

TATIANA DE PONTE VIDA

TRATAMENTO DE MATRIZES AQUOSAS CONTENDO O
ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA POR MEIO DA OXIDAÇÃO POR
OZÔNIO

São Paulo
2014

TATIANA DE PONTE VIDA

TRATAMENTO DE MATRIZES AQUOSAS CONTENDO O
ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA POR MEIO DA OXIDAÇÃO POR
OZÔNIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo para
obtenção de título de Engenheira Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa
Teixeira

São Paulo
2014

*Dedico este trabalho à minha família
e amigos.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e familiares por todo amor e esforço dedicado à minha educação.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pelo aprendizado, orientação e apoio.

À Cintia Bardauil Baptistucci, Jahn Pierre Vargas Garcia, Christiane Fonseca e Katia Ribeiro pelo apoio e assistência experimental durante meu trabalho de iniciação científica e de conclusão de curso.

A todos meus amigos pelo carinho e amizade.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

O desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes é fundamental para a manutenção do bem-estar humano e ambiental. Nesse segmento, destacam-se os Processos Avançados de Oxidação (POA), por apresentarem muitas vantagens em relação aos processos tradicionais. Entre os poluentes que vêm sendo estudados, têm ganhado destaque os fármacos, pois, mesmo em baixas concentrações, trazem problemas ao meio ambiente. Neste trabalho, utiliza-se o POA baseado na oxidação por ozônio para degradar o antibiótico ciprofloxacina (CIP) em uma coluna de contato gás-líquido vertical, com comprimento de 1000 mm e diâmetro de 75 mm. Estudam-se os efeitos da temperatura, vazão de recirculação de corrente líquida pelo reator, matriz aquosa onde o antibiótico foi exposto (água purificada por osmose inversa ou efluente real resultante de tratamento híbrido). Além disso, a partir da análise de concentração de íons em solução ao longo do tempo de tratamento, infere-se que a molécula de CIP seja atacada preferencialmente pelo ozônio no trecho contendo o átomo de flúor, com liberação de F^- para a solução. Essa defluorização da CIP foi comentada por diversos autores na literatura. A degradação de CIP mostrou-se eficiente: em todos os casos estudados obteve-se degradação superior a 50% em 2 minutos de reação e maior que 90% em 4 minutos de reação.

Palavras-chave: Poluição das águas; Tratamento de água e efluentes; Fármacos; Ciprofloxacina; Processo de Oxidação Avançada baseada em Ozônio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais rotas de aporte de fármacos no ambiente (adaptado de Halling-Sorensen <i>et al.</i> , 1998; Heberer, 2002).	14
Figura 2: A Represa Billings, um dos maiores e mais importante reservatório de água da região metropolitana de São Paulo, apresenta contaminação por fármacos.	15
Figura 3: Fórmula estrutural do cloridrato mono-hidratado de ciprofloxacina – CIP (CAS 85721-33-1).	17
Figura 4: O reator tubular (coluna de bolhas para contato gás-líquido) vertical em vidro, com comprimento de 1000 mm e diâmetro interno 75 mm. A Figura (a) mostra uma visão geral da coluna em funcionamento. A Figura (b) destaca as bolhas de mistura gasosa contendo ozônio. A Figura (c) O reator conta com quatro difusores em teflon diametralmente opostos, capazes de distribuir o gás homogeneamente sob a forma de bolhas de pequeno tamanho.	23
Figura 5: Equipamento de cromatografia líquida (HPLC) equipado com detector de fluorescência RF-10AXL.	24
Figura 6: Estação piloto de tratamento híbrido de efluentes do CTH, com destaque para o tanque de tratamento com lodo ativado e enchimento com microrganismos adsorvidos.	25
Figura 7: O efluente coletado no CTH passou por filtragem prévia à adição de CIP.	25
Figura 8: Curvas de calibração para leituras de concentração de CIP no HPLC, empregada para relacionar as áreas dos picos do cromatograma, em diferentes sensibilidades de leitura, com as concentrações de CIP equivalentes.	26
Figura 9: Curva de calibração da vazão pela bomba peristáltica utilizada nos experimentos.	27
Figura 10: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 5.	31
Figura 11: Concentração de O ₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O ₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 5.	31
Figura 12: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 6.	33

Figura 13: Concentração de O ₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O ₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 6.....	33
Figura 14: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 7.	35
Figura 15: Concentração de O ₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O ₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 7.....	35
Figura 16: Gráfico da influência da temperatura da solução na degradação de CIP.	36
Figura 17: Gráfico da influência da temperatura na solução na remoção de CIP após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio.....	37
Figura 18: Gráfico da influência da temperatura da solução no tempo de meia vida da CIP.	37
Figura 19: Gráfico da influência da temperatura da solução na concentração de ozônio na corrente gasosa de saída do reator.	38
Figura 20: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida no reator na degradação de CIP	39
Figura 21: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida no reator na remoção de CIP após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio.....	39
Figura 22: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida no reator no tempo de meia vida da CIP.	40
Figura 23: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida na concentração de ozônio na corrente gasosa de saída do reator.	40
Figura 24: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 8.	43
Figura 25: Concentração de O ₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O ₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 8.....	43
Figura 26: Amostras de CIP em matriz real tratada de 0 a 10 minutos com ozônio – possível análise qualitativa visual.....	44
Figura 27: Gráfico da influência da matriz na degradação de CIP.	45
Figura 28: Gráfico da influência da matriz na remoção de CIP após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio.....	45

