempo de eletrólise. De acordo com a literatura<sup>80</sup>, a molécula de ciprofloxacina apresenta  $pK_{a1} = 6,14$  e  $pK_{a2} = 8,7$ , aproximadamente; sendo assim, à medida que a acidez do meio é reduzida, ocorre o processo de desprotonação da molécula, que se inicia no grupo amina e, em seguida, no grupo carboxílico. Portanto, em pH = 10, a ciprofloxacina encontra-se mais suscetível a ataques de  $\cdot OH$ , ou seja, é oxidado mais facilmente e por esse motivo, fixou-se esse valor de pH para as eletrólises seguintes.

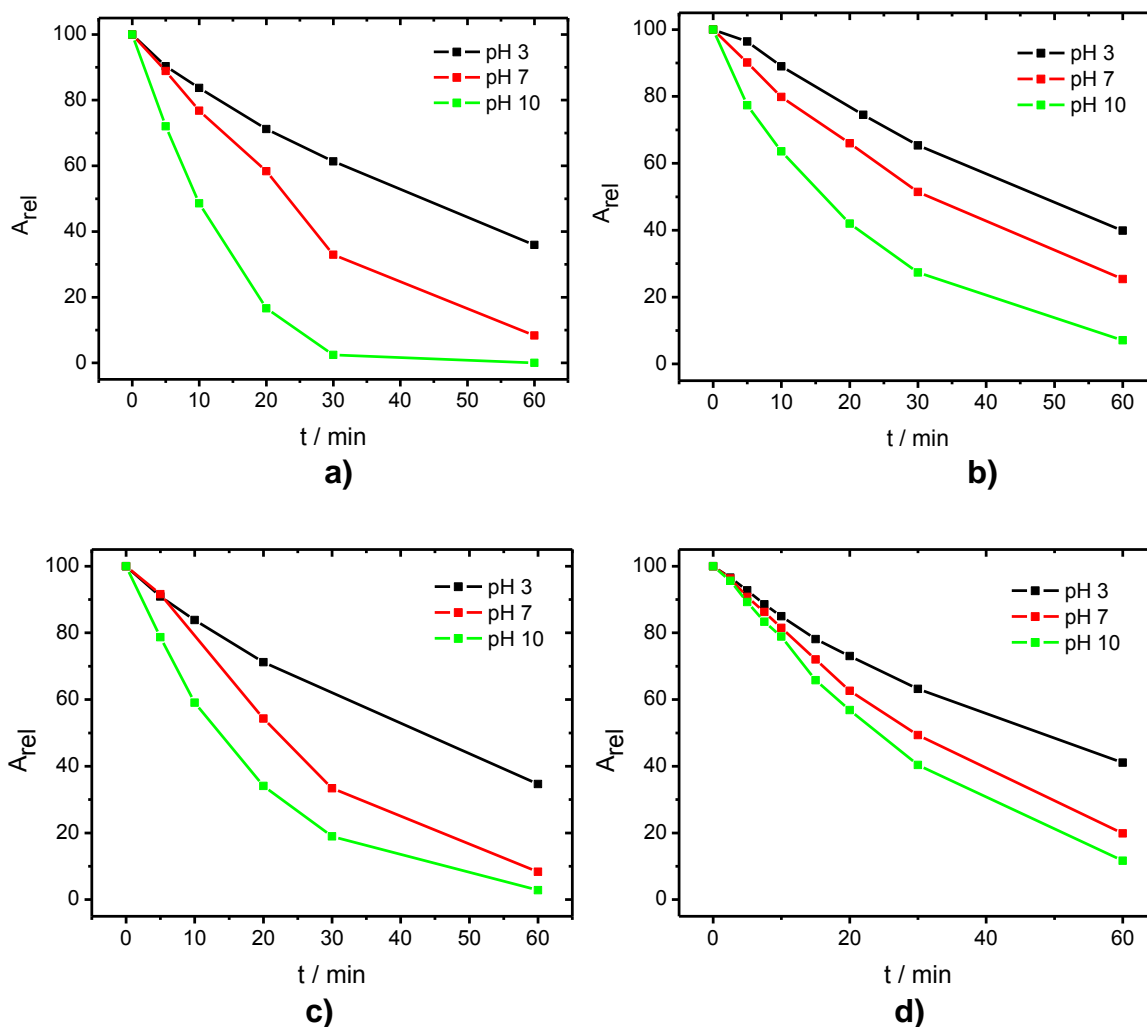


FIGURA 3.12 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de diferentes valores de pH (indicados na figura), utilizando eletrodos de DDB 100 ppm (a), DDB 500 ppm (b), DDB 2500 ppm (c) e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (d),  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ .

Nesse valor de pH, a geração de radicais hidroxila pode ocorrer também a partir do íon hidróxido:



O fármaco utilizado encontra-se em forma de sal cloridrato de ciprofloxacino. Assim, a solução resultante de sua dissolução possui íons cloreto, os quais, mesmo em pequenas quantidades (4,6 mg L<sup>-1</sup> de cloro para 42,9 mg L<sup>-1</sup> de ciprofloxacina ou 1 átomo de Cl para cada 17 átomos de C), podem ser oxidados a

$\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ . A predominância de uma dessas espécies em detrimento às outras está relacionado ao pH da solução<sup>41</sup> e no caso da espécie  $\text{Cl}_2$ , da concentração dos íons  $\text{Cl}^-$ . Para  $\text{pH} > 7,5$ , o íon  $\text{ClO}^-$  é a espécie predominante. Para valores de  $\text{pH} < 7,5$ ,  $\text{HClO}$  passa a ser a espécie predominante até um pH menor, a partir do qual  $\text{Cl}_2$  passa a ser a espécie predominante, o que é função de  $[\text{Cl}^-]$ ; por exemplo, para  $[\text{Cl}^-] \approx 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}_2$  é a espécie predominante para  $\text{pH} < 3,0$ , para  $[\text{Cl}^-] \approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Cl}_2$  é a espécie predominante para  $\text{pH} < 2,0$ , e assim sucessivamente. Sendo assim, para  $\text{pH} = 10$ , a espécie predominante é  $\text{ClO}^-$  ( $E^0 = 0,89 \text{ V}^{41}$ ), que pode potencialmente atuar como agente oxidante no seio da solução, diferentemente dos  $\cdot\text{OH}$  que são instáveis (muito reativos) para poderem existir longe da superfície do eletrodo.

O pH da solução foi continuamente ajustado com quantidades microvolumétricas de solução de  $\text{NaOH}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no entanto, verificou-se que o pH tendia a cair ao longo das eletrólises, o que é resultado da formação de ácidos orgânicos a partir da oxidação do antibiótico.

Em seu estudo sobre a degradação da ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processos oxidativos avançados baseados em ozônio, Baptistucci<sup>81</sup> verificou que, para obter maiores e mais rápidas remoções de  $\text{COT}$  ( $[\text{ciprofloxacina}] = 5,0 - 25,8 \text{ mg L}^{-1}$ ), era necessário realizar a ozonização em meio neutro ou básico, sendo que a remoção do antibiótico atingiu valor correspondente ao limite de detecção em cerca de 1 minuto.

Silva<sup>82</sup> desenvolveu uma metodologia para a eletrodegradação da ciprofloxacina por agentes oxidantes gerados *in situ*, utilizando um ADE. Verificou que o pH é um dos fatores limitantes do processo de degradação, a qual é favorecida em valores de pH abaixo de 4; no entanto, foi utilizado  $\text{HCl}$  para realizar a correção do pH, o que pode ter gerado espécies oxidantes de cloro ativo, levando a interpretações errôneas.

Guo et al.<sup>71</sup> verificaram que o pH é um fator significativo na degradação fotoquímica da ciprofloxacina utilizando UV e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que obtiveram remoções 12, 1, 81, 73, e 66% de ciprofloxacina em soluções de pH 2,3, 4,0, 7,0, 9,2 e 11,0, respectivamente, quando empregado irradiação UV. Portanto, neste caso a velocidade de degradação da ciprofloxacina atingiu um máximo em pH 7,0 e, então, diminuiu com o aumento do pH. Segundo os autores, em  $\text{pH} = 7,0$  a ciprofloxacina

existe como molécula neutra ( $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$ ) e absorve fótons para formar um estado foto-excitado que, em seguida, é rapidamente degradado.

Babic et al.<sup>5</sup> estudaram a degradação fotocatalítica de várias fluoroquinolonas e relatam que os valores de pH afetam a cinética de degradação e a natureza dos produtos formados, sendo que, para a ciprofloxacina e a enrofloxacinina, a degradação apresentou maior velocidade em maiores valores de pH, ao passo que para a norfloxacinina a reação não foi dependente do pH.

### 3.4.2 Efeito da vazão

Outra importante variável do processo utilizado é a vazão. Assim, para avaliar o seu efeito, foram eletrolisadas soluções de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de pH 10, utilizando  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $\theta = 25 \text{ °C}$  e três diferentes vazões.

Como se pode depreender da Figura 3.13, para os eletrodos de DDB obteve-se uma melhor eficiência do processo quando foi utilizada a menor vazão (2,5 L min<sup>-1</sup>); portanto, fixou-se essa vazão para as investigações subsequentes. Provavelmente isso ocorreu porque, mesmo na menor vazão estudada, a quantidade de moléculas da ciprofloxacina que chegam próximas à superfície do eletrodo (região onde se encontram as espécies com alto poder oxidante) já é suficientemente grande comparativamente à quantidade de radicais hidroxila disponíveis para reagir e, além disso, possivelmente, em maiores vazões, reações paralelas que consomem essas espécies oxidantes são intensificadas em virtude do regime mais turbulento; esse resultado anômalo também foi encontrado por Brocenschi<sup>83</sup> em seu estudo sobre a degradação eletroquímica de estrona natural, utilizando eletrodo de DDB. Além disso, quando empregada uma menor vazão, maior é o tempo de residência da solução no reator eletroquímico e no reservatório, onde estão as espécies  $\cdot\text{OH}$  e os oxidantes inorgânicos, respectivamente.

Para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, o aumento da vazão da solução pelo sistema levou a um aumento da taxa de remoção da ciprofloxacina, pois é maior o transporte de massa do composto orgânico até a superfície do anodo, onde estão localizados os oxidantes  $\cdot\text{OH}_{\text{ads}}$ , menos reativos para esse eletrodo. Portanto, para os estudos subsequentes utilizando o anodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foi utilizado a vazão de 6,5 L min<sup>-1</sup>.

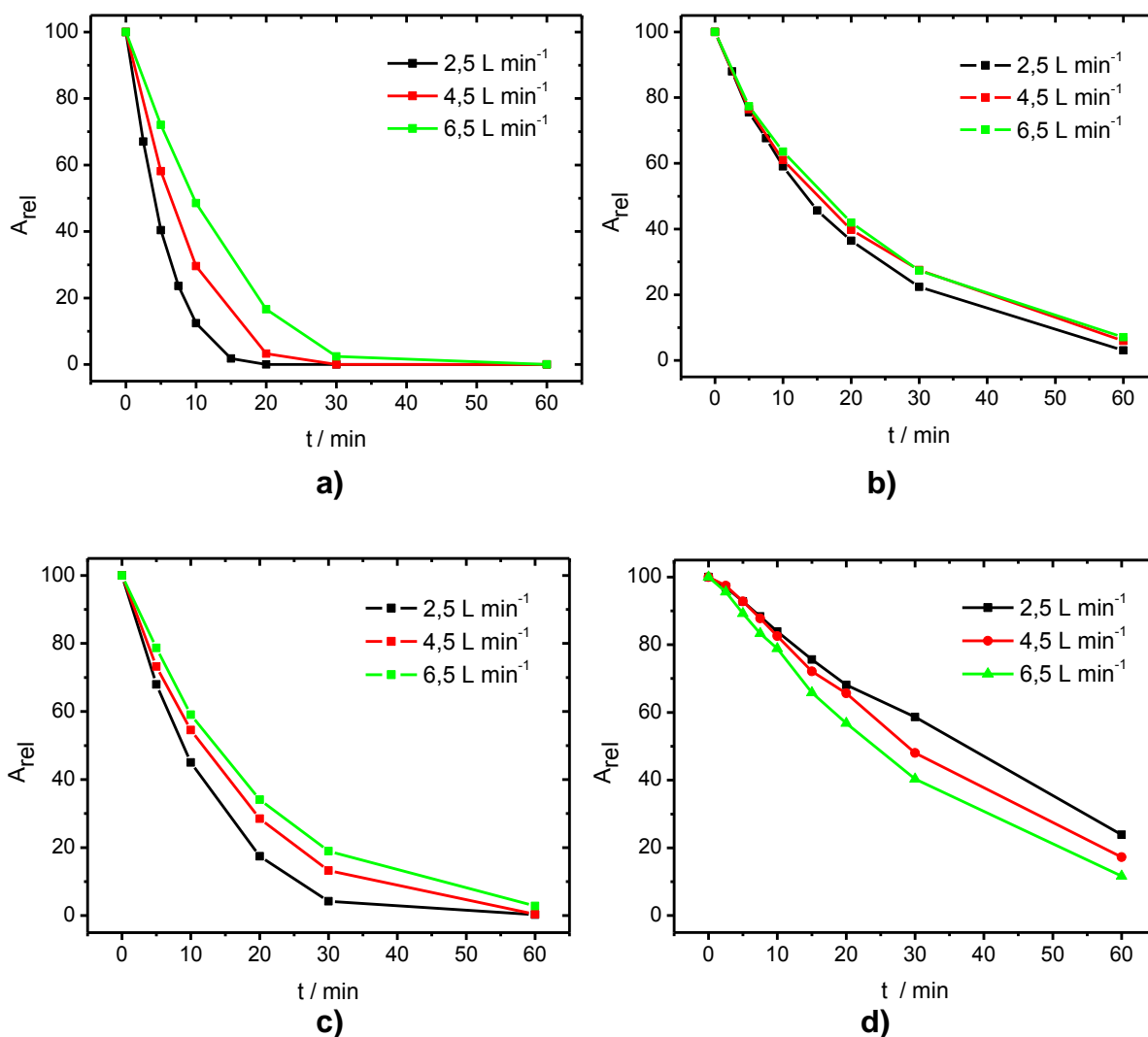


FIGURA 3.13 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , de  $\text{pH} = 10$  ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em três vazões distintas (indicadas nas figuras), utilizando eletrodos de: a) DDB 100 ppm; b) DDB 500 ppm; c) DDB 2500 ppm; d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Efeito da temperatura

Na Figura 3.14 é possível observar os resultados obtidos para a taxa de oxidação da ciprofloxacina quando a temperatura foi variada, usando os três eletrodos de DDB com distintas dopagens de boro e o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Como se pode depreender dos dados apresentados, a temperatura não teve uma clara influência na degradação eletrooxidativa do antibiótico. Somente quando foi utilizado o eletrodo de DDB 2500 ppm, ocorreu variação significativa da taxa de

degradação da ciprofloxacina com a temperatura, sendo que aquela aumentou à medida que esta foi diminuída. Este resultado foi inesperado, pois, como demonstrado por Cañizares et al.<sup>78</sup>, a diminuição da temperatura resulta em uma diminuição no coeficiente de transporte de massa e, conseqüentemente, na velocidade de reação entre as espécies oxidantes e o composto orgânico. Em estudo sobre a degradação eletroquímica do bisfenol A, utilizando anodo de DDB, Pereira et al.<sup>84</sup> também verificaram menor taxa de oxidação em temperaturas mais baixas.

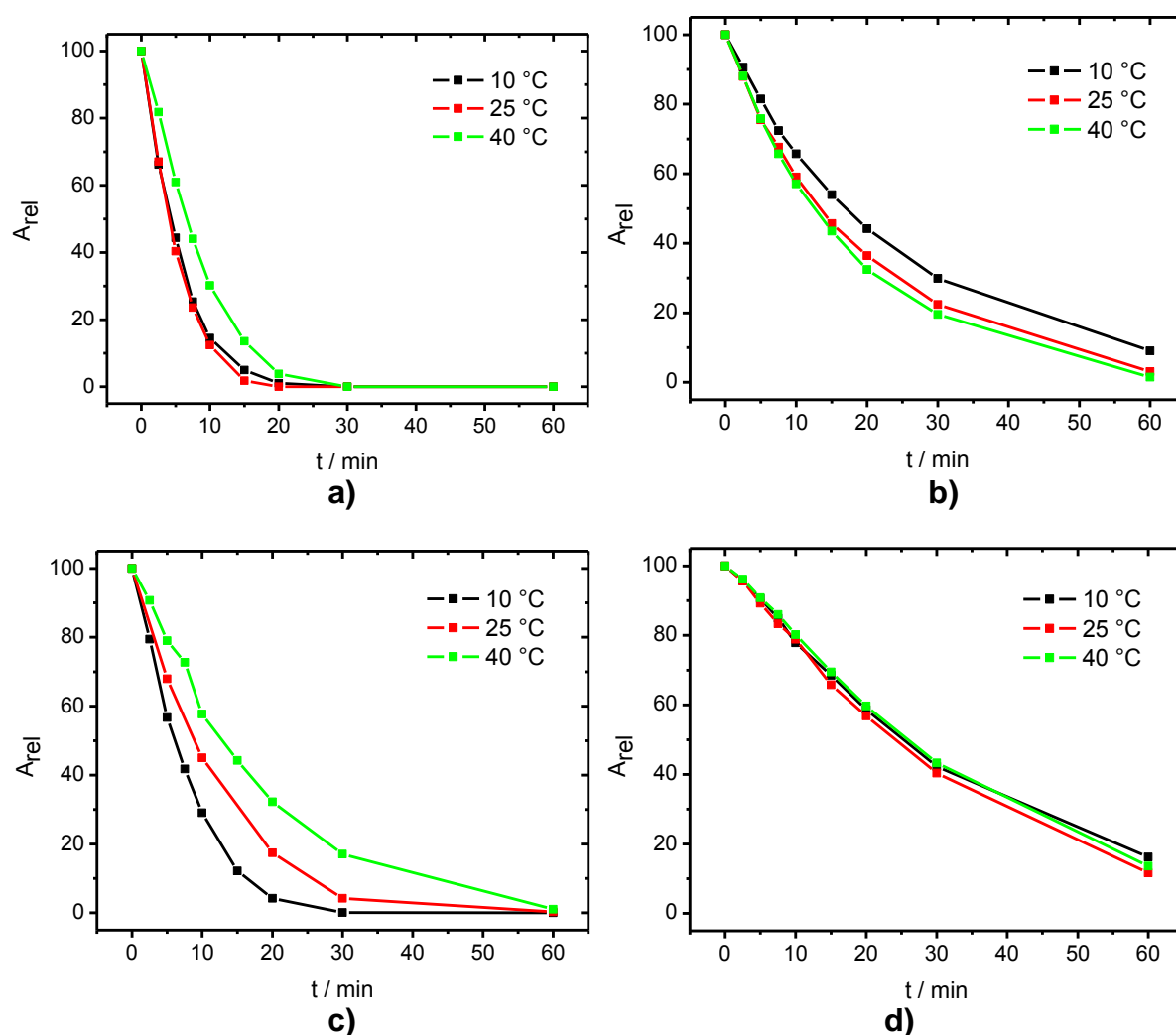


FIGURA 3.14 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH = 10 ( $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ), em três temperaturas distintas (indicadas nas figuras), utilizando eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm e c) DDB 2500 ppm, com  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, com  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ .

Considerando esses resultados inconclusivos sobre o efeito da temperatura, esta foi fixada em 25 °C para o conjunto de condições seguintes, pois se aproxima da temperatura ambiente, uma condição mais branda, não sendo necessários gastos energéticos significativos para resfriar ou aquecer a solução.

#### 3.4.4 Efeito da densidade de corrente

Em seguida avaliou-se a influência de diferentes densidades de corrente sobre a velocidade de remoção da ciprofloxacina. Para isso, eletrolisou-se uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH 10 ( $\theta = 25$  °C), utilizando as melhores condições de fluxo encontradas anteriormente para cada eletrodo:  $q_v = 2,5$  L min<sup>-1</sup>, para os eletrodos de DDB, e  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup> para o Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Como se pode concluir de uma análise da Figura 3.15, o consumo de ciprofloxacina ocorre de maneira muito mais rápida quando o processo é operado com a maior densidade de corrente estudada, pois o aumento de  $j$  propicia a eletrogeração de maior quantidade de espécie oxidante  $\cdot\text{OH}$ . Portanto, através da escolha adequada do valor de  $j$ , pode-se economizar tempo no tratamento desse tipo de poluente, entretanto com um maior custo agregado e menor eficiência. Operando-se acima da densidade de corrente limite ( $j_{lim}$ ), a velocidade da reação de oxidação eletroquímica da ciprofloxacina é diretamente proporcional à concentração local da espécie ciprofloxacina (equivalente a reações de primeira ordem), correspondendo à capacidade máxima de reação para as condições hidrodinâmicas utilizadas. Neste caso, a reação eletroquímica, que se caracteriza pela transferência de carga, ocorre prontamente, nas proximidades do eletrodo (exemplificada para um eletrodo de DDB, na Figura 3.16), pois o transporte de massa à superfície é a etapa determinante da velocidade da reação.

No entanto, há uma grande diferença na velocidade de reação quando comparada aos resultados obtidos para a densidade de corrente intermediária (que também é superior a  $j_{lim}$ ), o que pode ser um indício da existência de outros fatores preponderantes, como outros agentes oxidantes, gerados em maior quantidade em maiores densidades de corrente.

Outro fato interessante a se destacar é a tendência linear das curvas de decaimento obtidas para as condições 10 e 11, com menores densidades de correntes (os dois menores valores de  $j$  em cada caso, na Figura 3.15), indicando

que, possivelmente, nessas condições a reação seja de ordem zero, em que a velocidade é constante e não depende da concentração do reagente.