Figura 29: Gráfico da influência da matriz no tempo de meia vida da CIP.....	45
Figura 30: Gráfico da influência da matriz na concentração de ozônio na corrente gasosa de saída do reator.....	46
Figura 31: Gráfico comparativo da concentração de ozônio na fase líquida para os 4 experimentos realizados.....	47
Figura 32: Gráfico comparativo da degradação de CIP ao longo do tempo de reação com o aumento da concentração de íons de flúor e nitrogênio na solução.....	48
Figura 33: Mecanismos de degradação da CIP por fotólise e fotocatalise (Sturini et al, 2012).	49
Figura 34: Mecanismo de degradação da enrofloxacin por fotólise em água pura (Yang Li et al., 2011). Observar que o produto 2 é a ciprofloxacina.....	50
Figura 35: Mecanismos de degradação da CIP pelo processo Fenton (Giri e Golder, 2014).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fármacos identificados no Reservatório Billings (Almeida e Weber, 2005).	14
Tabela 2: Ocorrência de ciprofloxacina em diversas partes do mundo e suas respectivas matrizes.....	18
Tabela 3: Condições experimentais e respostas calculadas a partir dos resultados dos experimentos de degradação de CIP feitos durante a IC.	20
Tabela 4: Planejamento dos experimentos de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa.....	28
Tabela 5: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa realizado no dia 26/06/2014.	30
Tabela 6: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa realizado no dia 01/07/2014.	32
Tabela 7: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa realizado no dia 10/07/2014.	34
Tabela 8: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em matriz real (efluente tratado no CTH) realizado no dia 17/07/2014.....	42
Tabela 9: Resultados das análises de cromatografia líquida (HPLC) e cromatografia iônica (IC) para o Exp 3 – TCC.	48

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Revisão Bibliográfica.....	13
2.1. Fármacos e o meio ambiente.....	13
2.2. Tratamento de Águas Residuais Contendo Fármacos.....	15
2.3. Ciprofloxacina	17
3. Contextualização.....	19
4. Objetivos	21
5. Materiais e Métodos.....	22
6. Resultados e Discussão.....	26
6.1. Curvas de Calibração.....	26
6.1.1. HPLC.....	26
6.1.2. Bomba Peristáltica.....	27
6.2. Experimentos com CIP em água purificada por osmose inversa	28
6.2.1. Influência da temperatura na remoção de CIP	36
6.2.2. Influência da vazão de recirculação na remoção de CIP.....	38
6.3. Experimentos com CIP em matriz aquosa real	41
6.3.1. Comparação com o experimento análogo em água purificada por osmose inversa	44
6.4. Análise do ozônio dissolvido na fase aquosa.....	46
6.5. Análise por cromatografia iônica	47
7. Conclusões	52
8. Referências Bibliográficas.....	54

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho de conclusão de curso é uma extensão do projeto de iniciação científica, desenvolvido de agosto de 2011 a julho de 2012, “Tratamento de água contaminada com o antibiótico ciprofloxacina por meio da oxidação por ozônio” orientado pelo Prof. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, com bolsa PIBIC - CNPq. Nele, aprofunda-se o estudo nas situações em que foi identificada degradação mais eficiente do antibiótico, fazendo testes adicionais nessas condições tanto para o antibiótico em água purificada por osmose inversa quanto para o mesmo em matriz aquosa real.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FÁRMACOS E O MEIO AMBIENTE

Fármacos são de grande importância para uso humano, veterinário ou na aquicultura. Porém grande parte dos medicamentos ingeridos (50% a 90%) é excretada sem alteração (Mulroy, 2001), o que pode acarretar dois grandes problemas ao meio ambiente: a contaminação das águas e, no caso dos antibióticos, bactérias podem adquirir resistência a esses fármacos (Bower *et al.*, 1999) pela exposição a concentrações sub-inibitórias (Kummerer, 2004). Dessa forma, resíduos contendo fármacos vêm ganhando grande interesse na área de pesquisa em tratamento de água e efluentes, devido a sua presença crescente no meio ambiente (Clara *et al.*, 2005). A principal rota de entrada de resíduos de fármacos no ambiente é o lançamento de esgotos domésticos, tratados ou não, em cursos de água. No entanto, também devem ser considerados os efluentes de indústrias farmacêuticas, rurais, a presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos e a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade (Melo *et al.*, 2009), além da disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo nas vizinhanças do aterro (Bila e Dezotti, 2003) (Figura 1).

Estes compostos são biologicamente ativos, ou seja, podem provocar impactos ao meio ambiente, mesmo quando presentes em pequenas concentrações. Por outro lado, o efluente gerado por este tipo de indústria e os esgotos domésticos são de difícil tratamento, devido à estabilidade metabólica dos compostos farmacêuticos nele presentes, necessária para ação farmacológica (Dietrich *et al.*, 2002). A ocorrência desses fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres, afetando qualquer nível da hierarquia biológica: célula-órgãos-organismo-população e ecossistema (Bila e Dezotti, 2003). Alguns desses efeitos podem ser observados em concentrações na ordem de ng L^{-1} . Pouco é conhecido sobre o destino e o comportamento dessas substâncias no meio ambiente, e não tem com clareza quais e o quanto os organismos são afetados (Jorgensen e Halling-Sorensen, 2000).

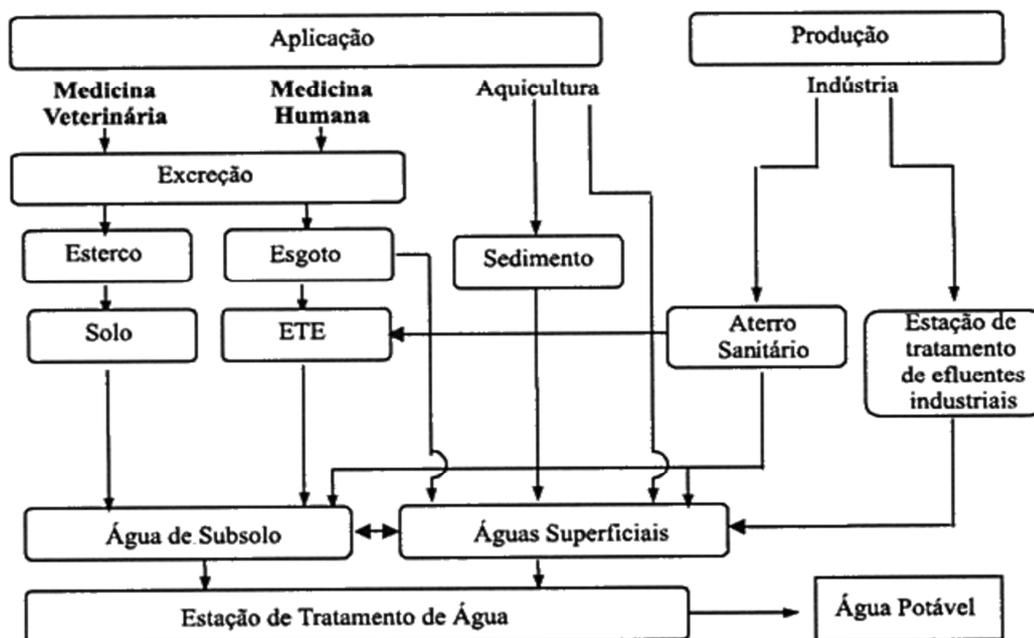


Figura 1: Principais rotas de aporte de fármacos no ambiente (adaptado de Halling-Sorensen *et al.*, 1998; Heberer, 2002).

Um exemplo brasileiro do problema exposto é a contaminação da Represa Billings com fármacos (Tabela 1). Esta, juntamente com a Represa Guarapiranga, constitui o principal reservatório da região metropolitana de São Paulo (CETESB, 1989).

Tabela 1: Fármacos identificados no Reservatório Billings (Almeida e Weber, 2005).

Composto	Emprego	Concentrações médias (ng L⁻¹)
Acetomifen	Antipirético	0,3 - 10,3
Atenolol	Betabloqueador / anti-hipertensivo	0,9 - 16,4
Bezafibrato	Regulador de lipídios	1,2 - 3,7
Buformin	Síntese de insulina / antidiabético	2,6 - 18,4
Cafeína	Antipirético / analgésico / estimulante	0,35 - 28,3
Diazepam	Ansiolítico / uso psiquiátrico	0,2 - 4,8
Diclofenaco	Analgésico / antiinflamatório	8,1 - 394,5
Ibuprofen	Antiinflamatório / analgésico / antipirético	10,0 - 78,2

Na Represa Billings (Figura 2), a presença de traços desses compostos é facilmente explicável, dadas as condições sanitárias desse corpo hídrico, que recebe um volume considerável de esgotos domésticos sem tratamento provenientes das moradias que estão em seu entorno, além de abrigar em sua bacia hidrográfica atividades diversas que produzem efluentes de natureza desconhecida (Almeida e Weber, 2005).



Figura 2: A Represa Billings, um dos maiores e mais importante reservatório de água da região metropolitana de São Paulo, apresenta contaminação por fármacos.

Quando essa carga não recebe nenhum tipo de tratamento, é bem provável que tais compostos estejam sendo acumulados e disponibilizados, tanto na fase líquida como nos sedimentos (Almeida e Weber, 2005).

Também se deve considerar que esses poluentes, juntamente com outras classes de compostos químicos, não são facilmente eliminados no tratamento convencional da água e, mesmo em pequenas concentrações, podem estar presentes diariamente na água consumida pela população (Almeida e Weber, 2005). Dessa forma, um tratamento de água mais eficiente e abrangente se faz necessário.

2.2. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS CONTENDO FÁRMACOS

Existem diversos tipos de tratamentos para a remoção ou eliminação de resíduos de fármacos na água, como filtro biológico, lodo ativado ou processos físico-químicos (Clara *et al.*, 2005; Radjenovic *et al.*, 2007; Freire *et al.*, 2000; Kunz *et al.*, 2002). Dentre estes, os processos biológicos são muito utilizados, porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de

remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, muitos fármacos são recalcitrantes ou tóxicos aos microrganismos (Melo *et al.*, 2009). Tal situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a degradação desses poluentes emergentes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao ambiente.

Nesse sentido, Processos Avançados de Oxidação (POA) têm se mostrado como alternativa para degradação de substâncias recalcitrantes a substâncias menos tóxicas ou mais facilmente biodegradáveis, ou mesmo sua oxidação total, em particular quando em baixas concentrações, como é o caso dos fármacos. Os POA se caracterizam por reações de oxidação com um intermediário fortemente oxidante, o radical hidroxil (HO^\bullet), cujo potencial padrão de redução é $E^\circ=2,80 \text{ V EPH}$. Tais radicais reagem com a maioria dos poluentes orgânicos com baixa seletividade e taxas de reação muito altas (constantes cinéticas da ordem de $10^8\text{-}10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, cf. Oppenländer, 2003) e podem ser formados a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3) (Carballa *et al.*, 2004; Catorceno *et al.*, 2010).

Dentre os POA, podem-se citar: fotólise de peróxido de hidrogênio por meio da radiação UV; fotocatalise heterogênea (semicondutor TiO_2 ativado por UV); processo Fenton (formação de HO^\bullet através da decomposição do H_2O_2 na presença de Fe^{2+} em meio ácido); foto-Fenton (processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ com irradiação UV) e oxidação por ozônio (Melo *et al.*, 2009). No caso deste último, deve-se destacar que o O_3 é altamente oxidante ($E^\circ=2,07 \text{ V EPH}$) e age por meio de duas vias, influenciadas pelo pH do meio. Em meio ácido ($\text{pH} < 4,0$), a reação ocorre via molecular direta, de maneira mais lenta (constantes cinéticas da faixa de $1 - 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) e seletiva, já que o ozônio tende a interagir com insaturações presentes na molécula-alvo. Em meio básico ($\text{pH} > 9$), a reação ocorre a via indireta, de maneira mais rápida, menos seletiva e caracterizada por uma sequência de reações que culminam na formação de radicais hidroxil (Gottschalk *et al.*, 2000; Catorceno *et al.*, 2010), segundo (Melo *et al.*, 2009):



Os radicais hidroxil (HO^\bullet), gerados a partir dessas reações, são altamente reativos, podendo oxidar substratos orgânicos a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (mineralização) (Melo *et al.*, 2009).