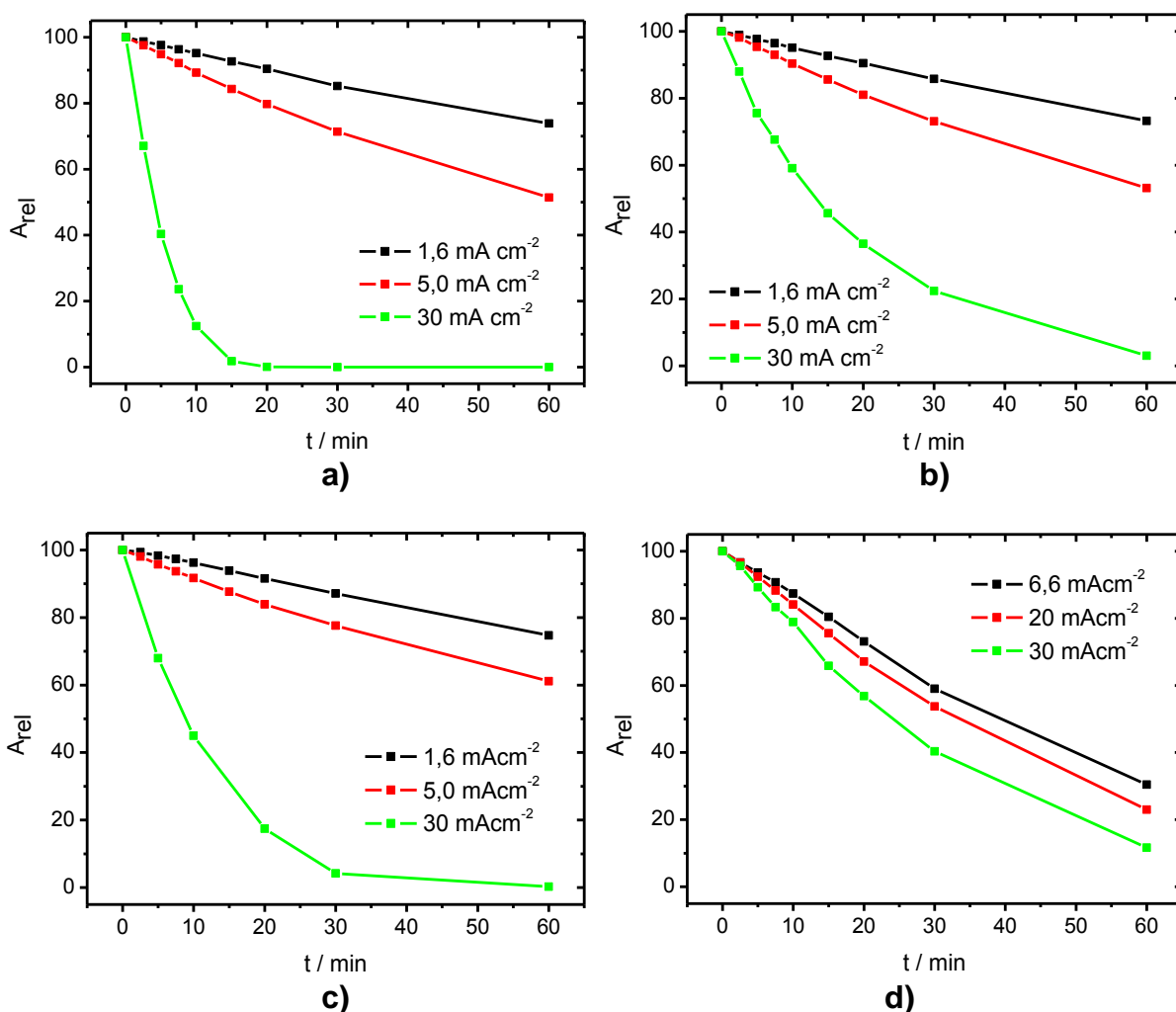


FIGURA 3.15 – Decaimento da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{pH} = 10$  ( $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), em três densidades de corrente distintas (indicadas nas figuras), utilizando eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm e c) DDB 2500 ppm, com  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$ , e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, com  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ .



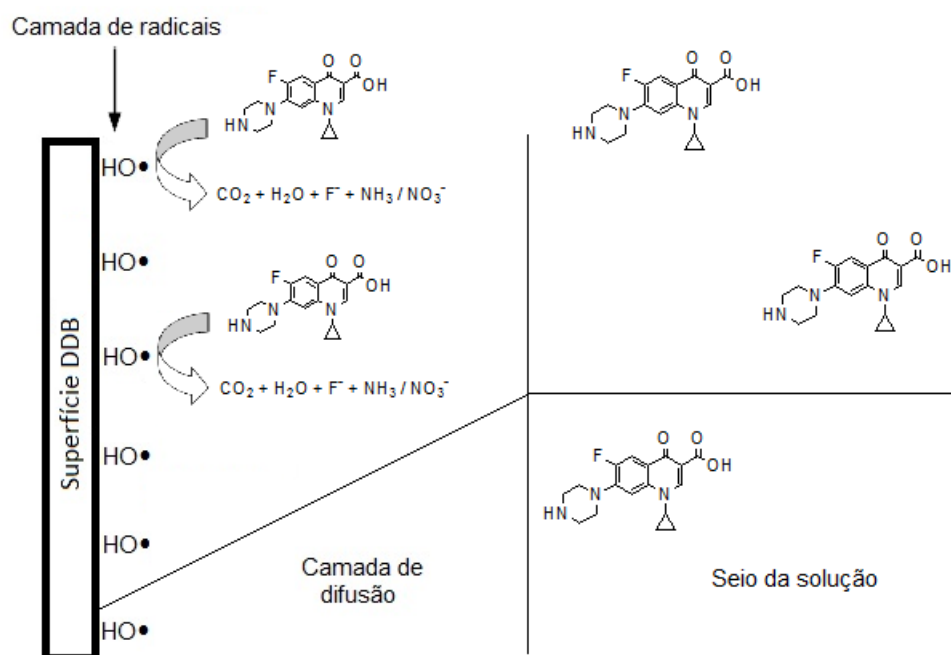


FIGURA 3.16 – Processo de oxidação eletroquímica em um anodo de DDB. Adaptada de Vatistas et al.<sup>85</sup>.

### 3.4.5 Estudo cinético da degradação eletroquímica da ciprofloxacina

A partir dos resultados experimentais de variação da concentração da ciprofloxacina em função do tempo, é possível deduzir a lei de velocidade empírica para a eletrooxidação desse fármaco. Basta testar se a reação seguiu uma cinética de ordem zero, de primeira ou segunda ordem, lançando em gráfico  $A$ ,  $\ln(A/A_0)$  ou  $1/A$  em função do tempo, respectivamente; aquele gráfico que apresentar melhor linearidade entre os resultados, indica a ordem empírica da reação. Isso foi feito e obteve-se que esta é de primeira ordem; estes gráficos estão apresentados na Figura 3.17. Portanto, a reação de eletrooxidação da ciprofloxacina obedece a uma lei de velocidade de primeira ordem, ou seja, a velocidade depende somente da concentração da ciprofloxacina, o que indica que uma quantidade em excesso dos radicais hidroxila é constantemente eletrogerada na superfície do eletrodo.

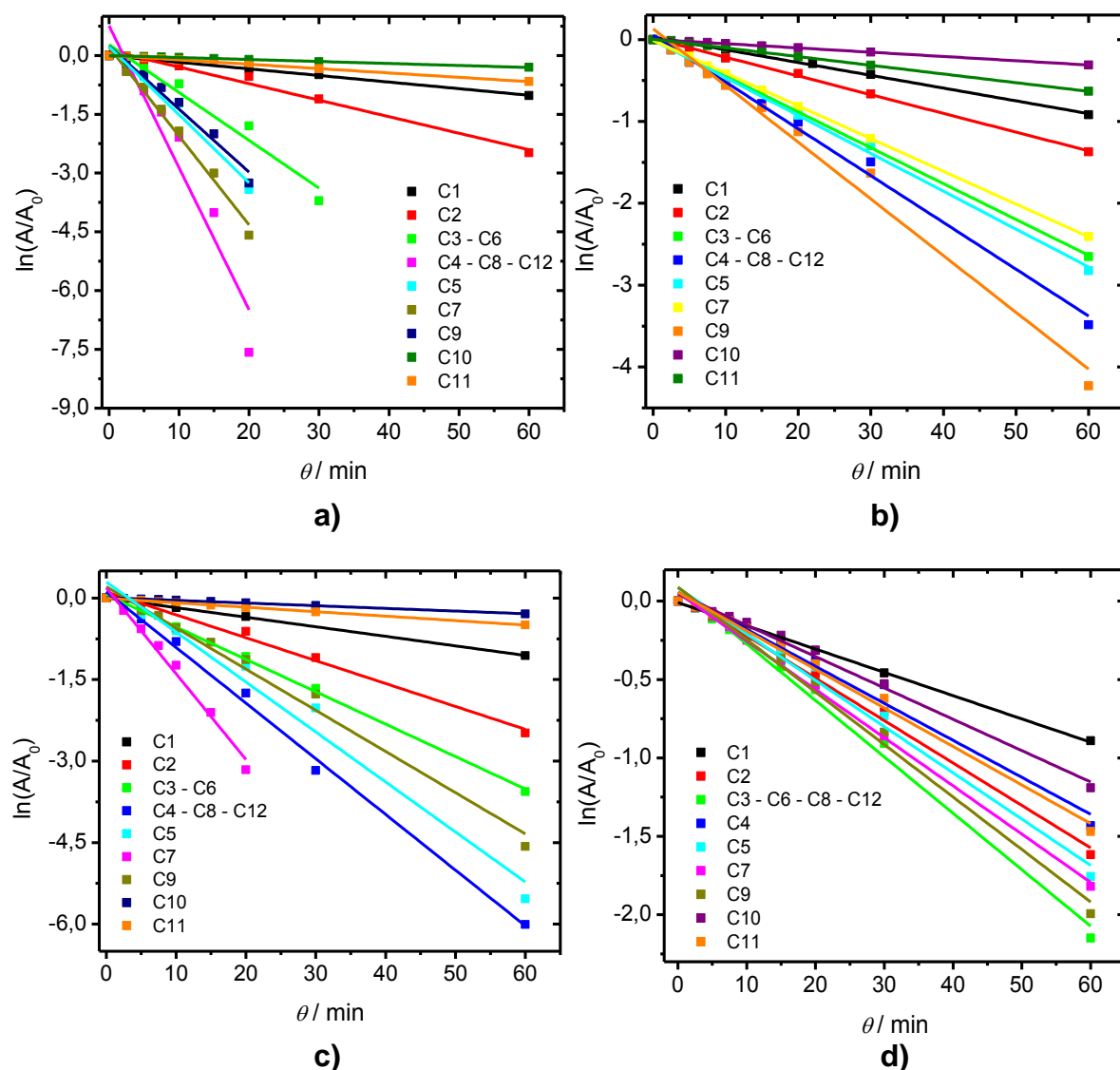


FIGURA 3.17 – Gráficos de  $\ln(A/A_0)$  em função do tempo de eletrólise para as diferentes condições realizadas (identificadas na figura – vide Tabela 2.1), utilizando eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm, c) DDB 2500 ppm e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Para a reação [ciprofloxacina]  $\rightarrow$  produtos, a equação da lei da velocidade é:

$$v = \frac{-dn_{\text{ciprofloxacina}}}{dt} = k[A] \tag{35}$$

Portanto, integrando-se a EQUAÇÃO 35, é possível relacionar a concentração da ciprofloxacina no início do experimento,  $[A]_0$ , à sua concentração a qualquer outro momento  $t$ ,  $[A]_t$ :

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_{ap}t \quad (36)$$

onde  $k_{ap}$  é a constante de velocidade aparente da reação. Ou seja, por meio dos coeficientes angulares das retas mostradas na Figura 3.17 é possível determinar o valor desta constante de velocidade aparente da reação de oxidação eletroquímica; seus valores estão apresentados na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Valores das constantes de velocidade aparente ( $k_{ap}$ ) obtidos para as condições experimentais realizados e o correspondente  $R^2$  da determinação.

Condição*	$k_{ap} / (10^{-3} \text{ min}^{-1}) - R^2$			
	DDB 100	DDB 500	DDB 2500	Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub>
1	16,9 – 0,9986	15,6 – 0,9962	17,6 – 0,9996	14,9 – 0,9987
2	42,2 – 0,9837	22,9 – 0,9987	42,2 – 0,9888	27,1 – 0,9947
3	122 – 0,9458	43,8 – 0,9994	59,6 – 0,9981	36,0 – 0,9907
4	363 – 0,9105	57,2 – 0,9934	102 – 0,9948	23,6 – 0,9822
5	174 – 0,9609	46,3 – 0,9966	92,0 – 0,9712	29,5 – 0,9877
6	122 – 0,9458	43,8 – 0,9994	59,6 – 0,9981	36,0 – 0,9907
7	227 – 0,9851	40,0 – 0,9998	158 – 0,9813	30,8 – 0,9974
8	363 – 0,9105	57,2 – 0,9934	102 – 0,9948	36,0 – 0,9907
9	161 – 0,9662	69,3 – 0,9840	75,8 – 0,9827	33,5 – 0,9895
10	5,1 – 0,9989	5,21 – 0,9998	4,94 – 0,9980	20,0 – 0,9914
11	11,1 – 0,9998	10,6 – 0,9998	8,21 – 0,9991	24,6 – 0,9913
12	363 – 0,9105	57,2 – 0,9934	102 – 0,9948	36,0 – 0,9907

\* vide Tabela 2.1.

Como esperado, os valores das constantes de velocidade determinadas estão em concordância com as tendências obtidas com as curvas de decaimento. Para as três primeiras condições (valores crescentes de pH), os maiores valores de  $k_{ap}$  são obtidos para pH 10, sendo que o aumento mais acentuado de  $k_{ap}$  ocorreu para o eletrodo de DDB 100 ppm. Para o caso das condições de 4 a 6 (valores crescentes de  $q_v$ ), verifica-se maiores valores de  $k_{ap}$  para a menor vazão ( $2,5 \text{ L min}^{-1}$ ), para os eletrodos de DDB; já para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, como já comentado anteriormente, uma tendência diferente foi observada, obtendo-se o maior valor de  $k_{ap}$  para  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$ . Quando foi avaliado o efeito da temperatura (crescente nas condições 7 a 9), não se obteve uma clara influência dessa variável, pois observou-se que, para os eletrodos de DDB 100 ppm, 500 ppm e 2500 ppm, o maior valor de  $k_{ap}$  foi obtido a 25 °C; 40 °C e 10 °C, respectivamente, e para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, a 25 °C. No último conjunto de condições experimentais, compreendidos por 10 a 12 (valores crescentes de densidade de corrente), observa-se que para todos os eletrodos estudados, o valor de  $k_{ap}$  aumenta à medida que a densidade de corrente aumenta.

Utilizando a EQUAÇÃO 37, deduzida a partir da EQUAÇÃO 36, e os valores de  $k_{ap}$ , é possível estimar o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), ou seja, o tempo necessário para que a concentração da ciprofloxacina seja reduzida à metade do seu valor inicial. Os valores de  $t_{1/2}$  assim estimados e os encontrados experimentalmente estão apresentados na Tabela 3.4.

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_{ap}} \quad (37)$$

Comparando-se os tempos de meia-vida estimados através dos valores das constantes de velocidades aparente com aqueles observados experimentalmente, verifica-se boa concordância entre eles, no entanto, em geral,  $t_{1/2}$  experimental  $>$   $t_{1/2}$  calculado, salvo algumas exceções. Além disso, para as condições experimentais 10 e 11 com os eletrodos de DDB, os valores da concentração da ciprofloxacina não caíram à metade do inicial (não se alcançou o valor de  $t_{1/2}$  experimental), isto é, a duração do experimento teria que ter sido mais longa.

TABELA 3.4 – Valores do tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) para a ciprofloxacina obtidos experimentalmente ou estimados a partir dos valores de  $k_{ap}$  – vide texto.

Condição*	$t_{1/2}$ experimental / min – $t_{1/2}$ estimado / min			
	DDB 100	DDB 500	DDB 2500	Ti-Pt/ $\beta$ -PbO <sub>2</sub>
1	42,9 – 41,0	47,9 – 44,4	42,8 – 39,4	47,8 – 46,5
2	22,9 – 16,4	31,6 – 30,3	22,2 – 16,4	29,4 – 25,6
3	9,47 – 5,68	16,0 – 15,8	13,6 – 11,6	24,0 – 19,3
4	3,97 – 1,91	13,5 – 12,1	8,75 – 6,79	37,4 – 29,4
5	6,42 – 3,98	15,0 – 15,0	11,70 – 7,53	28,8 – 23,5
6	9,47 – 5,68	16,0 – 15,8	13,6 – 11,6	24,0 – 19,3
7	4,33 – 3,05	17,0 – 17,3	6,10 – 4,39	25,3 – 22,5
8	3,97 – 1,91	13,5 – 12,1	8,75 – 6,79	24,0 – 19,3
9	6,55 – 4,30	12,6 – 10,0	12,7 – 9,14	25,6 – 20,7
10	** – 136	** – 133	** – 140	39,3 – 34,7
11	** – 62,4	** – 65,4	** – 84,4	33,5 – 28,2
12	3,97 – 1,91	13,5 – 12,1	8,75 – 6,79	24,0 – 19,3

\* vide Tabela 2.1; \*\* não obtido experimentalmente.

### 3.4.6 Condição mais eficiente para a eletrodegradação da ciprofloxacina

Realizados os estudos dos fatores que influenciam a degradação eletroquímica da ciprofloxacina e a maneira com que o fazem, foi possível identificar a condição em que se obteve a melhor taxa de remoção do antibiótico, para cada um dos eletrodos, a qual é identificada como condição 12 (vide Tabela 2.1) e, para efeito comparativo, as curvas de decaimento para essa condição estão apresentadas na Figura 3.18.

Analisando-se estes resultados, verifica-se, através do decaimento mais acentuado da curva, que o eletrodo de DDB 100 ppm apresentou-se muito mais eficiente para a remoção da ciprofloxacina, seguido dos eletrodos de DDB 2500, DDB 500 e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, consecutivamente. Os perfis de degradação mostram que para a remoção de 85% da concentração da ciprofloxacina foram necessários: 9,5 min para o eletrodo de DDB 100 ppm, 21,5 min para DDB 2500

ppm, 41,5 min para DDB 500 ppm e 56,5 min para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, nas condições otimizadas de cada eletrodo. Certamente, a diferença no poder de degradação da ciprofloxacina observada entre os eletrodos de DDB e Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> está relacionada aos sobrepotenciais da RDO e à interação existente entre os radicais hidroxila eletrogerados e a superfície do anodo (refletida pela entalpia de adsorção, como discutido na seção 1.2.1.2); evidentemente, a menor entalpia associada à adsorção dos radicais  $\cdot$ OH na superfície dos eletrodos de DDB faz com que eles estejam mais disponíveis para reagir com os compostos orgânicos e, conseqüentemente, sejam mais reativos do que para o caso do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, ainda assim, a menor área geométrica do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, comparada a dos eletrodos de DDB, colaborou para a menor eficiência daquele anodo.

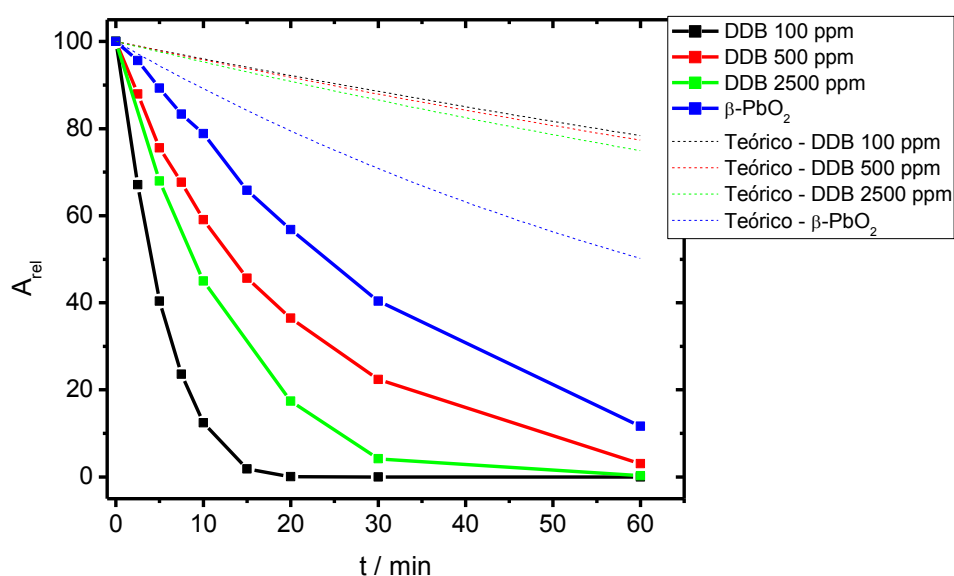


FIGURA 3.18 – Decaimentos teóricos e experimentais da área cromatográfica relativa em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH = 10 ( $\theta = 25$  °C), para a condição otimizada, identificada como condição 12 (vide Tabela 2.1), no qual utilizou-se  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup> e  $q_v = 2,5$  L min<sup>-1</sup>, para os eletrodos de DDB, ou  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup>, para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Para o caso dos eletrodos de DDB, aparentemente essa diferença do poder de oxidação não está relacionado com os teores de dopagem. Segundo Martin et al.<sup>45</sup>, o aumento nos teores de dopagem deveria resultar em uma significativa redução na resistividade do filme, diminuição na janela de potencial de

estabilidade da água e também na cristalinidade do diamante. As propriedades eletroquímicas de eletrodos de DDB são bastante sensíveis a diferentes fatores, sendo que, além do teor de dopagem, a morfologia, por exemplo, pode também influenciar seus comportamentos.