2.3. CIPROFLOXACINA

O fármaco estudado neste trabalho é o cloridrato mono-hidratado de ciprofloxacina, ou apenas ciprofloxacina (CIP). É usado como antibiótico, tanto para humanos como para animais. Age contra diversas bactérias gram-positivas e gram-negativas. Sua baixa biodegradabilidade e seus efeitos tóxicos vêm sendo documentados (Kummerer *et al.*, 2000; Al-Ahmad *et al.*, 1999; Hartmann *et al.*, 1999). A ciprofloxacina pode ser encontrada em efluentes de hospitais, estações de tratamento de esgoto e águas superficiais, com concentrações da ordem de ng L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 2 apresenta concentrações de CIP reportadas para águas residuais de estações de tratamento de efluentes (ETE), água superficial ou esgoto bruto em diversas partes do mundo. Estudos mostram que, quando encontrada em ambiente aquoso, a CIP pode ser adsorvida nos sedimentos ou fotodegradada (Cardoza *et al.*, 2005). Sua fórmula estrutural está representada na Figura 3:

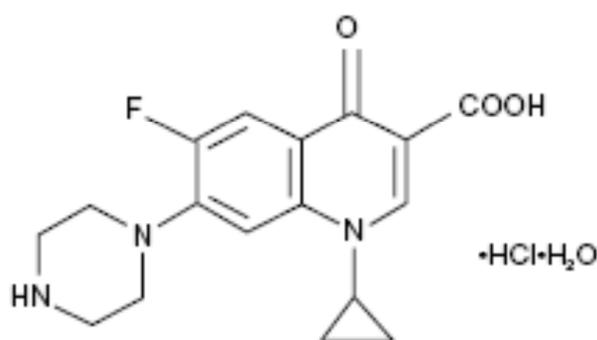


Figura 3: Fórmula estrutural do cloridrato mono-hidratado de ciprofloxacina – CIP (CAS 85721-33-1).

Tabela 2: Ocorrência de ciprofloxacina em diversas partes do mundo e suas respectivas matrizes.

Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matriz	Referência
0,26	Esgoto bruto/Itália	Castiglioni <i>et al.</i> , 2006
0,097	Efluente de ETE/Itália	Castiglioni <i>et al.</i> , 2006
0,06	Efluente de ETE/França	Castiglioni <i>et al.</i> , 2006
0,07	Efluente de ETE/Grécia	Andreozzi <i>et al.</i> , 2003
0,03	Efluente de ETE/Suécia	Andreozzi <i>et al.</i> , 2003
0,37	Efluente de ETE/Suíça	Golet <i>et al.</i> , 2001
65,0	Efluente de ETE hospitalar/Brasil	Martins <i>et al.</i> , 2008
0,02	Água superficial/EUA	Kolpin <i>et al.</i> , 2002

Alguns estudos recentes indicam que a ciprofloxacina apresenta maior reatividade diretamente com o ozônio do que com o radical hidroxil. Porém, tais estudos ainda devem ser aprofundados (Dodd *et al.*, 2006; De Witte *et al.*, 2009; De Witte *et al.*, 2008). Segundo Vasconcelos *et al.* (2009), a oxidação por ozônio eliminou a CIP mais rapidamente do que processos como oxidação foto-induzida, fotocatalise heterogênea e oxidação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Ainda segundo o autor, formaram-se subprodutos após a degradação da ciprofloxacina, embora haja escassez de estudos sobre tais subprodutos, sobre sua toxicidade e biodegradabilidade, por exemplo.

3. CONTEXTUALIZAÇÃO

O desenvolvimento de processos de tratamento água e efluentes é fundamental para o bem-estar humano e ambiental. Nesse segmento, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), em muitos casos considerados mais eficazes que processos tradicionais. Os fármacos têm ganhado destaque como poluentes emergentes, pois mesmo em baixas concentrações trazem problemas ao meio ambiente.

No trabalho de IC citado anteriormente, estudou-se a degradação do antibiótico ciprofloxacina (CIP) por meio de oxidação por ozônio em uma coluna de contato gás-líquido vertical, com comprimento de 1000 mm e diâmetro de 75 mm, operada em batelada com recirculação de líquido. Estudaram-se os efeitos da temperatura (17,5-34,5°C), pH (3,5-7) e concentração de ozônio no gás (7,5-17 mg L⁻¹), com base em um projeto experimental fatorial modificado. Coletaram-se amostras da solução ao longo do tempo, analisadas quanto à concentração de carbono orgânico total (TOC) e à concentração de CIP por meio de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência. A concentração de ozônio na fase gasosa foi medida por espectrofotometria UV em 254 nm.

Considerando o conjunto de experimentos realizados, realizou-se a análise estatística dos resultados experimentais obtidos por meio do *software* Statgraphics Plus. A partir dos perfis de $[CIP]/[CIP]_0$ em função do tempo, definiram-se e calcularam-se cinco respostas (Y_1 - Y_5) que são variáveis dependentes da temperatura, pH e $[O_3]$. A resposta Y_1 é o tempo de meia vida da CIP (em min); Y_2 , Y_3 e Y_4 são as porcentagens de CIP removida após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio, respectivamente; Y_5 é a taxa inicial de remoção de CIP (em mg L⁻¹ min⁻¹). Os valores para as respostas de cada experimento são apresentados na Tabela 3.

A degradação de CIP mostrou-se eficiente: em todos os casos estudados obteve-se degradação superior a 50% em 4 minutos de reação e maior que 90% em 10 minutos de reação. Nos casos em que ocorreram as maiores degradações (experimentos realizados com a maior concentração de ozônio, 17 mg L⁻¹), foram observadas taxas iniciais de reação da ordem de 11 mg L⁻¹ min⁻¹ e remoções de CIP maiores que 90% ao final dos 2 minutos iniciais de reação. Como a concentração

inicial de CIP era relativamente baixa (16,5 mg L⁻¹), sua degradação ocorre rapidamente, mesmo em condições em que a dissolução de ozônio no líquido é desfavorecida (temperatura e pH mais altos).

Tabela 3: Condições experimentais e respostas calculadas a partir dos resultados dos experimentos de degradação de CIP feitos durante a IC.

Exp.	Temperatura (°C)	pH	[O ₃] (mg L ⁻¹)	Y ₁ = t _{1/2} = Tempo de meia vida da CIP (min)	Y ₂ = Remoção de CIP após 2 min (%)	Y ₃ = Remoção de CIP após 4 min (%)	Y ₄ = Remoção de CIP após 10 min (%)	Y ₅ = Taxa inicial de remoção de CIP (mg L ⁻¹ min ⁻¹)
1	17,8	7,0	17,0	0,6	91,1	98,9	99,9	11,8
2	17,5	7,0	7,5	3,9	34,4	52,2	90,5	2,9
3	17,4	3,5	7,4	2,0	54,9	74,2	98,1	3,5
4	17,0	3,5	17,0	1,1	89,5	99,4	99,9	7,9
5	24,9	7,0	16,9	0,6	85,2	98,2	98,7	10,7
6	25,0	7,0	7,6	1,6	59,4	83,0	95,7	5,8
7	25,2	3,5	7,5	3,2	27,0	61,9	98,8	1,6
8	24,9	3,5	17,0	0,6	83,3	99,1	99,9	9,2
9	34,5	7,1	17,0	0,6	93,8	98,5	97,3	11,1
10	35,0	7,0	7,5	2,4	51,5	67,3	95,9	3,5
11	34,9	3,5	7,5	3,7	27,5	56,1	93,0	2,4
12	34,5	3,5	16,6	0,6	90,9	98,9	99,8	12,2
13A	25,0	5,2	12,2	2,7	52,9	80,9	99,9	4,5
13B	24,9	5,2	12,2	2,1	52,9	80,2	99,9	4,6

A remoção de TOC de somente 50% ao final de 30 minutos indica, porém, recalcitrância dos subprodutos orgânicos formados. A análise estatística dos resultados apontou que a concentração de ozônio na corrente gasosa que alimenta o reator é a variável com maior influência na degradação do antibiótico, no seu tempo de meia-vida e na taxa inicial de reação; e que existe uma temperatura intermediária ótima para degradação da CIP, que fornece o melhor compromisso entre cinética eficiente e solubilidade adequada na solução.

4. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é expandir o estudo feito durante o trabalho de IC, da seguinte maneira:

- i. Repetir algumas condições experimentais de T, pH, [O₃] realizadas durante a IC, com medição de ozônio na fase aquosa e diferentes vazões de recirculação do líquido no reator para estudar o efeito de mistura. As condições a serem repetidas serão aquelas em que se obtiveram as maiores remoção de CIP (melhores condições de operação de temperatura, pH e concentração de ozônio na fase gasosa dentre as estudadas – Exp 1 e 5 da IC);
- ii. Estudar a remoção de CIP em matriz aquosa real (efluente da estação de tratamento do CTH – Centro Tecnológico de Hidráulica da USP) nas mesmas condições de T, pH, [O₃] do objetivo (i). em que se obteve maiores remoções de antibiótico;
- iii. Comparar os experimentos feitos com matriz real e os feito com solução de CIP em água tratada por osmose reversa;
- iv. Cromatografia de íons para analisar as amostras tratadas com ozônio quanto à concentração dos íons F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, tentando relacionar essas concentrações ao longo do tempo com o mecanismo de degradação da CIP.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A ciprofloxacina (CIP) [ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-il-quinolina-3-carboxílico] (CAS 85721-33-1) foi adquirida junto à empresa Sigma Aldrich do Brasil Ltda. Ácido orto-fosfórico e a trimetilamina, ambos grau HPLC, foram adquiridos respectivamente da Fluka Analytical e Sigma-Aldrich. Ácido acético glacial ($\leq 100\%$) foi adquirido da Merck e a acetonitrila, grau HPLC, usada tanto para a fase móvel, quanto para a fase estoque, é da J. T. Baker. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água Milli-Q e filtrada com membrana de 0,22 μm .

Para os experimentos, empregou-se um reator tubular (coluna de bolhas para contato gás-líquido) vertical em vidro, com comprimento de 1000 mm e diâmetro interno 75 mm. A solução aquosa de CIP é disposta em um tanque de mistura agitado com agitador mecânico (Marconi, modelo MA 039) e encamisado, a partir do qual é alimentada ao reator por meio de uma bomba peristáltica (Gilson, modelo Minipuls 3). O monitoramento da temperatura e do pH no tanque é realizado por meio de um medidor portátil. O reator dispõe em sua base de uma entrada para a mistura gasosa contendo ozônio, distribuída homogeneamente sob a forma de bolhas de pequeno tamanho a partir de quatro difusores em teflon diametralmente opostos. Os fluxos de líquido e de gás ocorrem em contra-corrente, com o líquido alimentado no topo da coluna. O líquido é recirculado para o tanque de mistura a partir da base da coluna, por meio da mesma bomba peristáltica citada anteriormente. O sistema também conta com a presença de um banho termostático (Julabo, modelo F25), acoplado à camisa do tanque de mistura.