Como qualquer outro sólido cristalino, a estrutura do diamante apresenta defeitos cristalinos, que muitas vezes se caracterizam por carbonos de hibridização  $sp^2$ . De acordo com Mahé et al.<sup>86</sup>, a presença de carbonos  $sp^2$  torna as reações redox mais reversíveis, sugerindo que tal carbono forma sítios ativos na superfície do diamante. Existem alguns métodos para introdução de carbono  $sp^2$  à estrutura do diamante, como a grafitação do diamante, por exemplo. No entanto, a quantidade desse carbono não-diamante é geralmente relacionada à espessura do filme e ao tamanho dos cristais de diamante. Inicialmente, no processo de síntese do filme, ocorre a formação de pequenos aglomerados do material, chamados de núcleos, espalhados aleatoriamente na superfície do substrato. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros, ocorre a coalescência, que resulta em partículas de tamanhos maiores, como comprovado através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que indicam o aumento dos cristais de diamante com o aumento da espessura do filme<sup>87</sup>. Além disso, análises por espectroscopia Raman indicam que é menor a quantidade de carbono  $sp^2$  em filmes mais espessos<sup>87</sup>. Eletroquimicamente, esses eletrodos de DDB foram diferenciados através da voltametria cíclica, em que se observa uma redução no potencial para a reação de desprendimento de cloro (oxidação de íons cloreto), quanto menor for a espessura do filme<sup>87</sup>. Claramente, a presença carbono  $sp^2$  fornece sítios de adsorção adicionais à superfície do diamante, já que reações de desprendimento de gás envolvem transferências eletrônicas em esferas internas. De acordo com as especificações fornecidas pela empresa NeoCoat, os três eletrodos de DDB apresentam filmes de aproximadamente a mesma espessura (2,9  $\mu\text{m}$ ), no entanto diferenciam-se em relação à razão carbono  $sp^3/sp^2$ , como já foi descrito na seção 3.3.1. Sendo assim, possivelmente a maior quantidade de carbono  $sp^2$  nos eletrodos de DDB 100 e DDB 2500, respectivamente, tenha favorecido a oxidação eletroquímica da ciprofloxacina.

Na Figura 3.18 também estão apresentadas as curvas teóricas de decaimento da concentração da ciprofloxacina, para cada um dos eletrodos, obtidas a partir da EQUACÃO 38 (extrapolação da EQUACÃO 28). Verifica-se uma grande

diferença entre as curvas teóricas e experimentais de decaimento; isto ocorre porque o modelo prevê que a eletrooxidação do composto orgânico ocorra apenas pela reação com os radicais  $\cdot\text{OH}$  e que nenhum outro fator influencie o processo. No entanto, como já discutido, o pH, a vazão e a densidade de corrente aplicada apresentaram grandes efeitos sobre a reação, além de outros possíveis oxidantes (mais explorados na seção 4.4.9). Além disso, nessa aproximação teórica não há como levar em consideração as diferentes características de cada eletrodo, como, por exemplo, as diferentes dopagens, razões de carbono  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  e espessura dos filmes de DDB. Para o caso do eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , as curvas teórica e experimental estão mais próximas, pois para esse eletrodo a diferença entre a densidade de corrente limite e a densidade de corrente aplicada foi menor.

$$\text{Área}(t) = (\text{Área})_0 \exp\left(-\frac{Ak_m t}{V_R}\right) \quad (38)$$

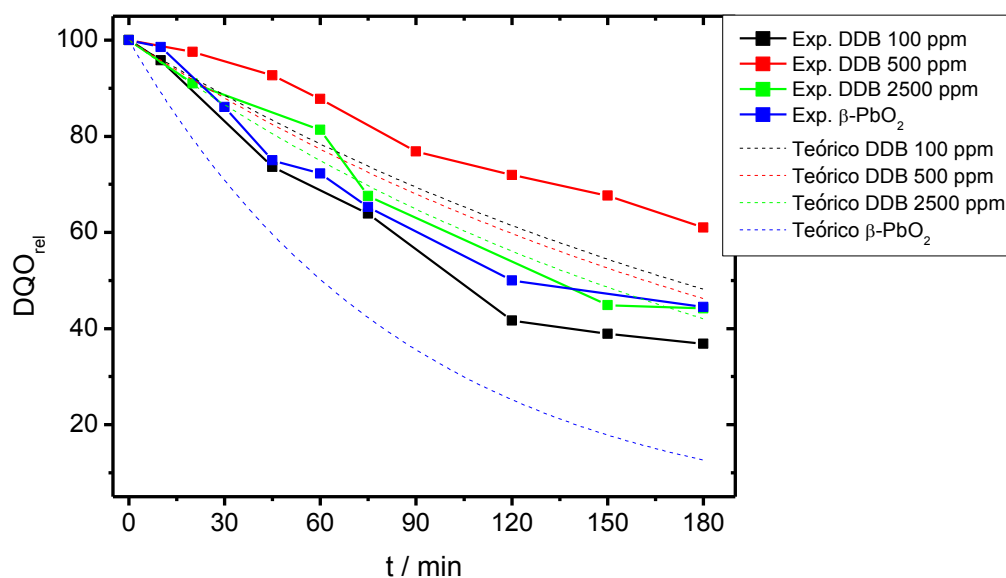
### 3.4.7 Análise da demanda química de oxigênio (DQO) e do teor de carbono orgânico total (COT)

Utilizando as condições de eletrólise mais eficientes para cada eletrodo, abordadas no item anterior, realizou-se um acompanhamento de eletrólises de uma solução de Cl-cipro 50  $\text{mg L}^{-1}$  por meio de análises de *DQO* e *COT*; no entanto, para a realização dessas medidas, a duração dos experimentos foi aumentada para 180 min, dado que a redução da carga orgânica da amostra (mineralização) ocorre mais lentamente do que a degradação inicial da molécula. As Figura 3.19 e Figura 3.20 mostram o decaimento da *DQO* relativa ( $DQO_{\text{rel}} = DQO_t / DQO_0$ ) e do *COT* relativo ( $COT_{\text{rel}} = COT_t / COT_0$ ), respectivamente, em função do tempo de eletrólise, bem como as curvas de decaimento teóricas, obtidas do modo exposto na seção 4.4.6.

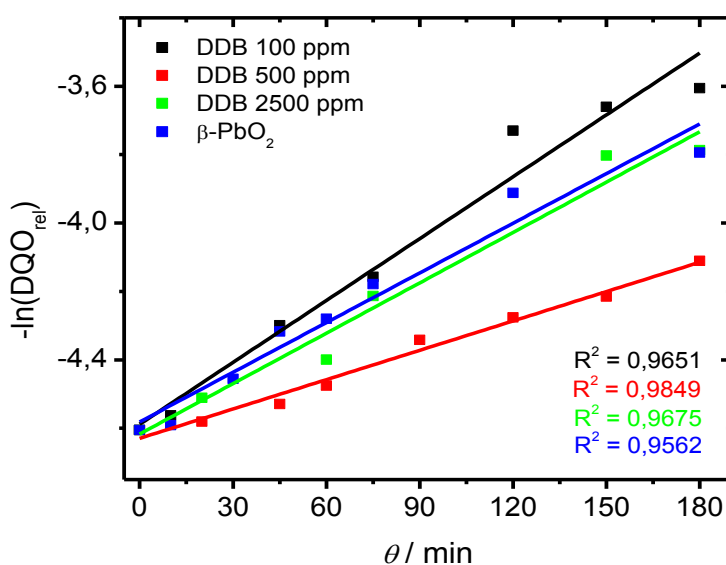
Analisando-se os gráficos de  $DQO_{\text{rel}}$  vs. tempo de eletrólise (Figura 3.19), conclui-se que o eletrodo de DDB 100 ppm novamente destacou-se como o mais eficiente, dado que, por exemplo, para a redução de 50% da *DQO* foram necessários 103 min, comparados a 120 min para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ , 130 min para o de DDB 2500 ppm, sendo que com o eletrodo de DDB 500 ppm não se atingiu tal grau de remoção, mesmo após 180 min. Através dessa análise, pôde-se constatar que o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  foi mais eficiente que o de DDB 500 ppm



para a remoção da carga orgânica da solução, inclusive, com resultados muito próximos aos conseguidos com o eletrodo de DDB 2500 ppm.

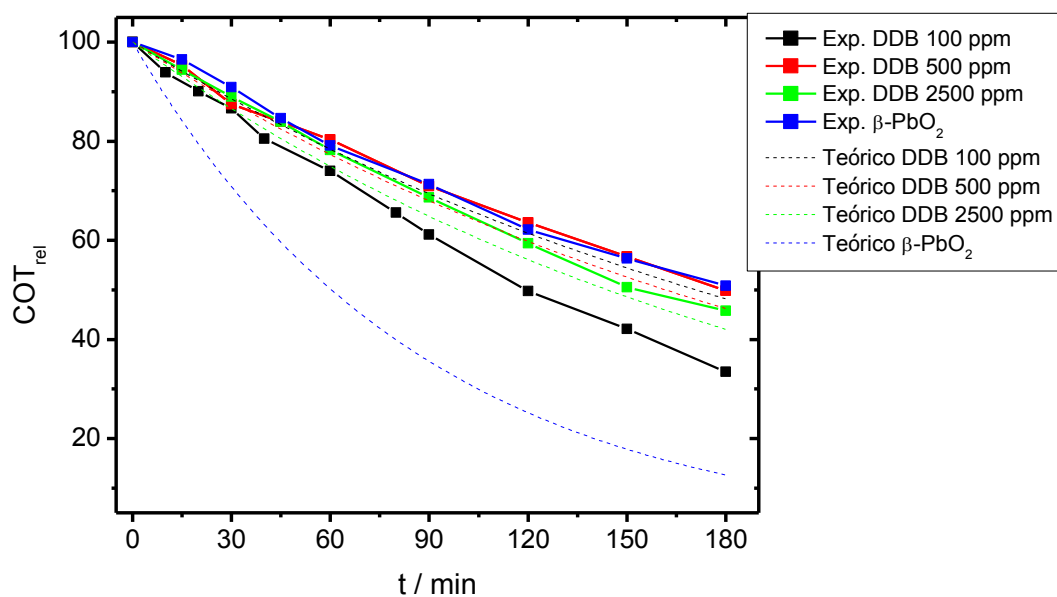


a)

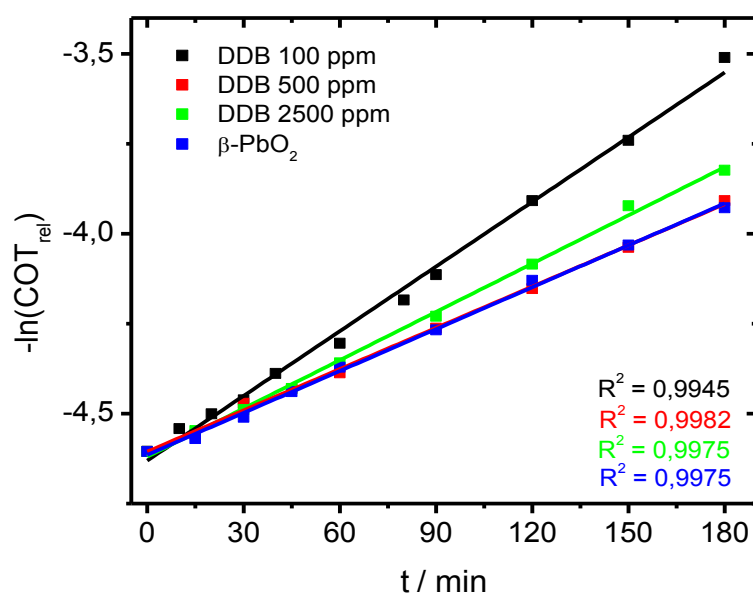


b)

FIGURA 3.19 – a) Decaimentos experimental e teórico da  $DQO_{rel}$  e b) variação de  $-\ln(DQO_{rel})$  experimental em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com os diferentes eletrodos (indicados na figura) para condições otimizadas, identificadas como condição 12 (vide Tabela 2.1), no qual utilizou-se  $\text{pH} = 10$ ,  $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$  para os eletrodos de DDB ou  $q_v = 6,5 \text{ L min}^{-1}$  para o de  $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ .



a)



b)

FIGURA 3.20 – a) Decaimentos experimental e teórico do  $COT$  relativo ( $COT_{rel}$ ) e b) variação de  $-\ln(COT_{rel})$  experimental em função do tempo de eletrólise de uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com os diferentes eletrodos (indicados na figura) para condições otimizadas, identificadas como condição 12 (vide Tabela 2.1), no qual utilizou-se pH = 10,  $\theta = 25$  °C,  $j = 30$  mA cm<sup>-2</sup> e  $q_v = 2,5$  L min<sup>-1</sup> para os eletrodos de DDB ou  $q_v = 6,5$  L min<sup>-1</sup> para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

De acordo com nota técnica de Aquino et al.<sup>88</sup>, a *DQO* é um parâmetro utilizado como indicador do conteúdo orgânico de uma solução ou efluente, a qual mede, indiretamente, a quantidade de agentes redutores e, por assim ser, amostras que contiverem espécies orgânicas ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio, em meio ácido, apresentarão *DQO*. A ressalva ao uso da *DQO* para análise da eficiência do tratamento é a possível presença de compostos ou espécies inorgânicos reduzidos, formados por heteroátomos N, S, O, P e halogênios, que podem contribuir para a *DQO*. Tendo isto em mente, cabe comentar que a presença de espécies inorgânicas pode ter contribuído para a dispersão dos resultados (evidenciada principalmente na Figura 3.19a) e para a diferença verificada entre as curvas de decaimento teóricas e experimentais, já que a solução eletrolisada contém cloro oriundo do cloridrato e átomos de flúor e nitrogênio advindos da molécula de ciprofloxacina.

O decaimento da  $DQO_{rel}$  indica a oxidação da matéria orgânica, mas a efetiva mineralização dos compostos orgânicos contidos na solução eletrolisada pode ser analisada através do decaimento de  $COT_{rel}$ . Analisando-se a Figura 3.20a, dada a complexidade da molécula de ciprofloxacina, pode-se concluir que os valores de  $COT_{rel}$  decaíram acentuadamente ao longo dos 180 min de eletrólise, para todos os eletrodos utilizados. Para o caso do eletrodo de DDB 100 ppm, foram necessários 119 min para a mineralização de 50% da carga orgânica, 152 min para o de DDB 2500 ppm, 178 min para o de DDB 500 ppm e 180 min para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. Estes resultados deixam claro, mais uma vez, o maior poder de oxidação do eletrodo de DDB 100 ppm, com o qual, após 180 min de experimento, obteve-se uma redução de cerca de 67% do teor de carbono orgânico total.

Vasconcelos et al.<sup>89</sup> examinaram a performance da oxidação foto-induzida, fotocatalise heterogênea, ozonização e peroxônio na degradação da ciprofloxacina em efluente hospitalar, os quais necessitaram 300, 60, 30 e 60 min, respectivamente, para a degradação completa do fármaco, o que demonstra o maior poder da ozonização na degradação inicial deste fármaco. No entanto, a maioria dos métodos promoveram uma pequena redução da *DQO*, mas quando utilizou-se peroxônio esta foi reduzida em até 70% .

Recentemente, Giri & Golder<sup>91</sup> estudaram a oxidação de Fenton da ciprofloxacina em solução aquosa. Segundo os autores, a condição otimizada para a

degradação desse fármaco foi: razão molar de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,125$ , pH 3,5,  $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $[\text{ciprofloxacina}]_0 = 15\text{ mg L}^{-1}$ ; nesta condição, obtiveram redução de 47,1% e 37,9 % de *DQO* e *COT*, respectivamente, após 15 min de eletrólise. Essas taxas de remoção não apresentaram notáveis mudanças até o final do experimento (45 min).

Calza et al.<sup>91</sup> investigaram a transformação fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$  dos agentes antimicrobianos ofloxacina e ciprofloxacina utilizando irradiação solar simulada. Após 30 min de experimento, obtiveram redução de aproximadamente 50% do *COT* inicial; no entanto, somente 1/3 do flúor e 1/6 do nitrogênio foram mineralizados e convertidos a íons fluoreto e amônio, respectivamente, sugerindo que o coração da molécula da fluoroquinolona foi preservado.

### 3.4.8 Variação do potencial de célula ao longo das eletrólises

As eletrólises foram efetuadas no modo galvanostático, sendo imposta uma corrente elétrica constante ao reator. Sendo assim, o potencial de cada eletrodo será alterado durante o período de operação, devido ao avanço das reações eletroquímicas. O potencial de um reator, de acordo com Borin<sup>92</sup>, é constituído de alguns componentes básicos:

$$E = E_{\text{rev}} + E_{\text{ohm}} + E_{\text{con}} + n_1 + n_2 \quad (39)$$

em que  $E$  é a tensão total do reator ou potencial de célula, soma do potencial reversível ( $E_{\text{rev}}$ ) das reações envolvidas, da queda ôhmica do eletrólito ( $E_{\text{ohm}}$ ), a qual pode ser definida como decorrente da soma da resistência do eletrólito, eletrodos e bolhas de gás em suas superfícies, da resistência de contato ( $E_{\text{con}}$ ) e dos sobrepotenciais nos eletrodos ( $n_1$  e  $n_2$ ).

O material utilizado como eletrodo, bem como a geometria do reator (distância entre os eletrodos, por exemplo) pode influenciar significativamente o potencial da célula, através do termo  $E_{\text{ohm}}$ , sendo que a otimização dessas variáveis é válida na tentativa de reduzir o valor de  $E$ , com conseqüente redução do custo energético do processo.

Na Figura 3.21 estão apresentados os potenciais de célula registrados ao longo das várias eletrólises realizadas (vide Tabela 2.1), os quais permanecem praticamente constantes. Observa-se, de um modo bem geral, que as eletrólises

utilizando o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentaram potenciais de célula menores que os obtidos nas mesmas condições de eletrólises com os eletrodos de DDB. Isso decorre principalmente da diferença entre os valores do potencial para a RDO sobre os dois tipos de material de anodo; além disso, os reatores com eletrodo de DDB e com o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> apresentam áreas geométricas, geometrias e contra-eletrodos diferentes (o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> tinha as duas faces eletroativas, ao passo que os de DDB tinham apenas uma). Por outro lado, os potenciais encontrados para os eletrodos de DDB são bastante similares, encontrando-se, para a maior parte dos experimentos, na faixa de 5,5 – 6,5 V, enquanto que para o de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> fica na de 4,0 – 5,0 V.

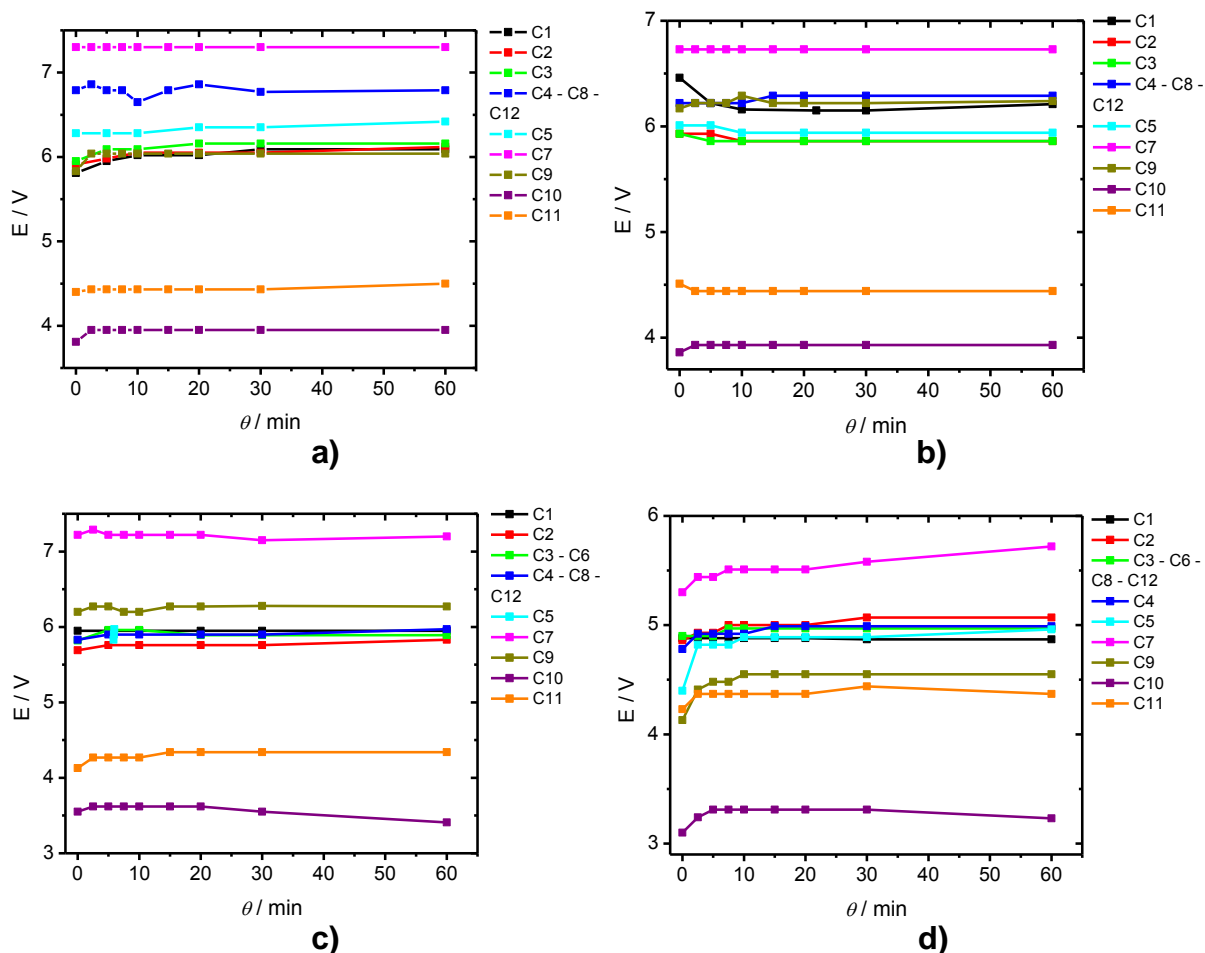


FIGURA 3.21 – Variação do potencial de célula em função do tempo de eletrólise para diferentes condições (indicadas nas figuras – vide Tabela 2.1) com os eletrodos de a) DDB 100 ppm, b) DDB 500 ppm, c) DDB 2500 ppm e d) Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

Para todos os eletrodos utilizados, nos experimentos em que se utilizou as menores densidades de corrente (condições 10 e 11 – vide Tabela 2.1), obteve-

se também os menores potenciais de célula, evidenciando um menor consumo energético. Por outro lado, o maior potencial de célula foi obtido para a eletrólise efetuada na maior densidade de corrente a 10 °C (condição 7 – vide Tabela 2.1), o que indica que nessa condição ocorre um maior gasto energético para que as reações ocorram, com significativa contribuição da temperatura (compare-se aos valores obtidos para as condições 8 e 9, quando a temperatura subiu para 25 e 40 °C, respectivamente, mantendo-se a densidade de corrente constante).