O ozônio é produzido a partir de um gerador por descarga elétrica (Multivácuo, modelo MV-06/220), instalado em uma capela com exaustão, e acoplado a um cilindro de O_2 (99,98%) com válvulas para ajuste de pressão e vazão, medida por meio de um medidor de fluxo mássico (Matheson, modelo 8170). A concentração de ozônio na corrente gasosa à entrada e saída do reator é determinada a partir e medidas de absorvância por meio de um espectrofotômetro UV-visível (Shimadzu, modelo-MultiSpec 1501) com cela de fluxo em quartzo, de caminho óptico 8 mm. A concentração de ozônio na fase líquida é monitorada pelo sensor em linha da Hach Ultra (modelo Orbisphere 510).



Figura 4: O reator tubular (coluna de bolhas para contato gás-líquido) vertical em vidro, com comprimento de 1000 mm e diâmetro interno 75 mm. A Figura (a) mostra uma visão geral da coluna em funcionamento. A Figura (b) destaca as bolhas de mistura gasosa contendo ozônio. A Figura (c) O reator conta com quatro difusores em teflon diametralmente opostos, capazes de distribuir o gás homogeneamente sob a forma de bolhas de pequeno tamanho.

Os experimentos ocorrem em operação batelada com alimentação de ozônio tendo em vista quantificar os efeitos das variáveis estudadas quanto à degradação da CIP e ao desempenho do reator/processo estudado sob diferentes condições. A degradação do fármaco é avaliada a partir de amostras retiradas ao longo do tempo e analisada quanto à concentração de CIP por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (equipamento Shimadzu, modelo 10AD) (Figura 7) operado com detector de fluorescência (Shimadzu, modelo RF-10AXL) e coluna de fase reversa Luna C-18 Phenomenex (150 mm × 3,0 mm, 3 µm), com pré-coluna apropriada.



Figura 5: Equipamento de cromatografia líquida (HPLC) equipado com detector de fluorescência RF-10AXL.

Para os experimentos, o reator tubular é carregado com uma solução de CIP (6 L, com concentração pré-definida) preparada utilizando água purificada por osmose inversa (equipamento Purelab Prima, ELGA), então se ajusta o banho termostático para alcançar a temperatura desejada. Em seguida, o pH e a temperatura são monitoradas por meio de um medidor portátil, calibra-se o espectrofotômetro com corrente de oxigênio puro na cela de fluxo, esperando-se cerca de 10 minutos para estabilização. Na sequência, ajusta-se o dosador do gerador de ozônio até atingir a concentração de ozônio estipulada para o experimento. Aplicadas e estabilizadas todas as condições de operações, dá-se início à alimentação da corrente gasosa contendo O_2+O_3 ao reator e à contagem do tempo de contato gás-líquido.

São coletadas amostras da solução em 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, e analisadas quanto à concentração de CIP por meio de cromatografia líquida e quanto à concentração dos íons F^- , NO_3^- , NH_4^+ por meio de cromatografia iônica. As análises de cromatografia iônica foram realizadas no IAG (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo), através do cromatógrafo Metrohm modelo 850 com detecção condutométrica. Condições analíticas para determinação dos ânions foram: coluna aniônica Metrosep A-Supp5 (250mmx4mm), solução eluente de Na_2CO_3 4,0 mmol L^{-1} / $NaHCO_3$ 1,0 mmol L^{-1} ; vazão de 0,7 mL min^{-1} ; coluna supressora Metrohm e regenerante solução de H_2SO_4 50 mmol L^{-1} - água desionizada sob vazão de 0,8 mL min^{-1} . Para determinação dos cátions as condições analíticas foram: coluna catiônica Metrosep modelo C2 150 (150 x 4 mm) da Metrohm, eluente solução de ácido tartárico 4 mmol

L^{-1} / ácido dipicolínico $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$, fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e sistema de supressão eletrônico Metrohm.

A matriz real utilizada na segunda etapa experimental foi coletada na estação piloto de tratamento híbrido de efluentes do CTH (Centro Tecnológico de Hidráulica da USP) (Figura 6). Essa estação recebe parte do esgoto produzido pelo CRUSP, mistura-o com lixiviado (na proporção 95% esgoto e 5% lixiviado) e trata a mistura de forma híbrida (ação combinada do lodo ativado e uso de enchimento com microrganismos adsorvidos) com o objetivo de deixá-la apta ao encaminhamento para as fontes receptoras. Para a realização do experimento com CIP, o efluente coletado foi previamente filtrado utilizando bomba de vácuo e papel de filtragem rápida (Figura 7). Depois da filtragem e adição de CIP, o experimento em matriz aquosa real foi realizado com a mesma metodologia descrita anteriormente.



Figura 6: Estação piloto de tratamento híbrido de efluentes do CTH, com destaque para o tanque de tratamento com lodo ativado e enchimento com microrganismos adsorvidos.



Figura 7: O efluente coletado no CTH passou por filtragem prévia à adição de CIP.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

6.1.1. HPLC

A calibração da concentração de CIP em solução de água Milli-Q no HPLC foi realizada fazendo-se a leitura em duplicata de 24 amostras com concentrações do antibiótico variando entre $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e 30mg L^{-1} . Dividiu-se as leituras em 4 faixas de sensibilidade padrão do equipamento, para que houvesse uma boa leitura e discernimento das áreas dos picos do cromatograma: “low x1” (concentração de CIP entre $0,1 \text{mg L}^{-1}$ e 30mg L^{-1}), “low x4” (concentração de CIP entre $0,01 \text{mg L}^{-1}$ e 1mg L^{-1}), “medium x16” (concentração de CIP entre $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $60 \mu\text{g L}^{-1}$) e “high x16” (concentração de CIP entre $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1 \mu\text{g L}^{-1}$). Depois tomou-se a média dessas medidas para a construção das curvas de calibração de cada sensibilidade (Figura 8).