### 3.4.9 Testes de reação com oxidantes

A solução de Cl-cipro utilizada nos experimentos de degradação (50 mg L<sup>-1</sup>) possui concentração de  $13 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Para esses testes exploratórios, utilizou-se um volume de 100 mL de solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup>, a qual continha 13 x μmol de ciprofloxacina. No caso dos testes com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, empregou-se uma quantidade de matéria de ClO<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 vezes superior à de Cl-cipro, para garantir que a reação ocorresse em extensão facilmente perceptível, se fosse o caso. Já para do teste com o íon persulfato, utilizou-se a quantidade necessária de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> para perfazer uma concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pois a concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizada nas eletrólises, como eletrólito de suporte, é de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Na Figura 3.22 estão apresentados os cromatogramas obtidos para o monitoramento dos testes de reação química entre o Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> e os possíveis agentes oxidantes inorgânicos presentes no meio eletrolítico, durante as eletrólises: hipoclorito, peróxido de hidrogênio e persulfato. Na Figura 3.22a é possível observar que a presença de hipoclorito leva a uma rápida redução da intensidade de absorção referente à ciprofloxacina, a qual desaparece quase totalmente após 60 min. Isso é uma forte evidencia de que espécies de cloro ativo podem contribuir para a degradação eletrooxidativa do antibiótico; no entanto, cabe notar que, para o caso dos experimentos de degradação eletroquímica, a quantidade de cloro presente é pequena: no máximo 9,2% em massa de cloridrato de ciprofloxacino, ou seja, 4,6 mg L<sup>-1</sup> para uma solução de cloridrato de ciprofloxacino 50 mg L<sup>-1</sup>.

Quando a solução de ciprofloxacina foi mantida em contato com a espécie química de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não ocorreu redução da concentração do fármaco, como

se pode verificar na Figura 3.22b. Sendo assim, caso seja eletrogerado, o peróxido de hidrogênio não deve promover o consumo da ciprofloxacina.

Finalmente, no caso do íon persulfato, que, em princípio, pode ser extensivamente eletrogerado a partir do eletrólito de suporte, observa-se (vide Figura 3.22c) uma gradativa redução do pico de absorção da ciprofloxacina, com surgimento de outros. Isso sugere um possível efeito sinérgico desse íon no processo de eletrodegradação da ciprofloxacina; no entanto, comparando-se ao caso do hipoclorito, sua influência ocorre em menor extensão.

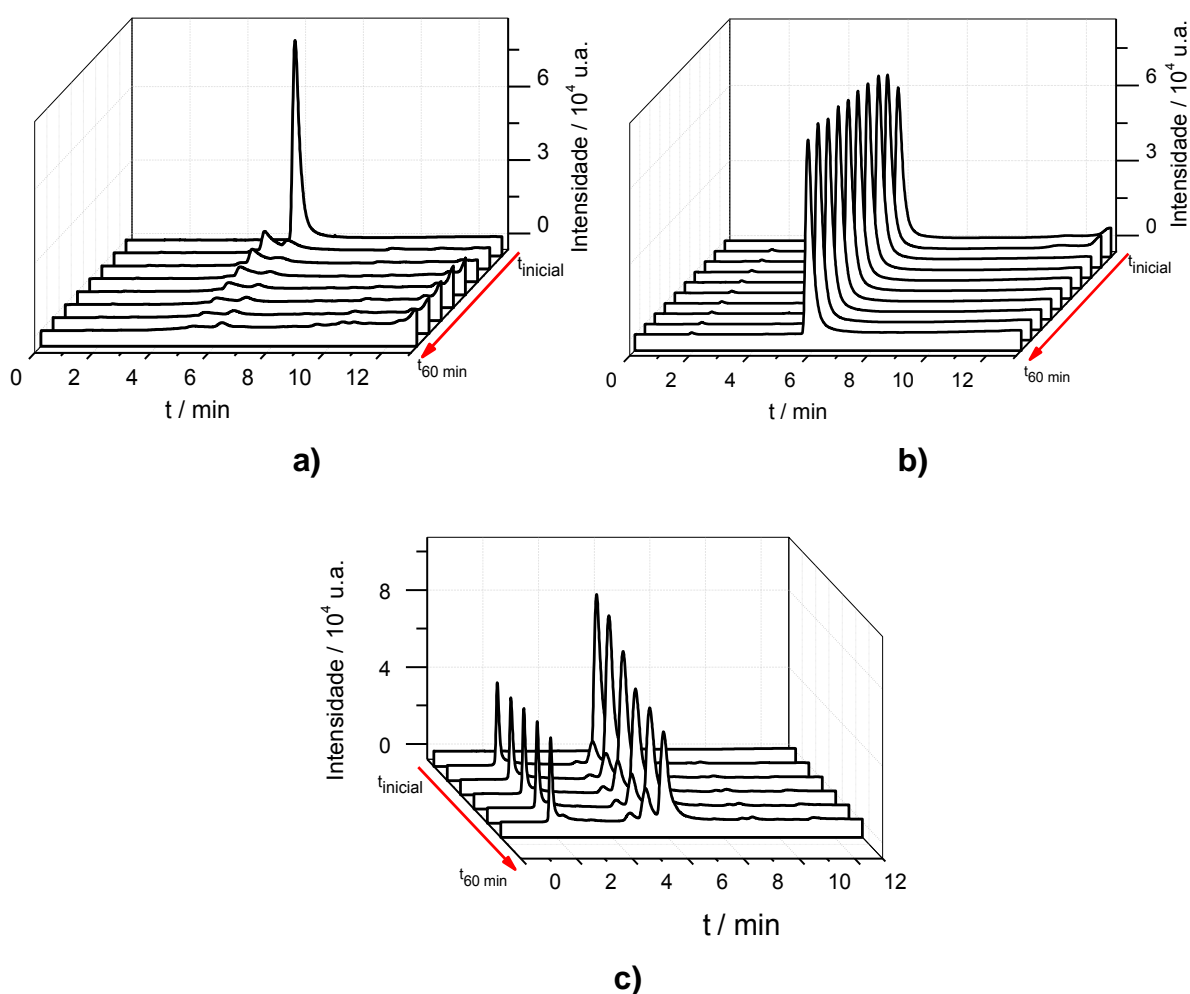


FIGURA 3.22 – Análise exploratória da ocorrência de reação entre o Cl-cipro 50 mg  $\text{L}^{-1}$  e **a)** Hipoclorito de sódio **b)** Peróxido de hidrogênio e **c)** Persulfato de sódio.

### 3.4.10 Estudo da identificação de alguns produtos formados e proposta de rota de eletrodegradação da ciprofloxacina

A presença de fármacos no meio ambiente tem ganhado bastante atenção da comunidade científica, haja vista a grande quantidade de trabalhos realizados visando o desenvolvimento de métodos de detecção e quantificação, análise de ecotoxicidade, bioacumulação e até mesmo degradação. Para a ciprofloxacina, no entanto, nenhum estudo sobre a degradação eletroquímica foi encontrado na literatura (na base *Web of Science*), o que foi uma das motivações para a execução deste projeto. Neste sentido, pela primeira vez, serão elucidados os intermediários formados na eletrólise da ciprofloxacina. Tal identificação foi realizada utilizando a técnica de CLAE/EM-EM (mesmas condições cromatográficas utilizadas anteriormente) e o eletrodo com maior poder de oxidação, o de DDB 100 ppm, na melhor configuração experimental obtida. Para isso, eletrolisou-se uma solução de Cl-cipro 50 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> de pH 10, a 25 °C, utilizando  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $q_v = 2,5 \text{ L min}^{-1}$  durante 180 min, sendo retiradas alíquotas da solução antes de iniciar a eletrólise,  $t_0$ , e após 1, 2 e 3 h de experimento.

Na Figura 3.23. estão apresentados os cromatogramas de UV obtidos para as amostras coletadas. Preliminarmente, depreende-se que, após uma hora de experimento, a banda referente à ciprofloxacina não é mais detectada, como mostra a figura. Verifica-se também o surgimento de duas bandas de absorção em tempos de retenção entre 9 e 11 min (associadas a intermediários reacionais com menor polaridade), as quais são reduzidas a uma banda de absorção depois de 2 h de eletrólise, sumindo completamente depois de 3 h.

A identificação dos intermediários de degradação foi realizada com o auxílio de um espectrômetro de massa (EM) com analisador do tipo triplo quadrupolo. Este analisador pode operar tanto em modo de *scan* (varredura de íons) quanto para monitorar apenas um íon de relação massa/carga ( $m/z$ ) específica. Neste último caso, é possível realizar alguns tipos de experimentos com o monitoramento de transições específicas. Para o presente estudo, o EM operou inicialmente em modo SIR (*Selected Ion Recording* – registro de íon selecionado), que consiste no monitoramento de uma determinada relação  $m/z$ . Monitorou-se uma série de íons, selecionados de acordo com a literatura a respeito de degradação da ciprofloxacina<sup>93-95</sup>. Em seguida, os íons que foram detectados no modo SIR foram



selecionados para uma varredura de íons produto (*product ion analysis* ou *daughter scan*), que consiste em analisar todos os íons fragmentos de um determinado íon precursor. Para aquisição dos cromatogramas, o EM foi operado em modo positivo de ionização (ciprofloxacina protonada –  $[M-H]^+$ ), sendo que os resultados obtidos são apresentados a seguir.

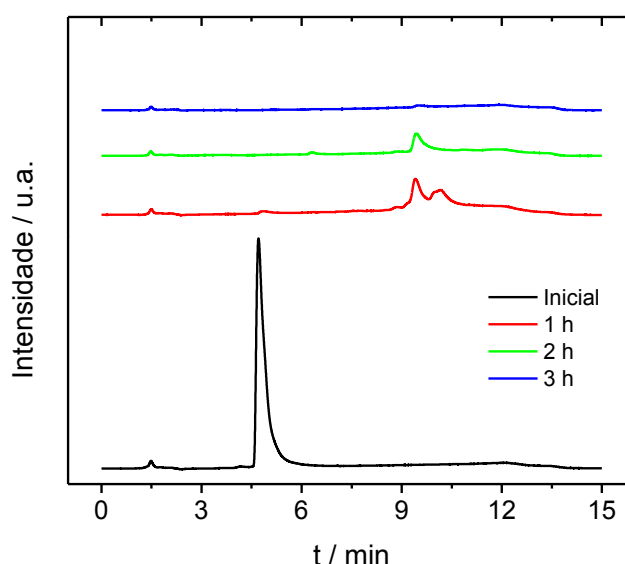


FIGURA 3.23 – Cromatogramas obtidos em  $\lambda = 270$  nm para alíquotas retiradas após diferentes tempos de eletrólise (indicados na figura) de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2.

Durante a eletrólise, os radicais  $\cdot OH$  presentes na superfície do anodo e outras espécies potencialmente oxidantes, presentes no seio da solução, podem reagir com os diferentes grupamentos químicos da molécula do fármaco, formando intermediários de degradação que possuem diferentes polaridades e relações massa/carga ( $m/z$ ). Cinco intermediários da degradação eletroquímica da ciprofloxacina foram identificados através dos experimentos de EM/EM:  $m/z$  263, 306, 334, 348 e 362. Na Figura 3.24 é apresentado o cromatograma referente ao experimento SIR realizado para o íon  $m/z$  263. Em seguida, este íon foi submetido a uma varredura de seus íons fragmentos, como mostra o espectro de massa da Figura 3.25. Analisando-se este espectro, nota-se a presença dos íons fragmentos  $m/z$  204 e 245, com maior intensidade, e outros menos intensos ( $m/z$  148, 169, 177 e 217).

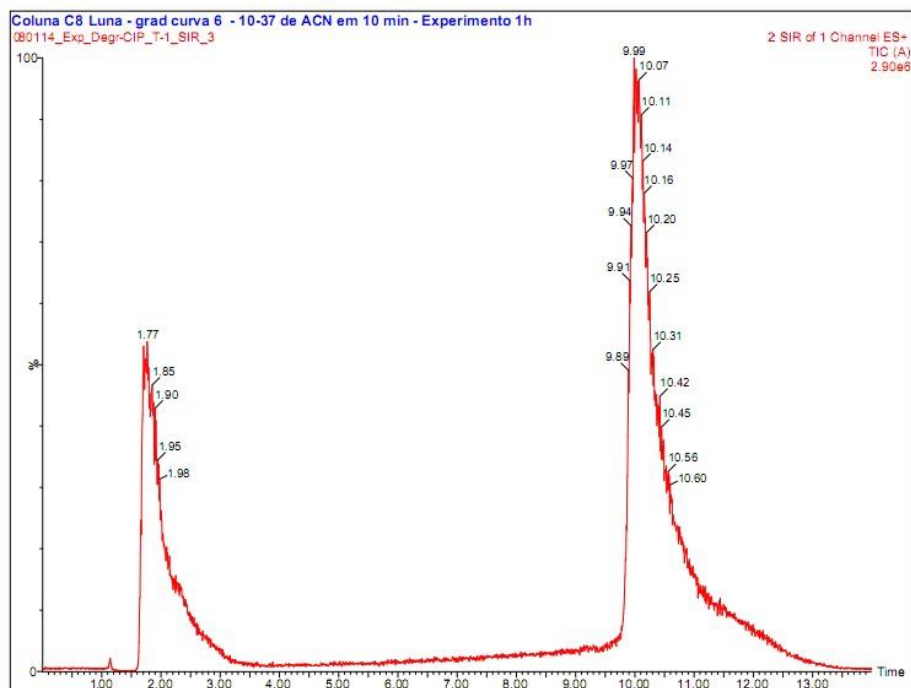


FIGURA 3.24 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  263 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2.

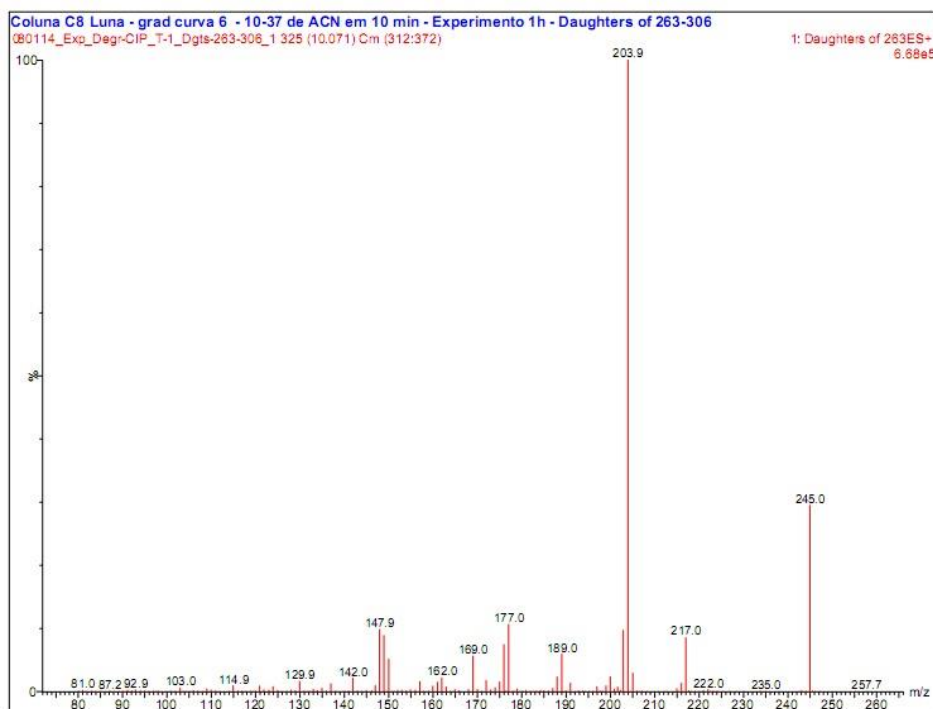


FIGURA 3.25 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  263 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

O íon  $m/z$  245 é formado a partir da perda de uma molécula de  $H_2O$  (do grupo carboxílico) e, na sequência, ocorre a perda do ciclopropano ( $C_3H_5$ ), ligado ao átomo de nitrogênio, formando o íon fragmento  $m/z$  204 – vide Figura 3.26.

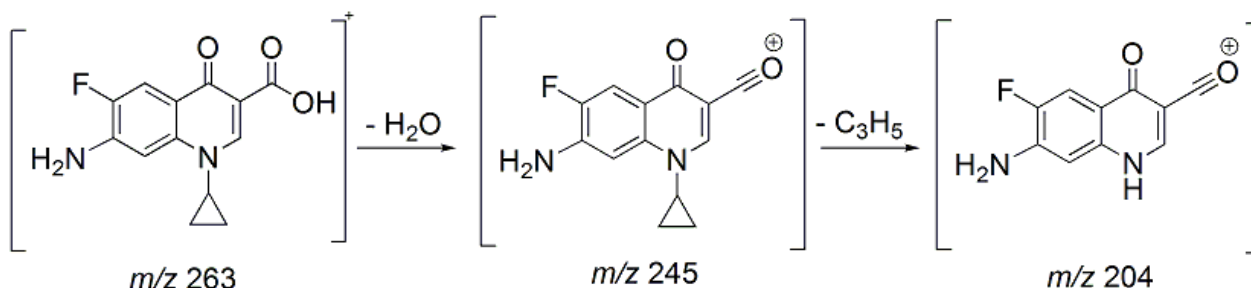


FIGURA 3.26 – Rota de fragmentação proposta para o intermediário  $m/z$  263.

Através do cromatograma SIR apresentado na Figura 3.27, foi possível detectar a presença de um outro intermediário,  $m/z$  306, também descrito na literatura.

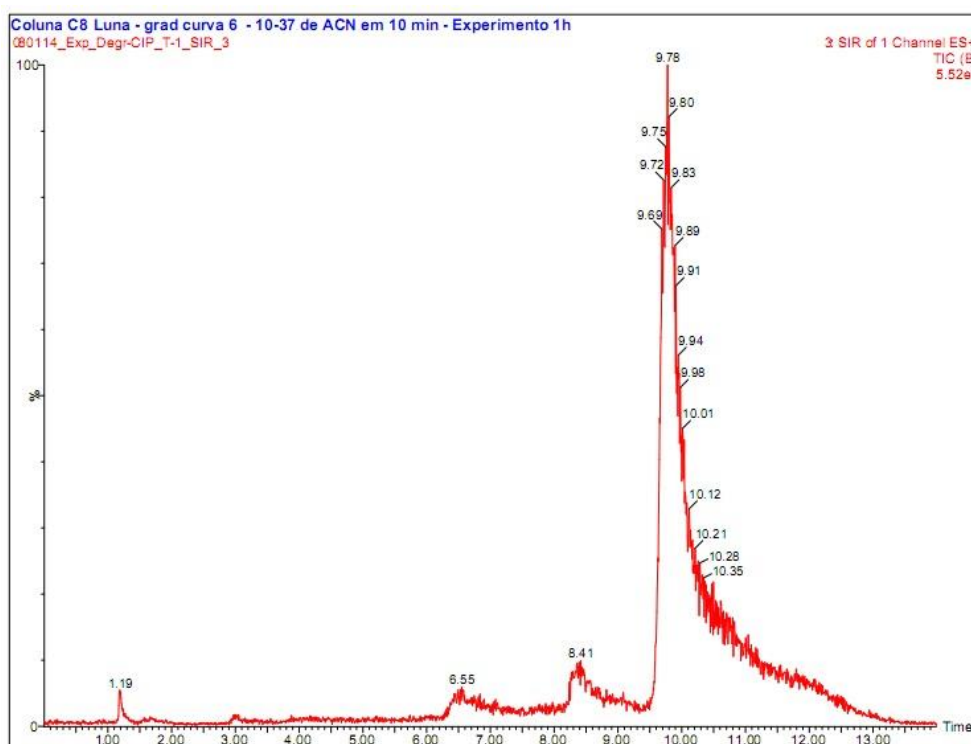


FIGURA 3.27 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  306 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2.

A identificação desse íon também foi realizada através de seus íons fragmentos (Figura 3.28):  $m/z$  202, 229, 174, 161, 270, 242, 288, 214, 187 e 155.

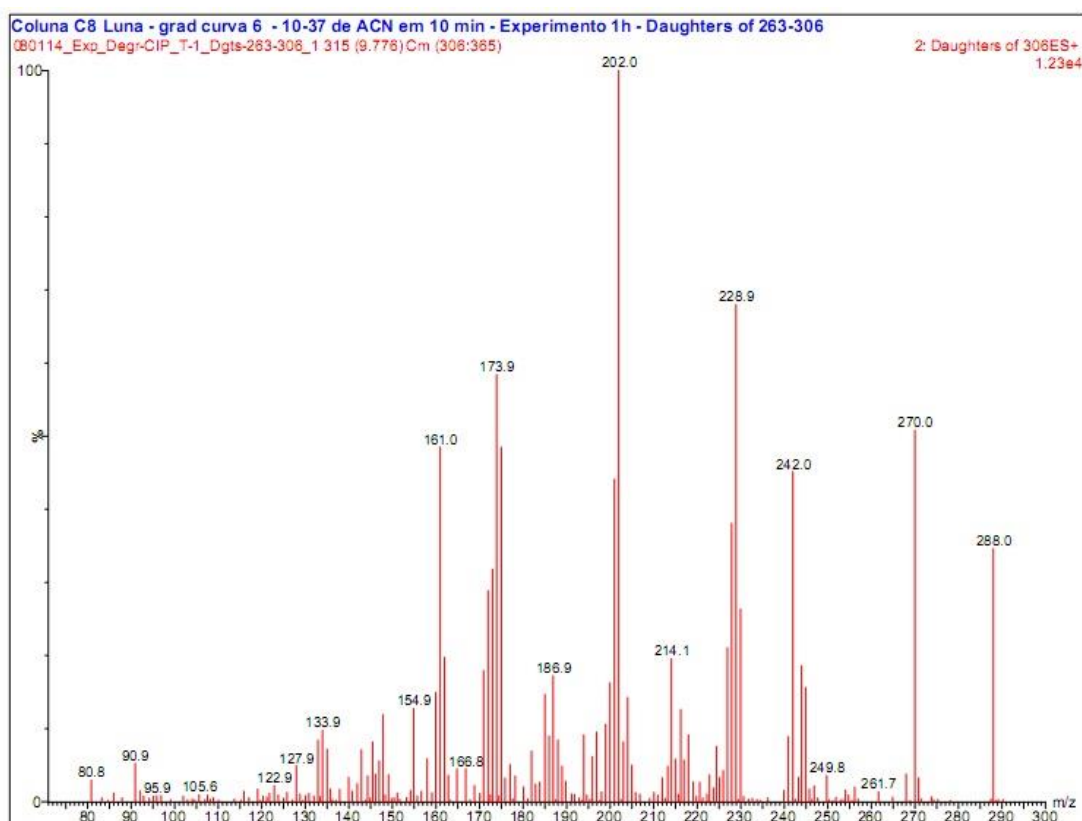


FIGURA 3.28 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  306 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

De acordo com o espectro de íons fragmento, pode-se inferir que o íon  $m/z$  306 sofre uma desidratação, formando o íon fragmento  $m/z$  288, que, na sequência, perde a amina alifática, gerando o íon fragmento  $m/z$  229 – vide Figura 3.29.

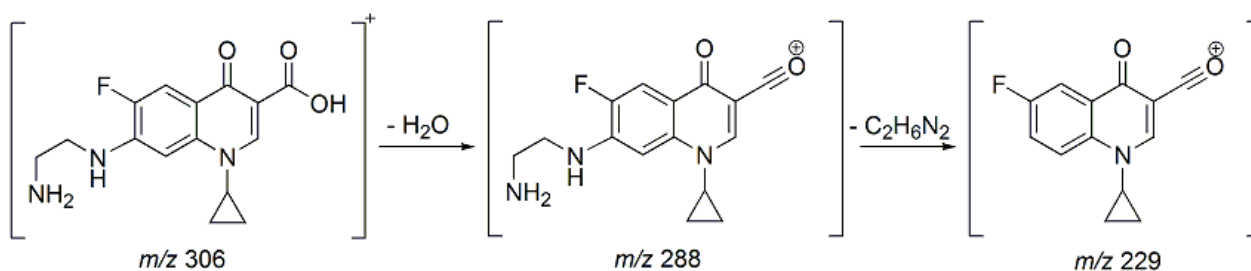


FIGURA 3.29 – Proposta de fragmentação para a molécula intermediária  $m/z$  306.

Outro intermediário detectado foi o  $m/z$  334, cujo cromatograma SIR é ilustrado na Figura 3.30.

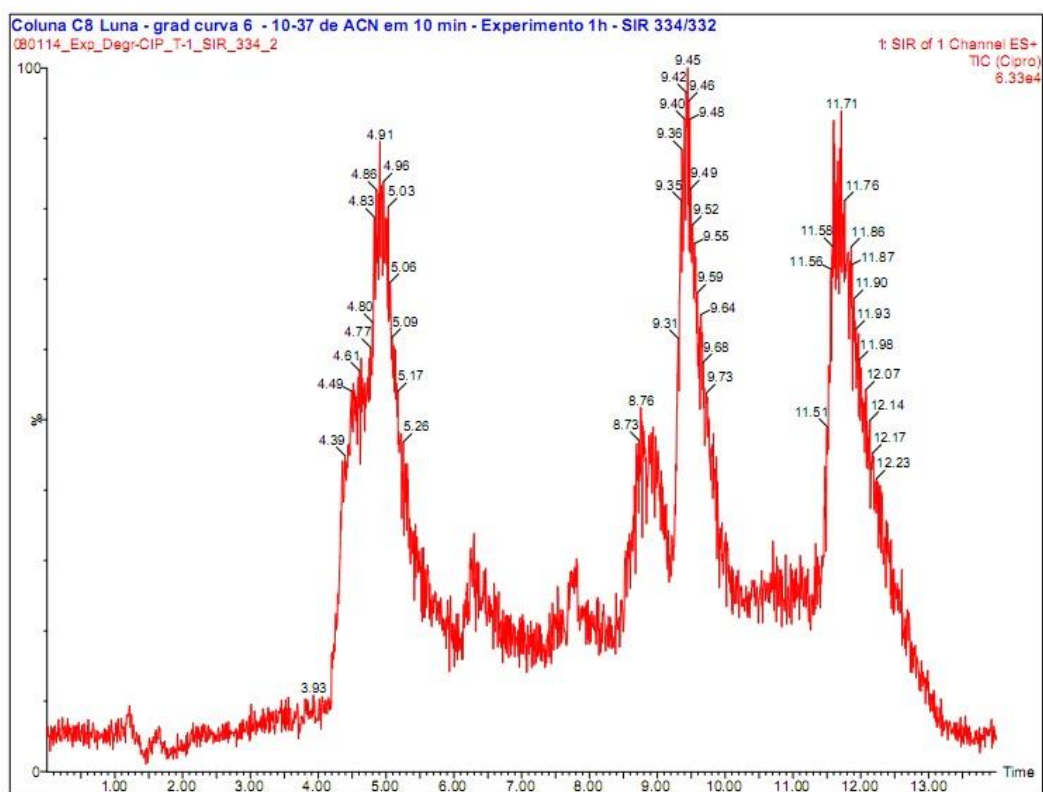


FIGURA 3.30 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  334 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2.

O espectro de íons produto (Figura 3.31) evidencia a formação de quatro íons fragmento principais a partir do intermediário  $m/z$  334, os de  $m/z$  217, 316, 229 e 245, em ordem decrescente de intensidade.

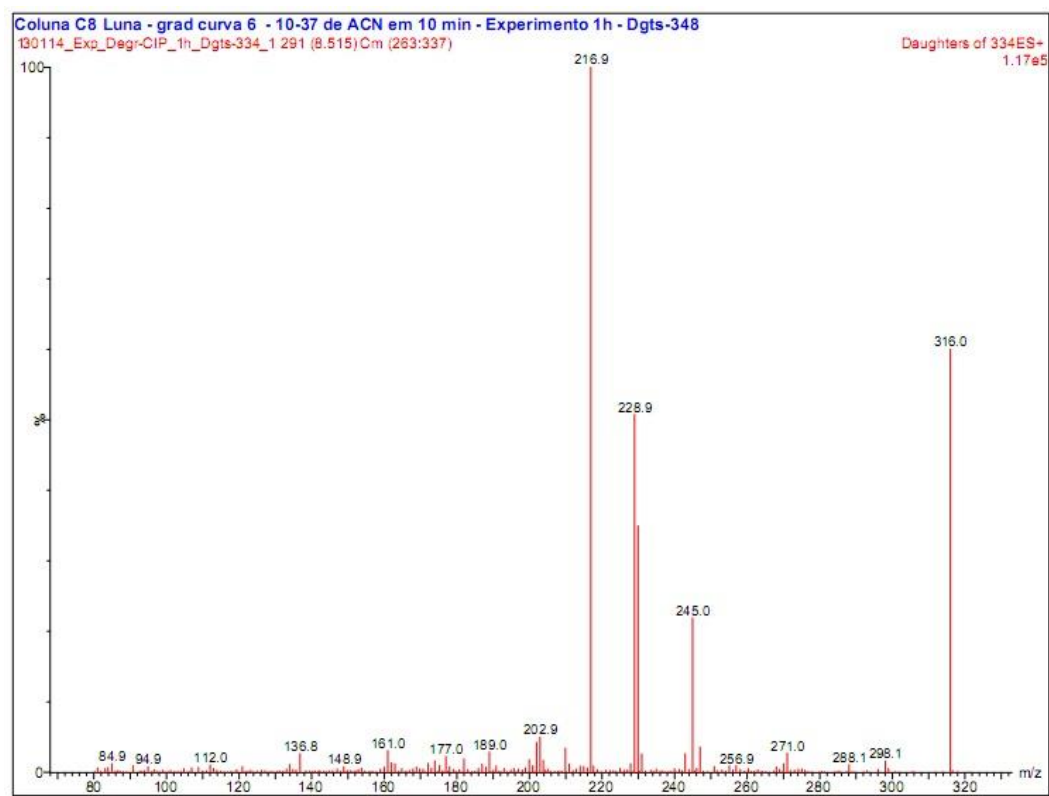
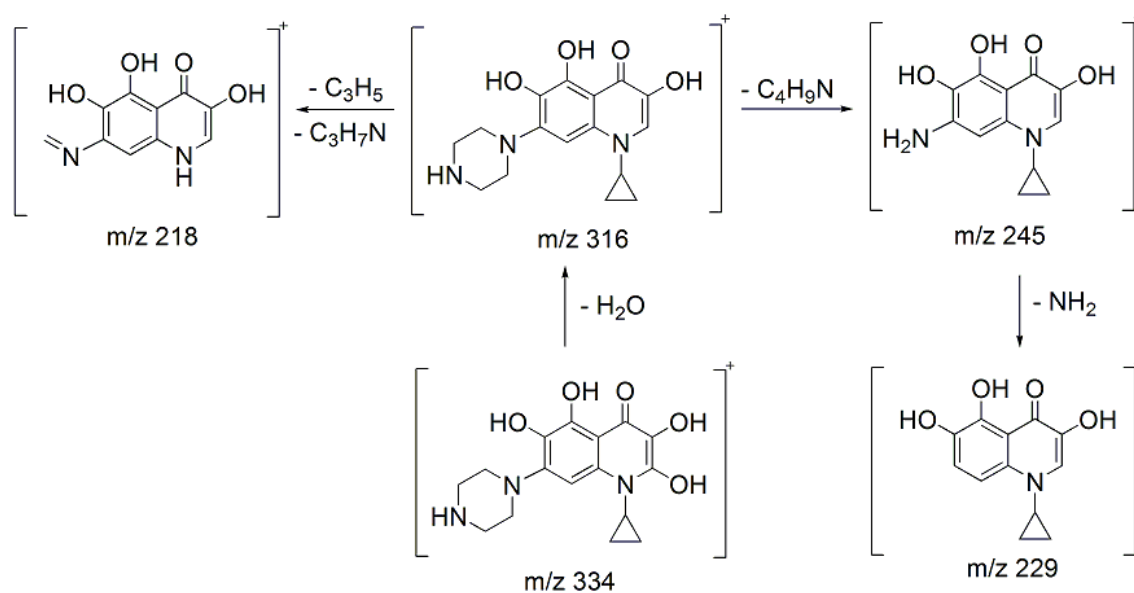


FIGURA 3.31 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  334 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

Utilizando os íons fragmento mais relevantes obtidos através da análise de íons produto, é possível propor a fragmentação para o produto de degradação  $m/z$  334, (Figura 3.32). Sua desidratação leva ao íon fragmento  $m/z$  316, que é intermediário aos fragmentos  $m/z$  218, formado pela perda dos grupos  $C_3H_5$  e  $C_3H_7N$ , e  $m/z$  245, formado pela perda do grupo  $C_4H_9N$ , que na sequência origina o intermediário  $m/z$  229 através da perda do grupo  $NH_2$ .

FIGURA 3.32 – Proposta de fragmentação para o intermediário  $m/z$  334.

O quarto intermediário de degradação detectado foi o íon  $m/z$  348. Seu cromatograma SIR (Figura 3.33) apresenta um conjunto de bandas entre 7 e 10,5 min, indicando a formação de intermediários com polaridade menor que a da ciprofloxacina.

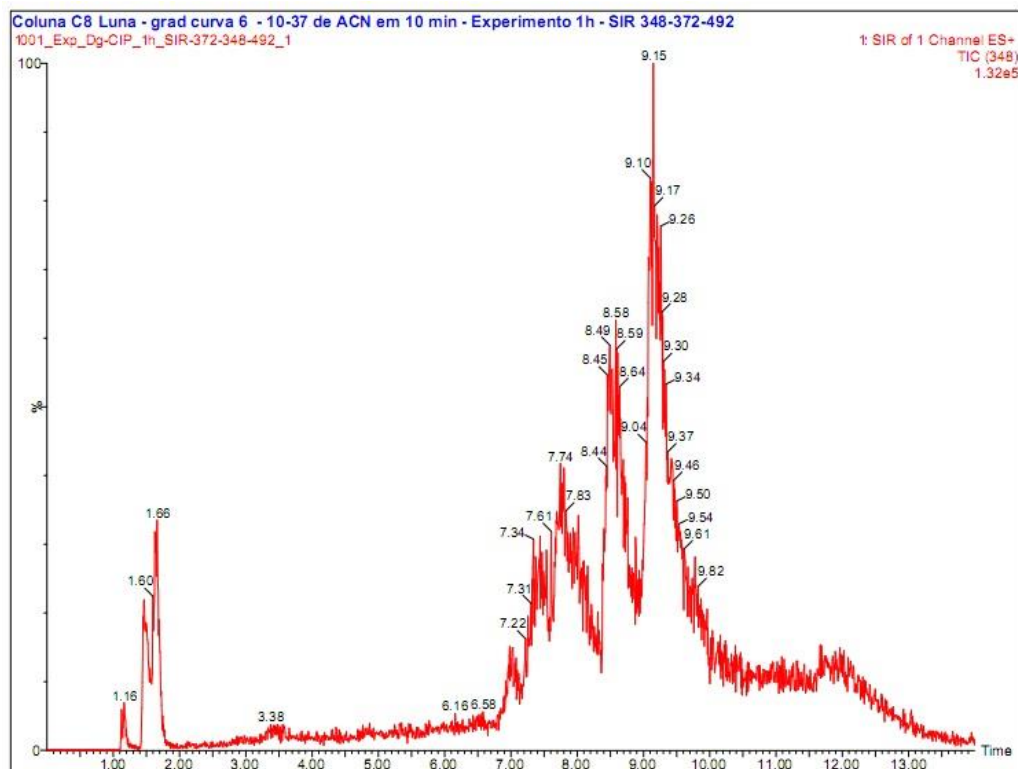


FIGURA 3.33 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  348 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2.

A análise do espectro de íons produto do intermediário  $m/z$  348 (Figura 3.34) mostra a presença dos íons fragmentos  $m/z$  217, 257, 231, 330, 273 e 245.



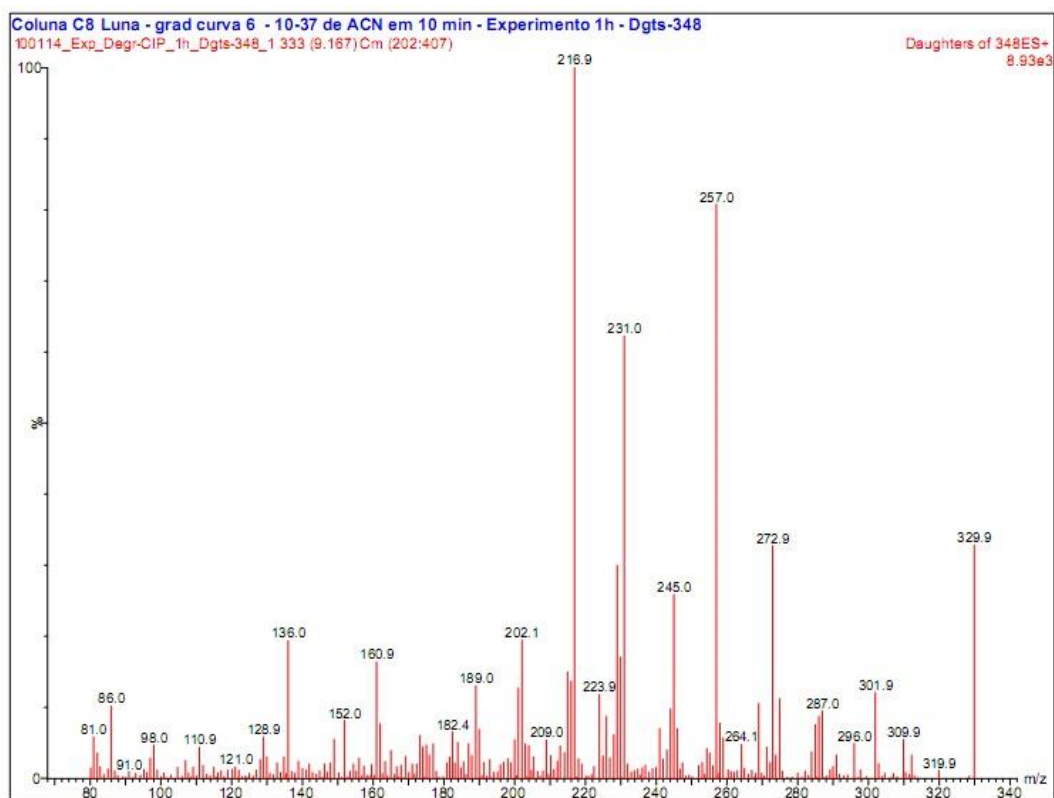


FIGURA 3.34 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  348 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

Neste caso, propõe-se que o íon fragmento  $m/z$  330 é formado por desidratação do  $m/z$  348 – Figura 3.35.

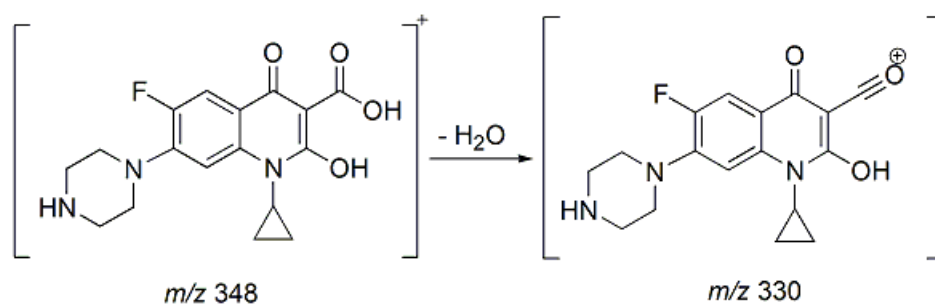


FIGURA 3.35 – Proposta de fragmentação para o intermediário de degradação  $m/z$  348.

Na Figura 3.36 é mostrado o cromatograma SIR para o íon  $m/z$  362, cujo espectro de íons produto (Figura 3.37) apresenta os íons fragmentos  $m/z$  259, 344, 112, 217, 231, 245 e 273.

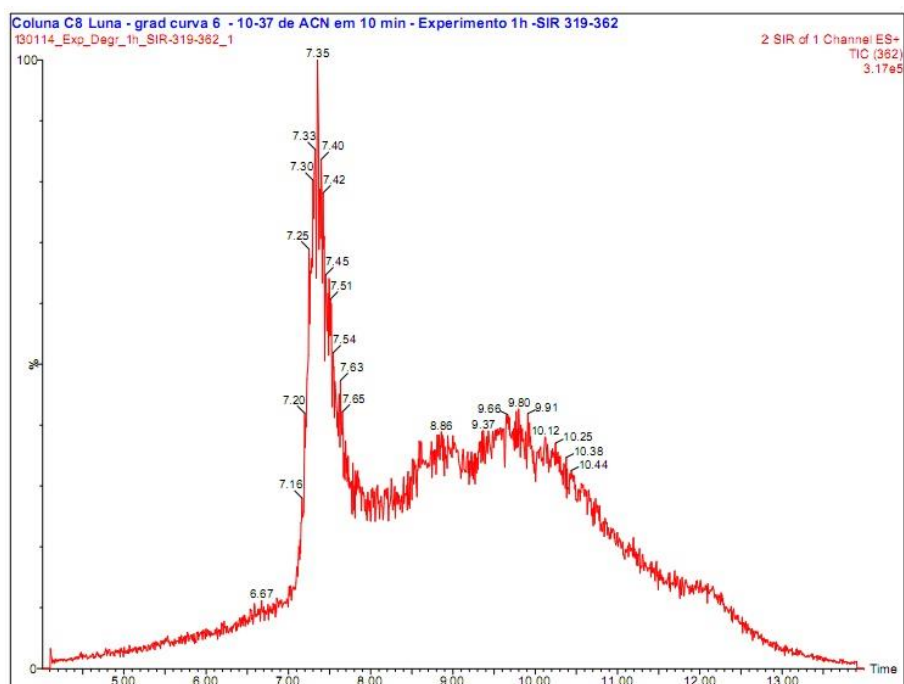


FIGURA 3.36 – Cromatograma SIR para íons  $m/z$  362 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm – vide texto. Para as condições cromatográficas usadas, vide Tabela 2.2.