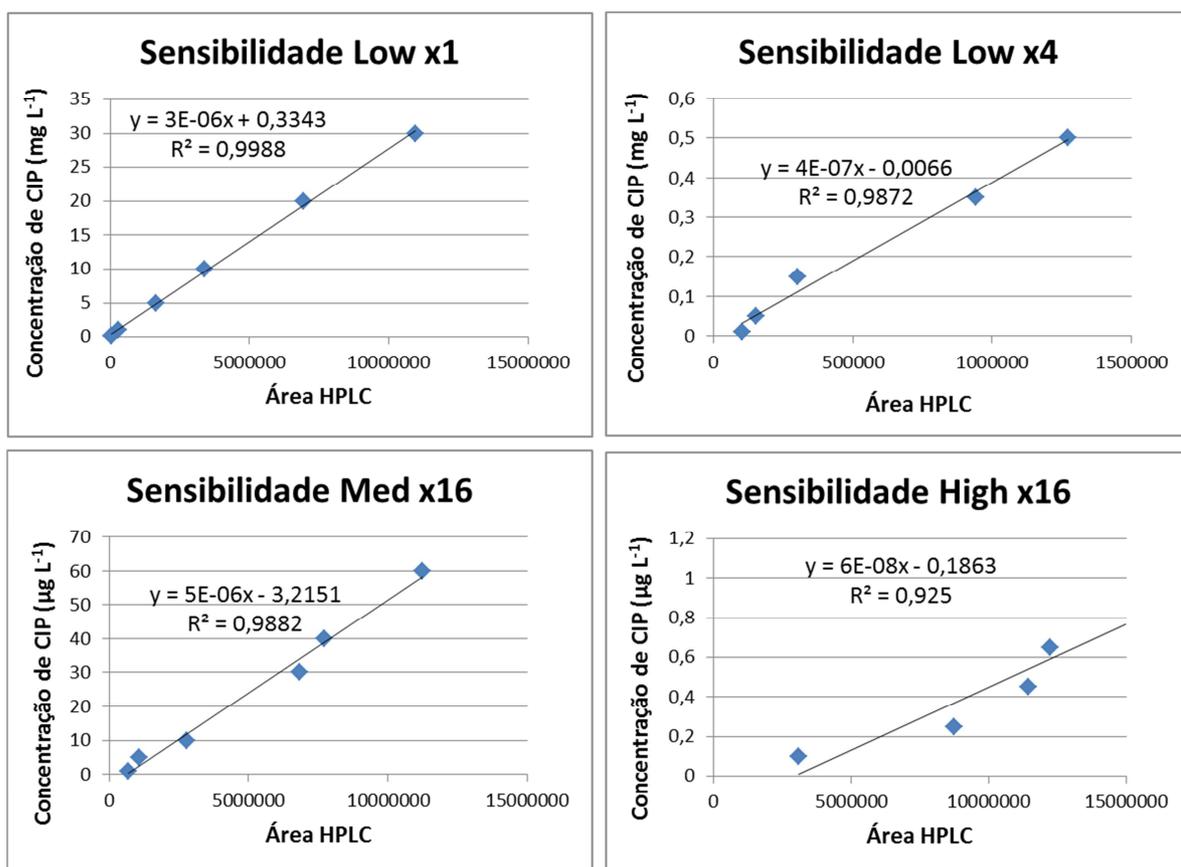


Figura 8: Curvas de calibração para leituras de concentração de CIP no HPLC, empregada para relacionar as áreas dos picos do cromatograma, em diferentes sensibilidades de leitura, com as concentrações de CIP equivalentes.

6.1.2. Bomba Peristáltica

Durante o trabalho de IC, o líquido recirculava entre o reator e o tanque de mistura através do auxílio de duas bombas centrífugas, que forneciam uma vazão de 100 L h^{-1} (que era ajustada manualmente com o auxílio de rotômetro e válvulas agulha). Para o TCC, as bombas centrífugas foram substituídas por uma bomba peristáltica com duas entradas (uma usada para bombear o líquido do tanque de mistura para o reator e a outra para bombear o líquido do reator para o tanque de mistura). A vantagem do uso desse tipo de bomba foi a simplificação do controle da vazão de recirculação, sem necessidade de ajustes manuais já que um mesmo rotor fazia os dois bombeamentos, mantendo o nível do reator e do tanque estáveis intrinsecamente. Por outro lado, a vazão máxima fornecida pela bomba era de 14 L h^{-1} , cerca de 7 vezes menor do que a vazão que era usada na antiga bomba centrífuga.

A calibração foi feita fixando-se cinco vazões distintas no painel da bomba, para cada uma tomou-se nota do tempo para obtenção de um volume fixado na proveta, e com essas informações calculou-se as vazões reais, plotando a curva de calibração (Figura 9).

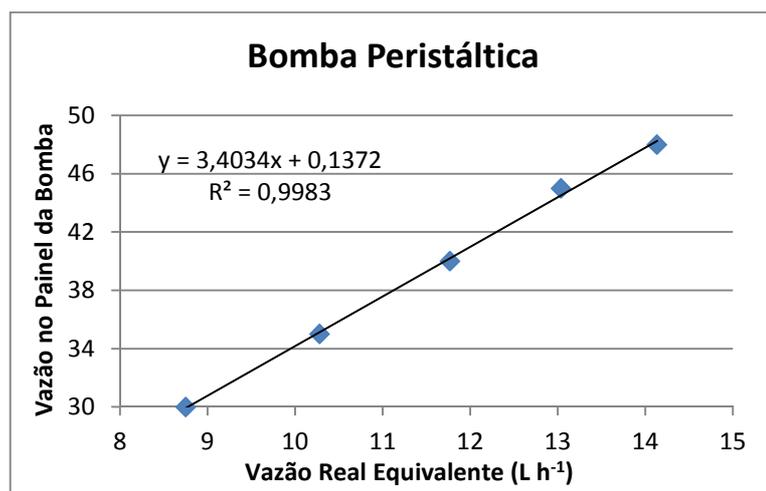


Figura 9: Curva de calibração da vazão pela bomba peristáltica utilizada nos experimentos.