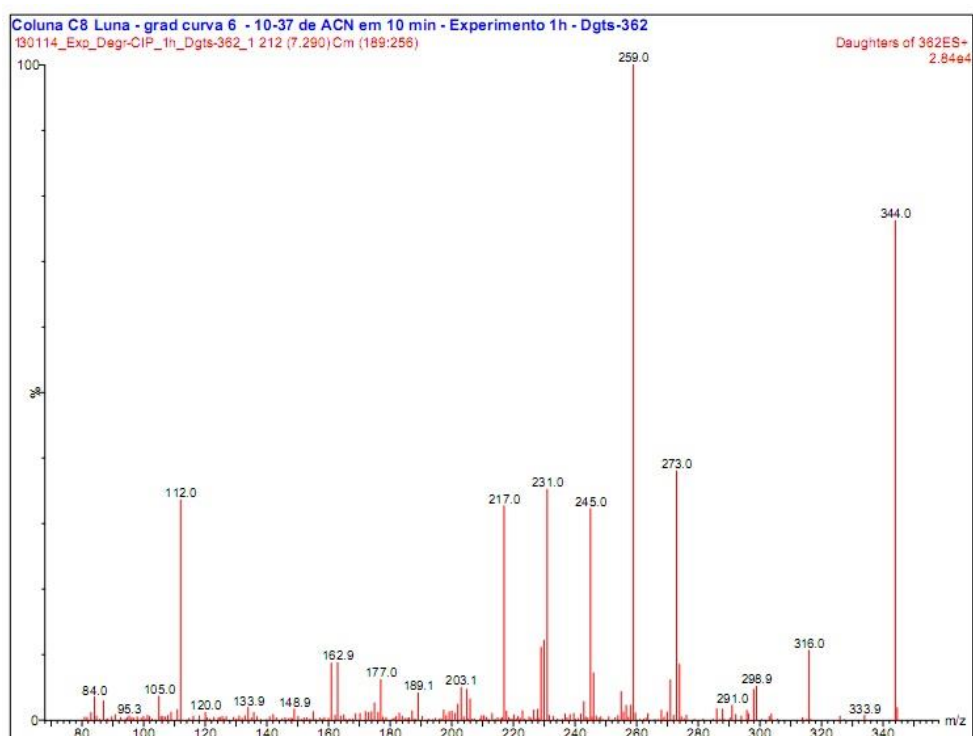


FIGURA 3.37 – Espectro de íons fragmentos obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  362 extraídos de amostra de solução coletada após 1 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

A fragmentação proposta neste caso está apresentada na Figura 3.38. A desidratação do íon  $m/z$  362 leva à formação do íon fragmento  $m/z$  344, que na sequência perde o grupo CO, gerando o íon fragmento  $m/z$  316.

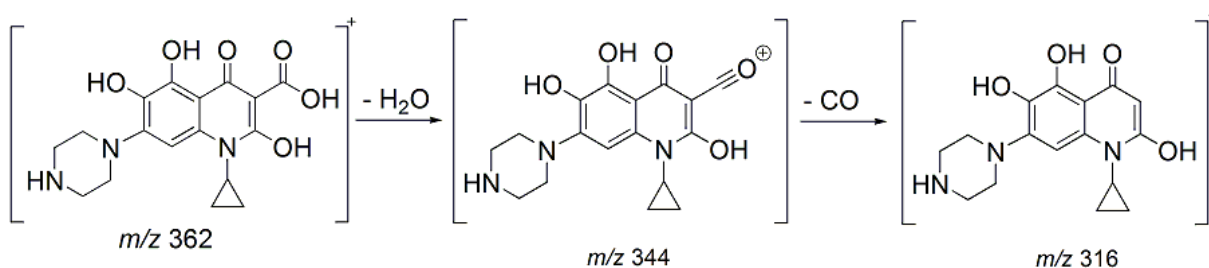
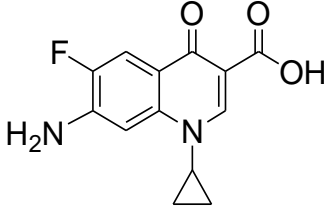
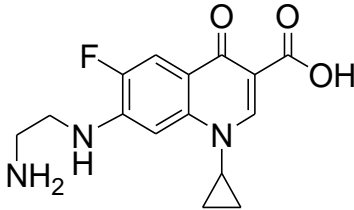
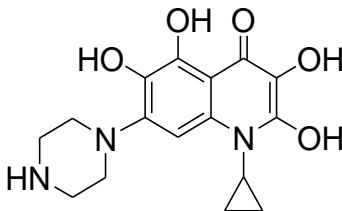
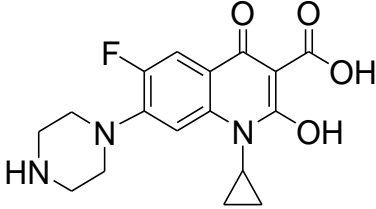
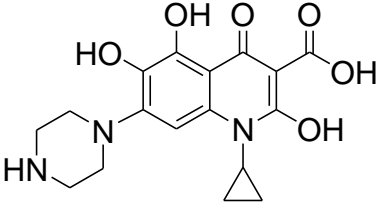


FIGURA 3.38 – Proposta de fragmentação para o intermediário  $m/z$  362.

Os cinco intermediários de degradação analisados acima também foram detectados após 2 h de eletrólise. Após 3 h de eletrólise, somente os intermediários  $m/z$  263, 334, 348 e 362 foram detectados. Os espectros referentes às análises de íons produto para os tempos de 2 e 3 h de eletrólise encontram-se no Apêndice desta dissertação.

Os resultados obtidos através do estudo dos intermediários de degradação permitiram verificar a eficiência da técnica de eletrólise (nas condições otimizadas) para a degradação da ciprofloxacina, que depois de 1 h de experimento já não foi mais detectada, como mostrado anteriormente. Os intermediários  $m/z$  263, 334, 348 e 362 foram detectados ao longo de todo o experimento de degradação realizado, com 3 h de duração. Já o intermediário  $m/z$  306 foi detectado somente após 1 e 2 h de eletrólise, não sendo possível identificá-lo após 3 h. A partir destes resultados (resumidos na Tabela 3.5), deduziu-se um mecanismo parcial para a degradação eletroquímica da ciprofloxacina, o qual encontra-se na Figura 3.39. Esse mecanismo apresenta-se em concordância com os resultados das análises de DQO e COT, que não foram totalmente removidos, já que há carbono remanescente ao final da eletrólise.

TABELA 3.5 – Íons detectados por EM/EM e seus respectivos íons fragmento, para os intermediários formados durante a degradação eletroquímica de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

Íon precursor [M-H] <sup>+</sup> (m/z)	Íons fragmentos (m/z)	Estrutura molecular sugerida	Referências
263	245 e 204		71, 73, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100
306	160, 201, 228, 243, 269, 262 e 288		71,91, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100
334	218, 229, 245 e 316		93
348	217,231, 245, 258, 271 e 330		71, 93, 95, 99
362	217, 231, 245, 259, 273 e 344.		93

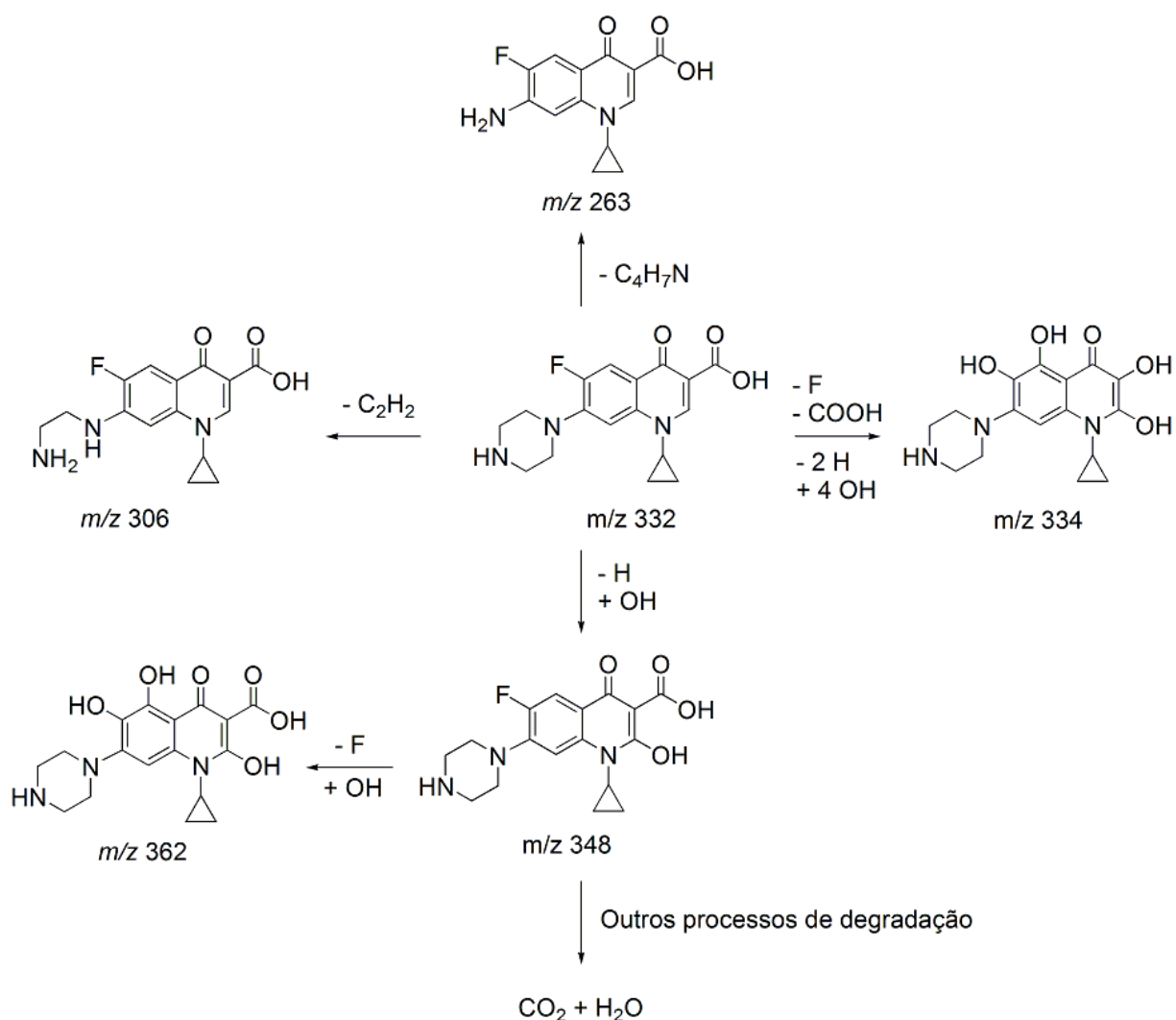


FIGURA 3.39 – Mecanismo (parcial) proposto para a degradação eletroquímica de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

O átomo de nitrogênio do grupo piperazinil é mais reativo que o nitrogênio ligado ao ciclo propano, devido à sua maior basicidade e, por esse motivo, é tipicamente alvo de ataques por radicais hidroxila<sup>101</sup>, como observado no mecanismo proposto.

Babic et al.<sup>5</sup> estudaram a degradação fotolítica de três fluoroquinolonas, em vários meios aquosos. Quando a investigação foi realizada em pH 4, foram identificados dois intermediários para a degradação da ciprofloxacina (de  $m/z$  346 e 316); já para pH 8, três produtos foram identificados (de  $m/z$  262, 244 e 238), demonstrando que em valores mais altos de pH os produtos detectados possuem menores relações massa/carga.

Guo et al.<sup>71</sup> identificaram quatro intermediários de fotólise da ciprofloxacina, também através da técnica de CLAE-EM/EM. Um dos intermediários,

$m/z$  288, é formado através da perda do grupo carboxílico da ciprofloxacina. O principal intermediário encontrado foi o  $m/z$  330, cuja formação ocorreu através do ataque de fótons ao átomo de flúor da ciprofloxacina e subsequente substituição por uma hidroxila. O composto  $m/z$  344 foi formado através da introdução de um grupo carbonila, na amina aromática do intermediário  $m/z$  330. Por fim, o produto  $m/z$  346 é formado através da introdução de uma carbonila diretamente na amina aromática da ciprofloxacina, acompanhada da perda de dois prótons. Quando a degradação foi realizada com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 16 produtos de transformação da ciprofloxacina foram identificados,  $m/z$  263, 264 (duas diferentes moléculas), 304, 306, 308, 330, 334, 336, 344, 346, 348, 360, 362, 366 e 394. De acordo com os resultados fornecidos pelos autores, pode-se afirmar que o intermediário  $m/z$  263 é igual ao encontrado nesse trabalho de mestrado, dado que a análise por EM/EM fornece os mesmos fragmentos, assim como os intermediários  $m/z$  306 e 348; no entanto, os intermediários  $m/z$  334 e 362 são diferentes.

Hubicka et al.<sup>73</sup>, como já mencionado, estudaram a degradação fotoquímica em estado sólido de quatro fluoroquinolonas. Especificamente para a ciprofloxacina, apesar de ter sido obtida pequena percentagem de degradação, sete produtos foram identificados utilizando CLAE-EM:  $m/z$  330,1, 378,1, 348,1, 332,1, 362,1, 291,1 e 263,1. Apesar de três destes produtos possuírem mesma relação massa/carga que as de intermediários encontrados nesse trabalho de dissertação, a proposta estrutural é diferente. Os autores afirmam que as transformações que ocorreram com a ciprofloxacina afetam unicamente a amina cíclica, substituinte da posição 7 do grupo quinolônico (o resultado pode ser estendido à moxifloxacina, norfloxacina e ofloxacina).

Recentemente, Giri & Golder<sup>90</sup> propuseram um mecanismo para a degradação da ciprofloxacina em solução aquosa, utilizando oxidação de Fenton, baseando-se em intermediários de  $m/z$  301, 304 (duas moléculas diferentes) e 305, obtidos através de transformações no grupo piperazinil e na descarboxilação da molécula do fármaco.

Calza et al.<sup>91</sup> observaram modificações no grupo piperazinil e quinolônico da molécula de ciprofloxacina durante sua degradação fotoinduzida, que levaram a oito intermediários:  $m/z$  267,17, 312,14, 330,14, 334,12 (dois produtos diferentes), 306,12, 348,14 (dois produtos diferentes), 362,11 e 364,13, os quais foram facilmente degradados após 30 min de irradiação.

An et al.<sup>93</sup> estudaram a cinética e mecanismo de degradação da ciprofloxacina em água, utilizando POA. A reação foi classificada como sendo de segunda ordem, cuja constante de velocidade foi de  $(2,15 \pm 0,10) \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ . Seis produtos foram detectados durante a degradação fotocatalítica:  $m/z$  263, 306, 334, 348, 362 e 373; portanto, com exceção do intermediário  $m/z$  373, os produtos de degradação são os mesmos encontrados nesta pesquisa de mestrado (confirmados por EM/EM).

Maia et al.<sup>96</sup> estudaram a biodegradação de quatro importantes fluoroquinolonas (ofloxacina, norfloxacina, moxifloxacina e ciprofloxacina), utilizando soluções aquosas desses fármacos, na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , e bactérias capazes de degradar compostos aromáticos fluorados. Especificamente para a ciprofloxacina, obtiveram taxa de remoção de 95,6%, após 19 dias de incubação, sendo que seis metabolitos da biotransformação foram identificados através da técnica de CLAE-EM/EM:  $m/z$  262,90, 305,93, 347,90, 315,90, 333,89 e 287,89. Os produtos de fragmentação encontrados para estes metabolitos sugerem que os metabolitos  $m/z$  262,90 e 305,93 são iguais aos produtos de degradação  $m/z$  263 e 306 relatados nesta dissertação.

Liu et al.<sup>97</sup> realizaram um estudo espectroscópico dos produtos de degradação formados durante a ozonização de águas residuais contendo ciprofloxacina, norfloxacina e lomefloxacina. A ciprofloxacina foi prontamente degradada quando a concentração de ozônio utilizada foi de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , após 4 min de tratamento, sendo que 20 produtos de degradação foram identificados:  $m/z$  262, 263, 281, 289, 290, 305, 307, 309, 319, 333, 335 (dois diferentes produtos) 337, 345, 347, 349, 359, 361 e 363 (dois diferentes produtos). Esses autores ainda constataram que esses produtos de degradação são idênticos aos encontrados para a degradação da norfloxacina, sendo formados através do ataque de ozônio ou radicais hidroxila aos grupos piperazinil e quinolônico.

Witte et al.<sup>98</sup> estudaram a ozonização e oxidação avançada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  da ciprofloxacina, avaliando a influência da concentração de ciprofloxacina,  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , temperatura e pH. A maior taxa de remoção da ciprofloxacina foi obtida na maior concentração de ozônio e menor concentração de ciprofloxacina. Já quando pequenas quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram adicionadas, a taxa de degradação da ciprofloxacina foi maior, contrariamente ao observado para maiores concentrações. Já a temperatura não teve efeito no processo. Nesse estudo, foram identificados

nove produtos de degradação:  $m/z$  203, 205, 217, 231, 245, 249, 263, 288 e 314, sendo que apenas o produto  $m/z$  263 é igual ao encontrado nesta pesquisa de mestrado.

Já Mahdi-Ahmed et al.<sup>99</sup> demonstraram a vantagem de se utilizar o radical sulfato para a eliminação da ciprofloxacina, através da comparação de três diferentes processos de oxidação avançada: UV/persulfato, UV/peroximonossulfato e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando o tratamento foi realizado com água destilada, a ordem de eficiência dos processos foi: UV/persulfato > UV/peroximonossulfato > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto que em águas residuais a ordem foi: UV/peroximonossulfato > UV/persulfato > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois a formação de radicais sulfato é ativada pelos íons bicarbonato presentes na matriz. Durante a degradação utilizando UV/peroximonossulfato, nove produtos de degradação foram identificados:  $m/z$  263, 264, 306, 330, 332, 334, 344, 346, 348 e 366, sendo que os produtos  $m/z$  263 e 348 são iguais aos obtidos neste trabalho de mestrado. A taxa de mineralização da ciprofloxacina, obtida através de medidas de *COT*, aumentou de 12% para 100% quando a concentração de peroximonossulfato variou de 0,2 para 2,5 mmol L<sup>-1</sup>. Segundo os autores, o radical sulfato induz transformações no anel piperazinil, enquanto que o radical hidroxila promove transformações no grupo quinolônico.

Paul et al.<sup>100</sup> investigaram os efeitos de tratamentos fotolítico e fotocatalítico na atividade antimicrobiana da ciprofloxacina. Menores taxas de atividade antimicrobiana foram obtidas na ordem UVA-TiO<sub>2</sub> < Vis-TiO<sub>2</sub> < UVA. Amônia, íons fluoreto e uma grande variedade de produtos (fotólise:  $m/z$  330 e 316 e fotocatalise:  $m/z$  263, 291, 306, 334, 362 e 364) foram identificados durante os tratamentos. A estrutura da quinolona foi retida em todos os produtos de degradação identificados, mas obteve-se significativa redução do potencial antimicrobiano da solução.



## 4. CONCLUSÕES

As caracterizações eletroquímicas realizadas para os eletrodos de DDB 100, 500 e 2500 ppm e de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, através de varreduras lineares de potencial em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, evidenciaram maiores valores de potencial inicial para a RDO dos eletrodos de DDB, quando comparados ao de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (até cerca de 800 mV). Esses resultados confirmaram o maior potencial dos eletrodos de DDB para a degradação eletroquímica de compostos orgânicos.

A investigação da resposta eletroquímica do Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> revelou um pico de oxidação entre 1,25 – 1,75 V vs. Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>), potenciais estes que antecedem o potencial inicial da RDO para todos os eletrodos. Utilizando o eletrodo de DDB 100 ppm, a natureza do pico de oxidação atribuído à ciprofloxacina foi confirmada através de varreduras lineares de potencial utilizando soluções de ciprofloxacina com diferentes concentrações, em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Ainda utilizando esse eletrodo, o mecanismo de oxidação do fármaco foi explorado através de varreduras lineares de potencial, utilizando Cl-cipro 200 mg L<sup>-1</sup> em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> a diferentes velocidades de varredura, tendo-se demonstrado que ele é limitado por processos difusionais.

O uso da técnica de cronoamperometria em fluxo permitiu a determinação dos coeficientes de transporte de massa para os reatores, em diferentes vazões e temperaturas, e consequentemente das densidades de corrente limite para a oxidação da ciprofloxacina, utilizando os dois tipos de eletrodo. Essa foi uma importante informação na escolha da densidade de corrente a ser aplicada durante as eletrólises, pois permitiu trabalhar em condições em que o processo estivesse apenas sob controle de massa.

Quanto à degradação eletroquímica da ciprofloxacina utilizando reator filtro-prensa, as variáveis pH, vazão e densidade de corrente mostraram-se importantes na taxa de remoção do fármaco. No caso do pH, a eficiência do processo é favorecida em valores mais altos (pH = 10), para todos os eletrodos, devido aos valores de pK<sub>a</sub> da molécula serem inferiores ao pH, o que deixa a molécula suscetível à ataques de oxidantes.

Para os eletrodos de DDB, os quais apresentam radicais hidroxila fracamente adsorvidos em sua superfície e, portanto, muito reativos, a eficiência do processo é maior em menores vazões, já que possivelmente em um regime

turbulento esses radicais são decompostos. Além disso, em menores vazões o tempo de permanência das moléculas de ciprofloxacina no reator eletroquímico, onde se encontram os radicais hidroxila, é maior. Já para o eletrodo de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, a eficiência da degradação requer um regime mais turbulento (maiores vazões).

As diferentes temperaturas utilizadas não tiveram uma clara influência na degradação eletrooxidativa do antibiótico, para ambos os tipos de eletrodo. Só no caso do eletrodo de DDB 2500 ppm, os resultados mostraram-se dependentes da temperatura (maior degradação à medida que a temperatura diminuía), sendo que não se conseguiu vislumbrar uma explicação aceitável para este comportamento. Por outro lado, para todos os anodos estudados, a taxa de degradação (a 25 °C) foi maior quanto maior a densidade de corrente utilizada, pois, nessas condições, a quantidade de espécies oxidantes eletrogeradas é maior também.

Para a condição otimizada de cada eletrodo foram realizadas análises de *DQO* e *COT*. Para o caso da *DQO*, foi obtida remoção de 50% em apenas 103 min de eletrólise para o eletrodo de DDB 100 ppm, enquanto esta taxa de remoção só foi obtida após 120 e 130 min para os eletrodos de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e de DDB 2500 ppm, respectivamente. Já para o eletrodo de DDB 500 ppm, não se conseguiu atingir essa taxa de remoção mesmo após 180 min. Tendências similares de remoção foram obtidas na análise de *COT*. O valor inicial do *COT* foi reduzido à metade após 119, 152, 178 e 180 min para os eletrodos de DDB 100, 2500 e 500 ppm e de Ti-Pt/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, respectivamente. Essas taxas de oxidação e mineralização da ciprofloxacina, dada a complexidade da molécula, indicam que a técnica de degradação eletroquímica é promissora para o tratamento de efluentes que contenham este poluente.

Dentre os anodos estudados, o de DDB 100 ppm apresentou o melhor desempenho para a oxidação do fármaco, dadas as curvas de decaimento obtidas por *CLAE*, *DQO* e *COT*, seguido dos anodos de DDB 2500 e 500 ppm e Ti/Pt- $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, respectivamente. Comparando a tendência de eficiência dos eletrodos de DDB, ao contrário do preconceito inicial, observa-se que não há uma relação com os teores de dopagem de boro, mas provavelmente com o valor da razão de carbonos sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> (DDB 500 > 2500 > 100 ppm), sugerindo que carbonos sp<sup>2</sup> fornecem sítios ativos para a eletrogeração de espécies oxidantes. Já a menor eficiência encontrada para o eletrodo de Ti/Pt- $\beta$ -PbO<sub>2</sub> era esperada, dado seu menor poder oxidante. Além disso, este eletrodo possui uma área geométrica aproximadamente 10 cm<sup>2</sup> menor

que a dos de DDB ( $\text{Ti/Pt-}\beta\text{-PbO}_2 = 14,6 \text{ cm}^2$  e  $\text{DDB} = 24,2 \text{ cm}^2$ ), o que, juntamente com o fato dos reatores usados com cada tipo de eletrodo serem diferentes, fazem com que a comparação entre os anodos de  $\text{Ti/Pt-}\beta\text{-PbO}_2$  e DDB seja apenas qualitativa.

Para a eletrólise utilizando o anodo com maior potencial para mineralização da ciprofloxacina (DDB 100 ppm), na condição otimizada, foram detectados e identificados cinco intermediários de degradação:  $m/z$  263, 306, 334, 348 e 362, os quais foram quase totalmente removidos após 3 h de tratamento. Esses produtos, comumente encontrados na literatura quando outros métodos de degradação foram empregados, permitiram a elaboração de uma rota inicial para a eletrooxidação da ciprofloxacina.

## 5. REFERÊNCIAS

1. KATZUNG, B. G. *Farmacologia Básica e Clínica*. Tradução: COSENDEY, C. H. et al. 10a ed. Porto Alegre, AMGH, 2010. p. 1060.
2. RANG, H. P.; DALE, M. M. & RITTER, J. M. *Farmacologia*. Tradução: VOEUX, P. J. 4a ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2001. p. 703.
3. GUINEA, E.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M. & CABOT, P. L. "Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation process based on hydrogen peroxide electrogeneration". *Electrochim. Acta*, **55**: 2101, 2010.
4. VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; KÖNIG, A.; MARTINS, A. F. & KÜMMERER, K. "Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products". *Chemosphere*, **76**: 487, 2009.
5. BABIC, S.; PERISA, M. & SKORIC, I. "Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media". *Chemosphere*, **91**: 1635, 2013.
6. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTIZ, I. R. & NOGUEIRA, R. F. P. "Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados". *Quim. Nova*, **32**: 188, 2009.
7. BILA, D. M. & DEZOTTI, M. "Fármacos no meio ambiente". *Quim. Nova*, **26**: 523, 2003.
8. GROS, M.; PETROVIC, M.; GINEBRED, A. & BARCELÓ, D. "Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes". *Environ. Int.*, **36**: 15, 2010.
9. KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A. & MERSCH-SUNDERMANN, V. "Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test". *Chemosphere*, **40**: 701, 2000.
10. NIKOLAOU, A.; MERIC, S. & FATTA, D. "Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments". *Anal. Bioanal. Chem.*, **387**: 1225, 2007.
11. BOXALL, A. B. A. "The environmental side effects of medication". *Eur. Mol. Biol. Organ. J.*, **5**: 1110, 2004.
12. ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M. & NICKLAS, P. "Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment". *Chemosphere*, **50**: 1319, 2003.

13. TERNES, T. A. "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers". *Water Res.*, **32**: 3245, 1998.
14. HARRISON, P. T. C.; HOLMES, P. & HUMFREY, C. D. N. "Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure?". *Sci. Total Environ.*, **205**: 97, 1997.
15. TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D. & SERVOS, M. "Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil". *Sci. Total Environ.*, **225**: 81, 1999.
16. AMÉRICO, J. H. P.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A. & CARVALHO, S. L. "Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos". *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, **17**: 61, 2012.
17. WILDE, M. L.; KÜMMERER, K. & MARTINS, A. F. "Multivariate optimization of analytical methodology and a first attempt to an environmental risk assessment of  $\beta$ -blockers in hospital wastewater". *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**: 1732, 2012.
18. 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". *Anal. Chem.*, **73**: 3632, 2001.
19. LOCATELLI, M. A.; SODRÉ, F. F. & JARDIM, W. F. "Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography – Electrospray tandem mass spectroscopy". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **60**: 385, 2011.
20. CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, M. A. K.; ESCARRONE, A. L. V. & PRIMEL, E. G. "Determination of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in surface and treated waters: method development and survey". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**: 5855, 2013.
21. TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; ANDRADE, G. C. R. M.; FREGUGLIA, R. M. O. & TORNISIELO, V. L. "Analysis and occurrence of residues of the hormones estriol, 17  $\alpha$ -ethinylestradiol and 17  $\beta$ -estradiol in urban water supply by HPLC-DAD". *IOSR J. Eng.*, **2**: 984, 2012.
22. RODGERS-GRAY, T. P.; JOBLING, S.; MORRIS, S.; KELLY, C.; KIRBY, S.; JANBAKHSH, A.; HARRIES, J. E.; WALDOCK, M. J.; SUMPTER, J. P. & TYLER, C. R. "Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish". *Environ. Sci. Technol.*, **34**: 1521, 2000.
23. IBGE. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008. 2010, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB\\_2008.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf)>. Acesso em 08/2013.

24. AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F. & CHERNICHARO, C. A. L. "Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura". *Eng. Sanit. Ambient.*, **18**: 187, 2013.
25. ZHANG, D.; GERSBERG, R. M.; NG, W. J. & TAN, S. K. "Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review". *Environ. Pollut.*, **184**: 620, 2014.
26. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T. & DURÁN, N. "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas". *Quim. Nova*, **23**: 504, 2000.
27. RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A. & PRADOS-JOYA, G. "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review". *Chemosphere*, **93**: 1268, 2013.
28. CRESTANA, G. B. & SILVA, J. H. "Fármacos residuais: panorama de um cenário negligenciado". *Revista Internacional de Direito e Cidadania*, (9): 55, 2011.
29. PEREIRA, G. F. Detecção e Degradação Eletroquímica do Bisfenol A Utilizando Eletrodos de Diamante Dopado com Boro. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 73 p.
30. NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quim. Nova*, **21**: 69, 1998.
31. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. & CROUCH, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução: GRASSI, M.; Revisão técnica: PASQUINI, C. São Paulo, Cengage Learning, 2008. p. 999.
32. SIRÉS, I. & BRILLAS, E. "Remediation of water pollution caused by pharmaceuticals residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review". *Environ. Int.*, **40**: 212, 2012.
33. YUN-HAI, W.; QING-YUN, C.; GUO, L. & XIANG-LIN, L. "Anodic materials with high energy efficiency for electrochemical oxidation of toxic organics in waste water". IN: Industrial Waste. SHOW, K. Y. & GUO, X. (Eds.). China, InTech, 2012. p. 33-52.
34. SCIBIOH, M. A. & VISWANATHAN, B. "Electrochemistry for a cleaner environment". IN: Photo/Electrochemistry and Photobiology in the Environment, Energy and Fuel. KANECO, S.; VISWANATHAN, B.; FUNASAKA, K. & ARACHI, Y. (Eds.). India, Research Signpost, 2003. p. 1-64.
35. PANIZZA, M.; BRILLAS, E. & COMNINELLIS, C. "Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment". *J. Environ. Eng. Manage.*, **18**: 139, 2008.
36. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants". *Chem. Rev.*, **109**: 6541, 2009.

37. FENG, L.; HULLEBUSCH, E. D.; RODRIGO, M. A.; ESPOSITO, G. & OTURAN, M. A. "Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review". *Chem. Eng. J.*, **228**: 944, 2013.
38. KAPAŁKA, A.; FÓTI, G. & COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 7, 2008.
39. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol – Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments". *Electrochim. Acta*, **48**: 3491, 2003.
40. PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol – Part 2. Bulk electrolysis experiments". *Electrochim. Acta*, **49**: 3221, 2004.
41. CHENG, C. Y. & KELSALL, G. H. "Models of hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes". *J. Appl. Electrochem.*, **37**: 1203, 2007.
42. COMNINELLIS, C.; DUO, I.; MICHAUD, P-A.; MARSELLI, B. & PARK, S-M. "Application of synthetic boron-doped diamond electrodes in electrooxidation processes". IN: *Diamond Electrochemistry*. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 449-476.
43. RAO, T. N.; FUJISHIMA, A. & ANGUS, J. C. "Historical survey of diamond electrode". IN: *Diamond Electrochemistry*. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 1-10.
44. KRAFT, A. "Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**: 355, 2007.
45. MARTIN, H. B.; EATON, S. C.; LANDAU, U. & ANGUS, J. C. "Electrochemical effects on diamond surfaces: wide potential window, reactivity, spectroscopy, doping levels and surface conductivity". IN: *Diamond Electrochemistry*. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 26-50.
46. LUONG, J. H. T.; MALE, K. B. & GLENNON, J. D. "Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications". *Analyst*, **134**: 1965, 2009.
47. QUIROZ, M. A. & BANDALA, E. R. "Types of conducting diamond materials and their properties". IN: *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Application*. BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & Sons, 2011. p. 57-75.
48. IVANDINI, T. A.; EINAGA, Y.; HONDA, K. & FUJISHIMA, A. "Preparation and characterization of polycrystalline chemical vapor deposited boron-doped



- diamond thin films” IN: Diamond Electrochemistry. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 11-25.
49. PLESKOV, Y. “Electrochemistry of diamond”. IN: Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Application. BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & Sons, 2011. p. 51-79.
50. EINAGA, Y. & FUJISHIMA, A. “Applications of polycrystalline and modified functional diamond electrodes”. IN: Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Application. BRILLAS, E. & MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. (Eds.). New Jersey, John Wiley & Sons, 2011. p. 109-131.
51. WEB OF SCIENCE. Pesquisa – todas as bases de dados. Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com/>. Acesso em 03/2014.
52. ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ABIDI, N.; BAZZI, L.; HAMMOUTI, B.; CHAKIR, A.; ROTH, E. & AL-DEYAB, S. S. “Eletrooxidation of bupirimate: A comparative study of SnO<sub>2</sub> and boron doped diamond anodes”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**: 4927, 2011.
53. ERRAMI, M.; SALGHI, R.; ZOUGAGH, M.; ZARROUK, A.; BAZZI, E. H.; CHAKIR, A.; ZARROK, H.; HAMMOUTI, B. & BAZZI, L. “Electrochemical degradation of buprofezin insecticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrode”. *Res. Chem. Intermed.*, **39**: 505, 2013.
54. ANGLADA, A.; IBÑEZ, R.; URTIAGA, A. & ORTIZ, I. “Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes”. *Catal. Today*, **151**: 178, 2010.
55. BATISTA, E. C.; OLIVEIRA, R. T. S.; FERREIRA, R. Q.; MIWA, D. & SANTOS, M. C. “Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro”. *Quim. Nova*, **34**: 1517, 2011.
56. ROESER, J.; ALTING, N. F. A.; PERMENTIER, H. P.; BRUINS, A. P. & BISCHOFF, R. “Boron-doped diamond electrodes for the electrochemical oxidation and cleavage of peptides”. *Anal. Chem.*, **85**: 6626, 2013.
57. AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. “Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> as anode”. *J. Hazard. Mater.*, **192**: 1275, 2011.
58. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. & CAÑIZARES, P. “Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye using a boron-doped diamond anode”. *Water Air Soil Pollut.*, **224**: 1397, 2013.
59. VELICHENKO, A. B.; BARANOVA, E. A.; GIRENKO, D. V.; AMADELLI, R.; KOVALEV, S. V. & DANILOV, F. I. “Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions”. *Russ. J. Electrochem.*, **39**: 615, 2003.



60. ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCÍA-GARCIA, V. & MONTIEL, V. "On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the eletrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater". *Chemosphere*, **66**: 2035, 2007.
61. LIPP, L. & PLETCHER, D. "The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes". *Electrochim. Acta*, **42**: 1091, 1997.
62. VELICHENKO, A. B.; KNYSH, V. A.; LUK'YANENKO, T. V.; VELICHENKO, Y. A. & DEVILLIERS, D. "Electrodeposition PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> and PbO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and its physicochemical properties". *Mater. Chem. Phys.*, **131**: 686, 2012.
63. LOPES, A. A.; SALGADO, K.; MARTINELLI, R. & ROCHA, H. "Aumento da frequência de resistência à norfloxacin e ciprofloxacina em bactérias isoladas em uroculturas". *Rev. Ass. Med. Bras.*, **44**: 196, 1998.
64. ROBICSEK, A.; JACOBY, G. A. & HOOPER, D. C. "The worldwide emergence of plasmid-mediated quinolone resistance". *Lancet Infect. Dis.*, **6**: 629, 2006.
65. HOOPER, D. C. "Mechanisms of fluoroquinolones resistance". *Drug Resist. Updates*, **2**: 38, 1999.
66. SU, H. C.; KHATUN, J.; KANAVY, D. M. & GIDDINGS, M. C. "Comparative genome analysis of ciprofloxacin-resistant pseudomonas aeruginosa reveals genes within newly identified high variability regions associated with drug resistance development". *Microb. Drug Resist.*, **19**: 428, 2013.
67. SUTERA, V.; LEVERT, M.; BURMEISTER, W. P.; SCHNEIDER, D. & MAURIN, M. "Evolution toward high-level fluoroquinolone resistance in Francisella species". *J. Antimicrob. Chemother.*, **69**: 101, 2014.
68. PARRY, C. M.; BASNYAT, B. & CRUMP, J. A. "The management of antimicrobial-resistant enteric fever". *Expert Rev. Anti-Infect. Ther.*, **11**: 1259, 2013.
69. HOMEM, V. & SANTOS, L. "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review". *J. Environ. Manage.*, **92**: 2304, 2011.
70. AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F. & CHERNICHARO, C. A. L. "Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura". *Eng. Sanit. Ambient.*, **18**: 187, 2013.
71. GUO, H. G.; GAO, N. Y.; CHU, W. H.; LI, L.; ZHANG, Y. J.; GU, J. S. & GU, Y. L. "Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>0</sub> process: kinetics, parameters, and products". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **20**: 3202, 2013.
72. PERINI, J. A. L.; MOYA, M. P. & NOGUEIRA, R. F. P. "Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH". *J. Photochem. Photobiol., A*, **259**: 53, 2013.

73. HUBICKA, U.; ZMUDZKI, P.; TALIK, P.; WITEK, B. Z. & KRZEK, J. "Photodegradation assessment of ciprofloxacin, moxifloxacin, norfloxacin and ofloxacin in the presence of excipients from tables by UPLC-MS/MS and DSC". *Chem. Cent. J.*, **7**: 133, 2013.
74. KEEN, O. & LINDEN, K. G. "Degradation of antibiotic activity during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent". *Environ. Sci. Technol.*, **47**: 13020, 2013.
75. XIAO, R.; HE, Z.; RIVERA, D. D.; PEE, G. Y. & WEAVERS, L. K. "Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds". *Ultrason. Sonochem.*, **21**: 428, 2014.
76. RAKSHIT, S.; SARKAR, D.; ELZINGA, R. J.; PUNAMIYA, P. & DATTA, R. "Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite". *J. Hazard. Mater.*, **246-247**: 221, 2013.
77. AQUINO, J. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of the reactive red 141 dye on a  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> anode assessed by the response surface methodology". *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**: 324, 2010.
78. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; FERNANDÉZ DE MARCOS, I.; RODRIGO, M. A. & LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.*, **83**: 1204, 2006.
79. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, N. T. & TRYK, D. A. "Fundamental and applied aspects of diamond electrodes". IN: *Diamond Electrochemistry*. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 556-574.
80. ZORITA, S.; MARTENSSON, L. & MATHIASSEN, L. "Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden". *Sci. Total Environ.*, **407**: 2760, 2009.
81. BAPTISTUCCI, C. B. *Degradação do Antibiótico Ciprofloxacina em Solução Aquosa por Meio de Processo Oxidativo Avançado Baseado em Ozônio*. São Paulo, Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Química – USP, 2012. Dissertação de mestrado, 113 p.
82. SILVA, J. R. *Desenvolvimento de Metodologia para Eletrodegradação de Ciprofloxacina por Agentes Oxidantes Gerados *in situ**. São Cristovão, Programa de Pós-graduação em Química – UFSE, 2012. Dissertação de mestrado, 64 p.
83. BROCCENSCHI, R. F. *Determinação e Degradação Eletroquímica do Estrogênio Natural Estrona Usando Anodos de Diamante Dopado com Boro*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – UFSCar, 2013. Tese de doutorado, 202 p.

84. PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode". *Chem. Eng. J.*, **198-199**: 282, 2012.
85. VATISTAS, N.; COMNINELLIS, C.; SERIKAWA, R. M. & PROSPERI, G. "Oxidant production on BDD anodes and advanced oxidation process". IN: *Diamond Electrochemistry*. FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y.; RAO, T. N. & TRYK, D. A. (Eds.). Amsterdam, Elsevier, 2005. p. 477-501.
86. MAHÉ, E.; DEVILLIERS, D. & COMNINELLIS, C. "Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes". *Electrochim. Acta*, **50**: 2263, 2005.
87. PLESKOV, Y. V.; KROTOVA, M. D.; VARNIN, V. P. & TEREMETSKAYA, I. G. "The effect of nondiamond carbon admixture on the electrochemical behavior of polycrystalline CVD-diamond films". *Russ. J. Electrochem.*, **46**: 325, 2010.
88. AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q. & CHERNICHARO, C. A. L. "Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios". *Eng. Sanit. Ambient.*, **11**: 295, 2006.
89. VASCONCELOS, T. G.; KÜMMERER, K.; HENRIQUES, D. M. & MARTINS, A. F. "Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses". *J. Hazard. Mater.*, **169**: 1154, 2009.
90. GIRI, A. S. & GOLDBERGER, A. K. "Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanism". *RSC Adv.*, **4**: 6738, 2014.
91. CALZA, P.; MEDANA, C.; CARBONE, F.; GIANCOTTI, V. & BAIOCCHI, C. "Characterization of intermediate compounds formed upon photoinduced degradation of quinolones by high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage mass spectrometry". *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **22**: 1533, 2008.
92. BORIN, A. C. Reator Eletroquímico de Bancada para Remoção de Íons de Metais a Partir de Efluentes Industriais. São Paulo, Instituto de Química – USP, 1986. Dissertação de mestrado, 138 p.
93. AN, T.; YANG, H.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J. & NIE, X. "Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water". *Appl. Catal., B*, **94**: 288, 2010.
94. WANG, P.; HE, Y. L.; HUANG, C. H. "Oxidation of fluoroquinolone antibiotics and structurally related amines by chlorine dioxide: Reaction kinetics, product and pathway evaluation". *Water Res.*, **44**: 5989, 2010.
95. PRIETO, A.; MÖDER, M.; RODIL, R.; ADRIAN, L.; MARCO-URREA, E. "Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus

- and identification of degradation products". *Bioresource Technol.*, **102**: 10987, 2011.
96. MAIA, A. S.; RIBEIRO, A. R.; AMORIM, C. L.; BARREIRO, J. C.; CASS, Q. B.; CASTRO, P. M. L. & TIRITAN, M. E. "Degradation of fluoroquinolone antibiotics and identification of metabolites/transformation products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry". *J. Chromatogr. A*, **1333**: 87, 2014.
97. LIU, C.; NANABOINA, V; KORSHIN, G. V. & JIANG, W. "Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater". *Water Res.*, **46**: 5235, 2012.
98. WITTE, B. D.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K. & LANGENHOVE, H. V. "Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water". *J. Hazard. Mater.*, **161**: 701, 2009.
99. MAHDI-AHMED, M. & CHIRON, S. "Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfate in wastewater". *J. Hazard. Mater.*, **265**: 41, 2014.
100. PAUL, T.; DODD, M. C. & STRATHMANN, T. J. "Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity". *Water Res.*, **44**: 3121, 2010.
101. ZHANG, H. & HUANG, C. H. "Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide". *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 4474, 2005.

## Apêndice

Neste apêndice são mostrados os espectros daughters (EM/EM) para os íons-produtos  $m/z$  263, 306, 334, 348 e 362, gerados após 2 e 3 horas de eletrooxidação da ciprofloxacina.

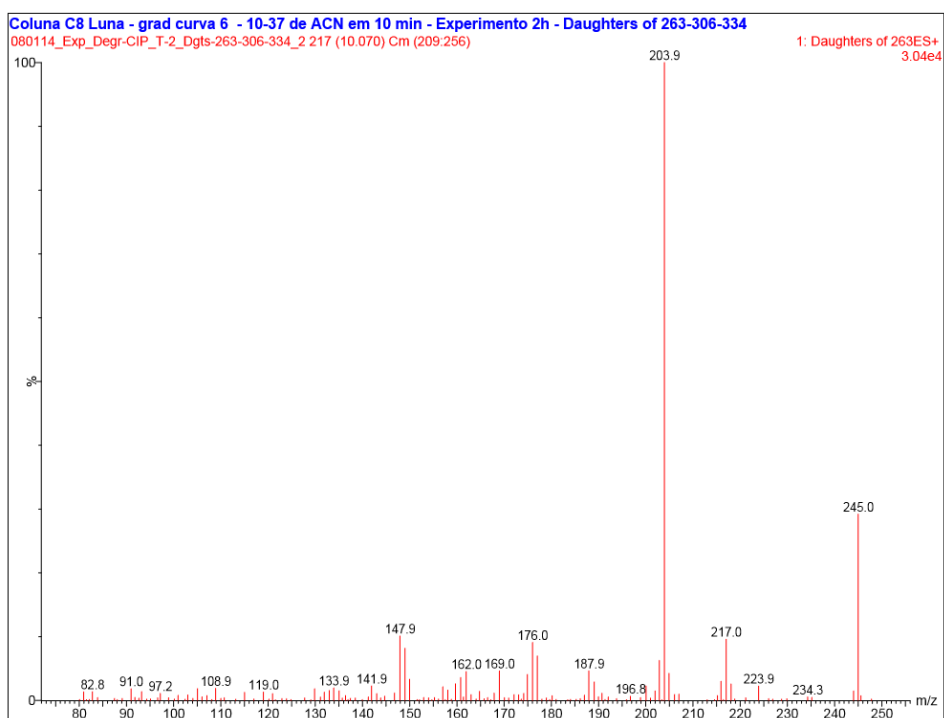


FIGURA A.1 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  263 extraídos de amostra de solução coletada após 2 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

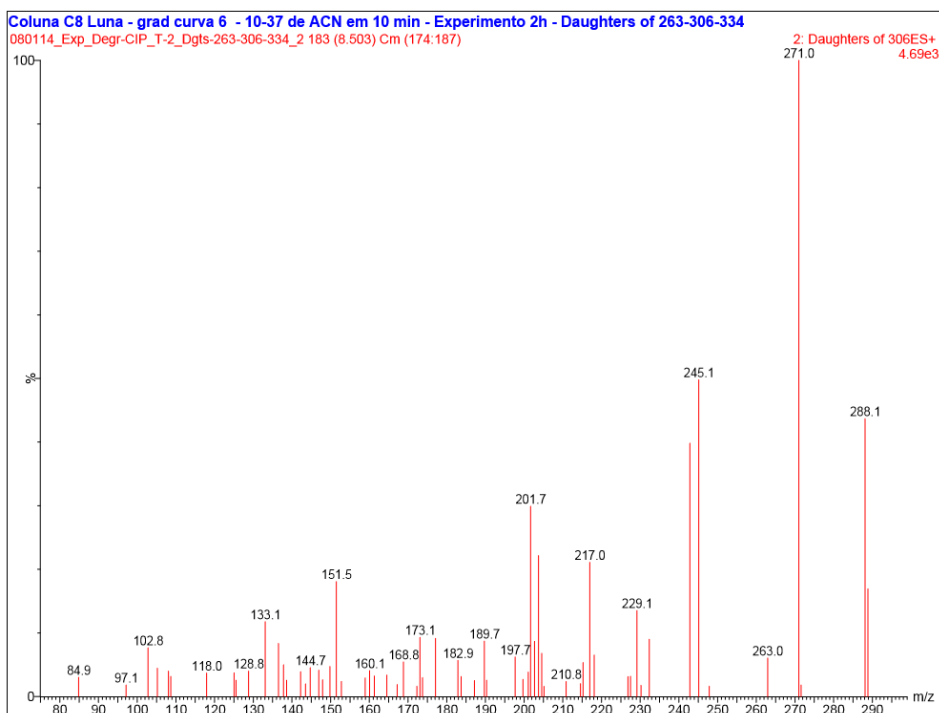


FIGURA A.2 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  306 extraídos de amostra de solução coletada após 2 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

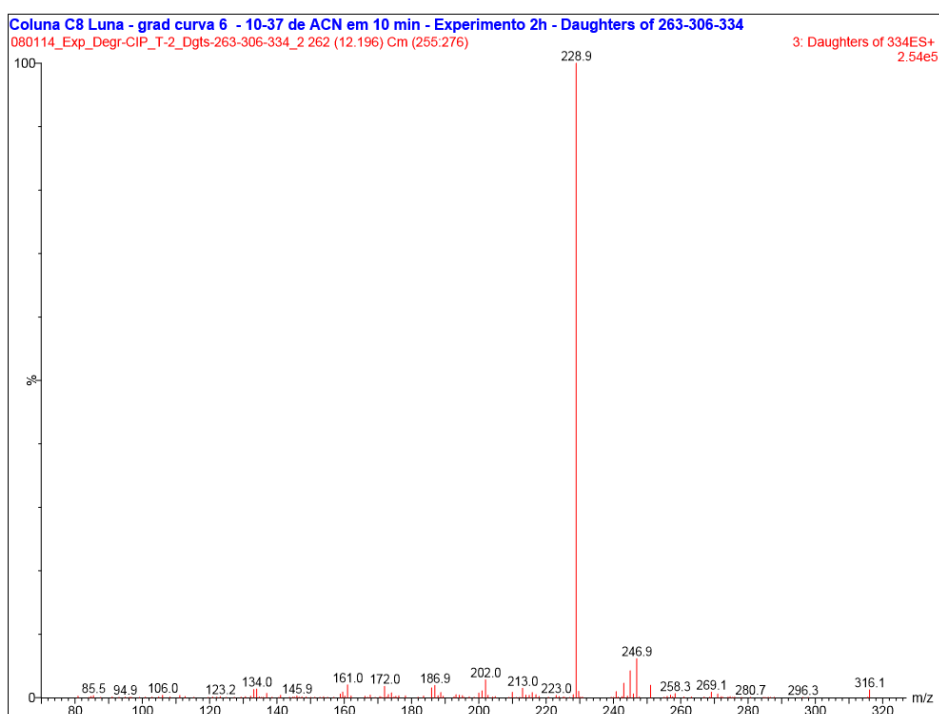


FIGURA A.3 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  334 extraídos de amostra de solução coletada após 2 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

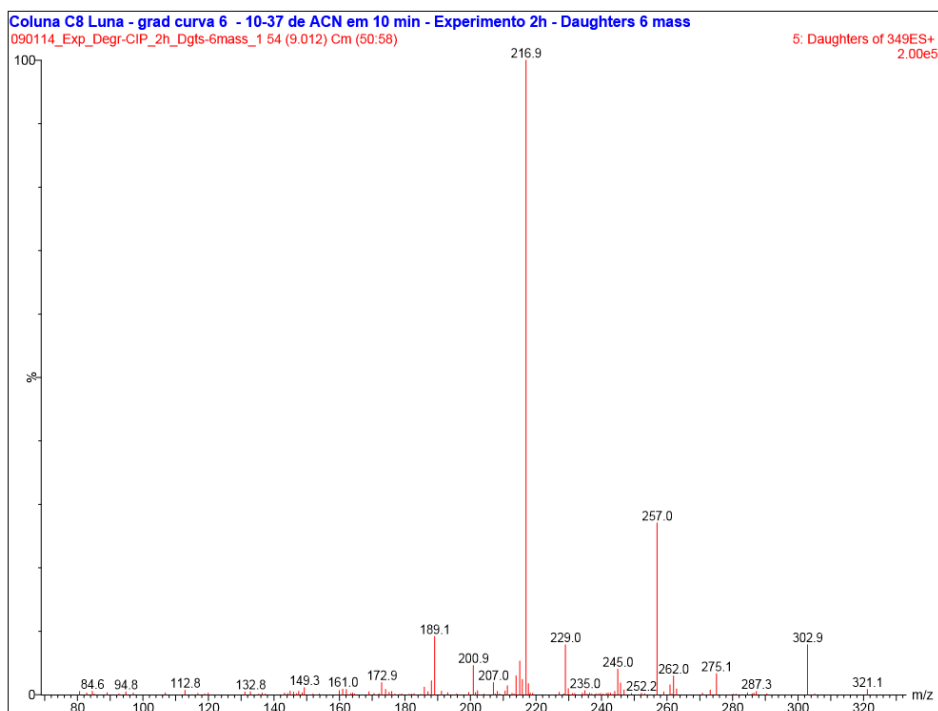


FIGURA A.4 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  348 extraídos de amostra de solução coletada após 2 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

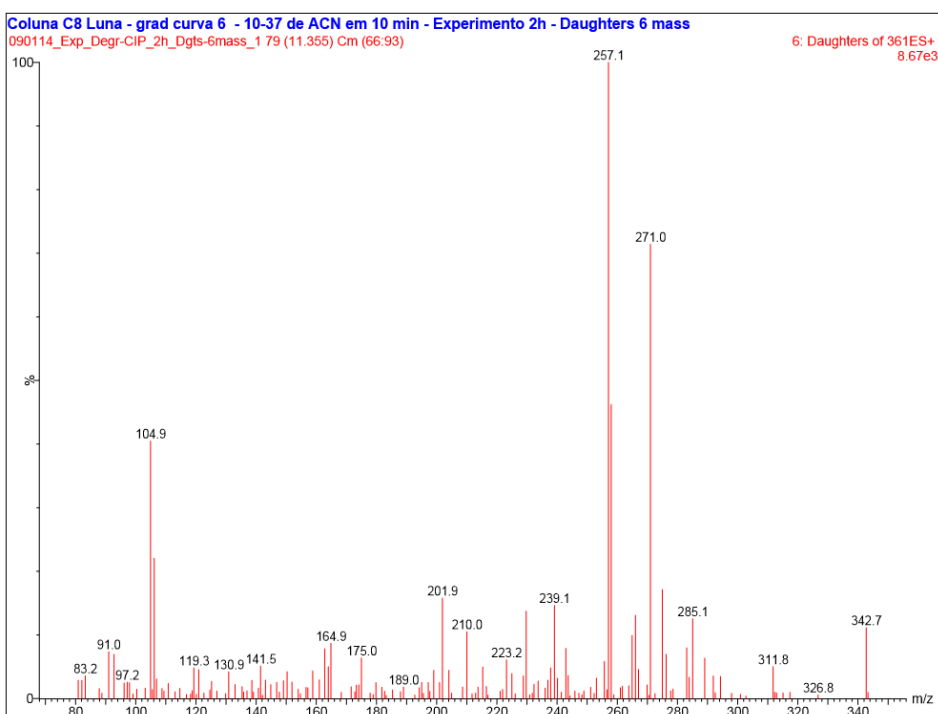


FIGURA A.5 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  362 extraídos de amostra de solução coletada após 2 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

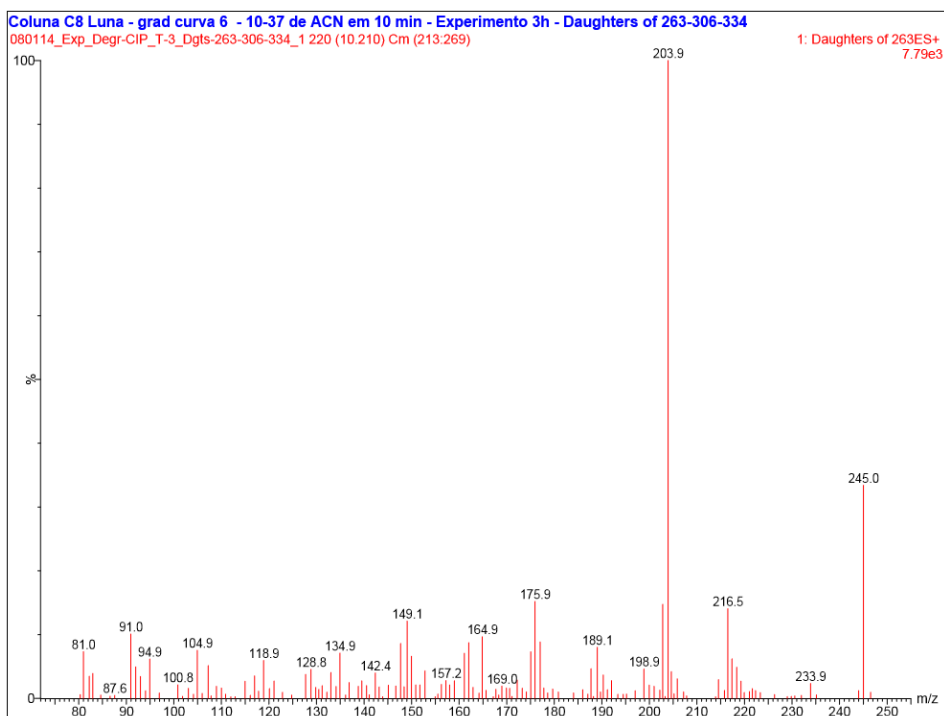


FIGURA A.6 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  263 extraídos de amostra de solução coletada após 3 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

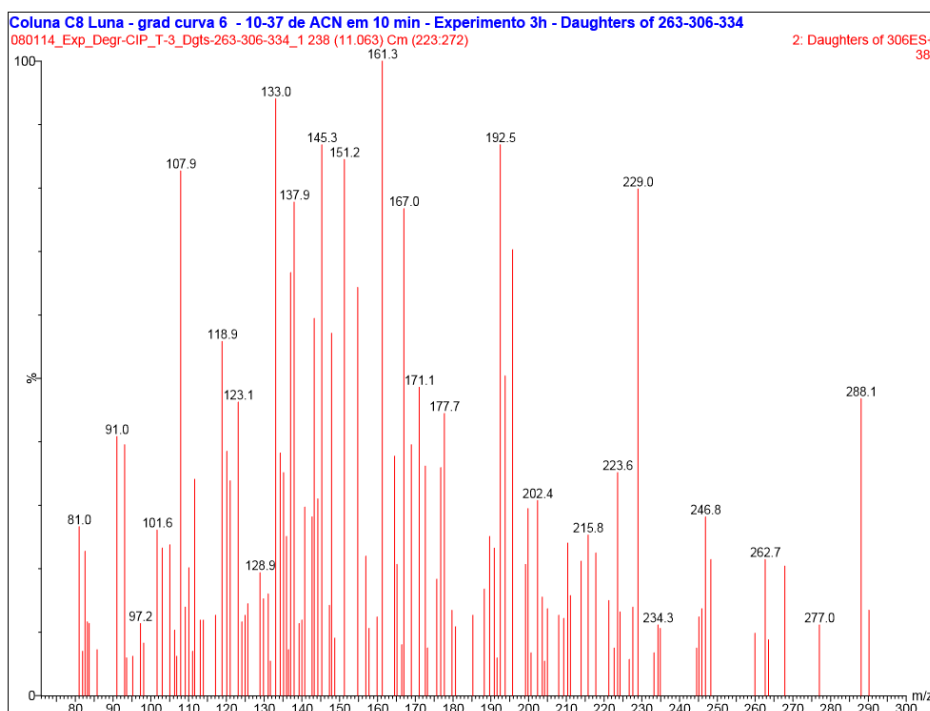


FIGURA A.7 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  306 extraídos de amostra de solução coletada após 3 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.



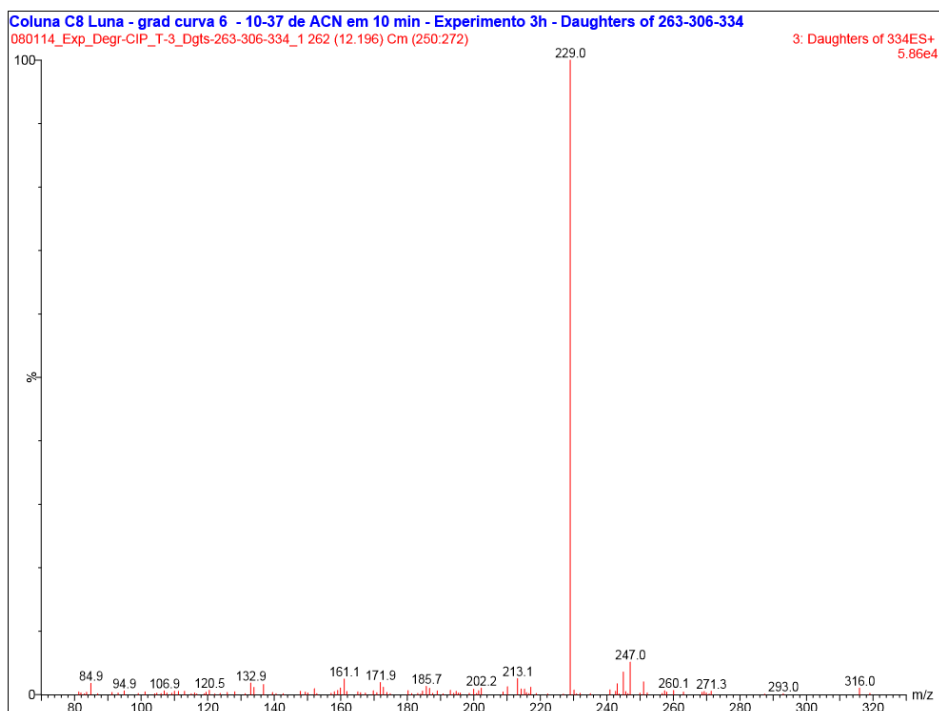


FIGURA A.8 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  334 extraídos de amostra de solução coletada após 3 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

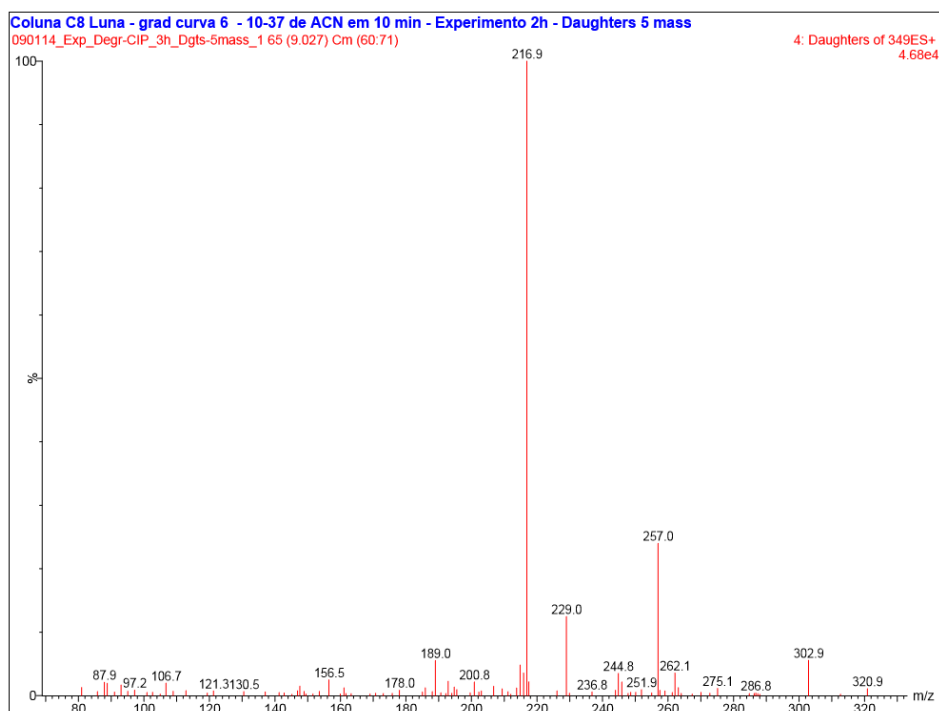


FIGURA A.9 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  348 extraídos de amostra de solução coletada após 3 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.

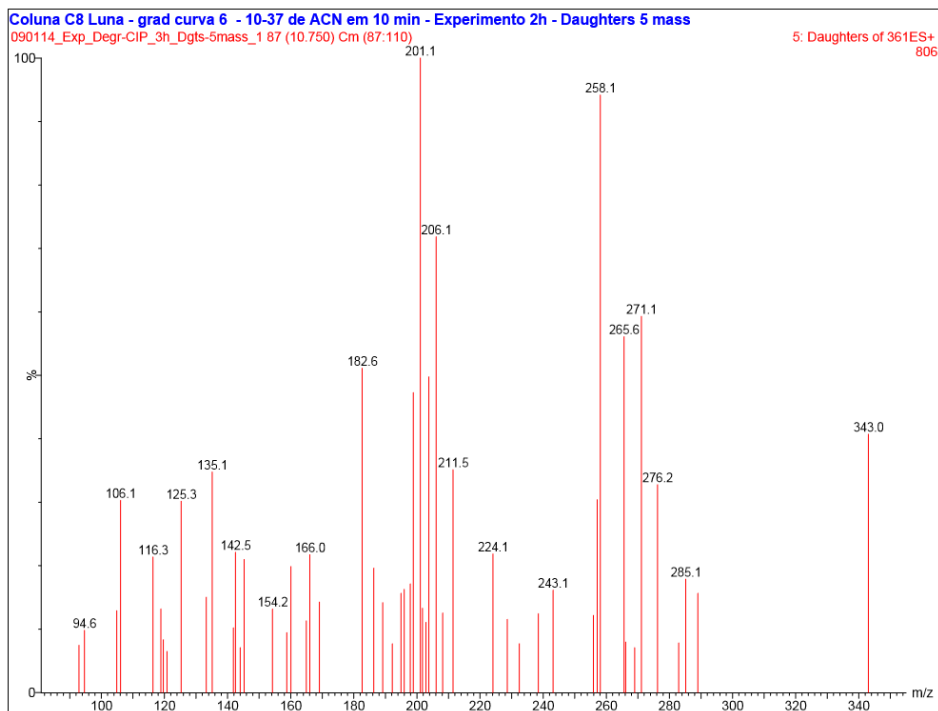


FIGURA A.10 – Espectro de íons fragmento obtidos a partir da análise de íons produto para os íons  $m/z$  362 extraídos de amostra de solução coletada após 3 h de eletrólise de uma solução de ciprofloxacina com um eletrodo de DDB 100 ppm.