6.2. EXPERIMENTOS COM CIP EM ÁGUA PURIFICADA POR OSMOSE INVERSA

Nessa etapa do trabalho foram realizados três experimentos de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa, todos com concentração inicial de CIP de 16,5 mg L⁻¹; concentração de ozônio na corrente alimentada ao reator 17 mg L⁻¹; pH 7,0; temperatura da solução variando entre 17,6 e 25,5 °C e vazão de recirculação do líquido pelo reator entre 7 e 14 L h⁻¹ (Tabela 4). Coletaram-se amostras à saída do reator em 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de reação, que foram analisadas quanto à concentração de CIP através de leituras no HPLC e um dos experimentos quanto à concentração dos íons F⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ através de leituras por cromatografia iônica no IAG. As condições e resultados dos experimentos estão apresentados nas Tabelas 5 a 7. Os gráficos correspondentes são apresentados nas Figuras 10 a 15.

Tabela 4: Planejamento dos experimentos de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa.

Experimento	Temperatura (°C)	pH	[O₃] (mg L⁻¹)	Vazão de recirculação (L h⁻¹)
Exp 1 - TCC	17,6	7,0	17,0	14,0
Exp 2 - TCC	25,5	7,0	17,0	14,0
Exp 3 - TCC	17,8	7,0	17,0	7,0

Essas condições de temperatura, pH e concentração de ozônio foram escolhidas por terem resultado nas remoções mais eficientes da CIP dentre as estudadas durante a IC (condições dos experimentos 1 e 5 da IC, Tabela 3). Diferindo que durante a IC os experimentos foram feitos com vazão de recirculação no reator de 100 L h⁻¹ e no TCC com 14,0 ou 7,0 L h⁻¹.

Para cada experimento do TCC também foram calculadas as cinco respostas (Y1 a Y5) definidas durante o trabalho de IC (apresentadas na Tabela 3) para efeito de comparação. A resposta Y1 é o tempo de meia vida da CIP (em min); as respostas Y2, Y3 e Y4 são, respectivamente, a remoções de CIP nos instantes de

tempo $t=2\text{min}$, $t=4\text{ min}$ e $t=10\text{ min}$ (massa de CIP degradada até o instante t dividido pela massa de CIP no instante $t=0\text{ min}$ de início na reação. Os valores são expressos em %); a resposta $Y5$ é a taxa inicial de remoção de CIP (em $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$). Essas respostas estão apresentadas nas Tabelas 5 a 7.

O modelo de gráfico encontrado nas Figuras 11, 13, 15 pode ser interpretado da seguinte maneira: nos 5 primeiros minutos pode-se observar um patamar de concentração nula referente ao estabelecimento da linha de base do espectrofotômetro com corrente de oxigênio 99,98%; em seguida há uma subida rápida de concentração devido ao acionamento do gerador de ozônio. Na sequência forma-se um patamar com a máxima concentração de ozônio no sistema, estando esse patamar estabilizado (cerca de 10 minutos) desativa-se o by-pass pelo reator, a corrente gasosa com ozônio começa a passar pelo reator tubular, observa-se nesse momento uma queda abrupta do patamar e depois uma curva ascendente com tendência de estabilização em um novo patamar mais baixo que o primeiro. Isso ocorre pois, além da taxa de dissolução e degradação do ozônio, deve-se levar em conta a taxa de reação do ozônio com a CIP e os produtos de degradação da CIP (que juntos formam o TOC remanescente). Neste caso, o patamar horizontal só será formado quando toda a CIP e todos os subprodutos orgânicos forem removidos.

Tabela 5: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa realizado no dia 26/06/2014.

Exp 1 - TCC

[CIP] = 16,5 mg L⁻¹

pH = 7,0

[O₃] = 17,0 mg L⁻¹ (Absorbância equivalente : 1,045)

Temperatura da solução: 17,6°C

Vazão de alimentação gasosa no reator: 2,94 L min⁻¹

Vazão de alimentação líquida no reator: 14 L h⁻¹

Data de realização do experimento: 26/06/14

HPLC						
Tempo (min)	Sensibilidade da Leitura	Área	[CIP] (mg L ⁻¹)	[CIP] / [CIP] ₀	Temperatura Solução (°C)	pH
0	low x1	6477911	19,77	1,00	17,9	7,00
1	low x1	4479079	13,77	0,70	17,8	7,06
2	low x1	1669700	5,34	0,27	17,6	7,14
4	low x4	1022863	0,74	0,04	17,6	6,97
6	low x4	184192	0,40	0,02	17,6	7,08
8	low x4	130316	0,38	0,02	17,5	6,91
10	med x16	3411132	0,01	0,00	17,5	7,15
15	med x16	89007	-	-	17,6	7,13
20	high x16	5642577	0,00	0,00	17,7	7,05
25	high x16	3560538	0,00	0,00	17,5	6,97
30	high x16	4291676	0,00	0,00	17,7	7,03
Média					17,6	7,04

Respostas:

Y1	Tempo de meia vida da CIP (t _{1/2})	1,4	min
Y2	Remoção após 2 min	73,0	%
Y3	Remoção após 4 min	96,3	%
Y4	Remoção após 10 min	99,9	%
Y5	Taxa inicial de remoção da CIP	-4,8	mg L ⁻¹ min ⁻¹

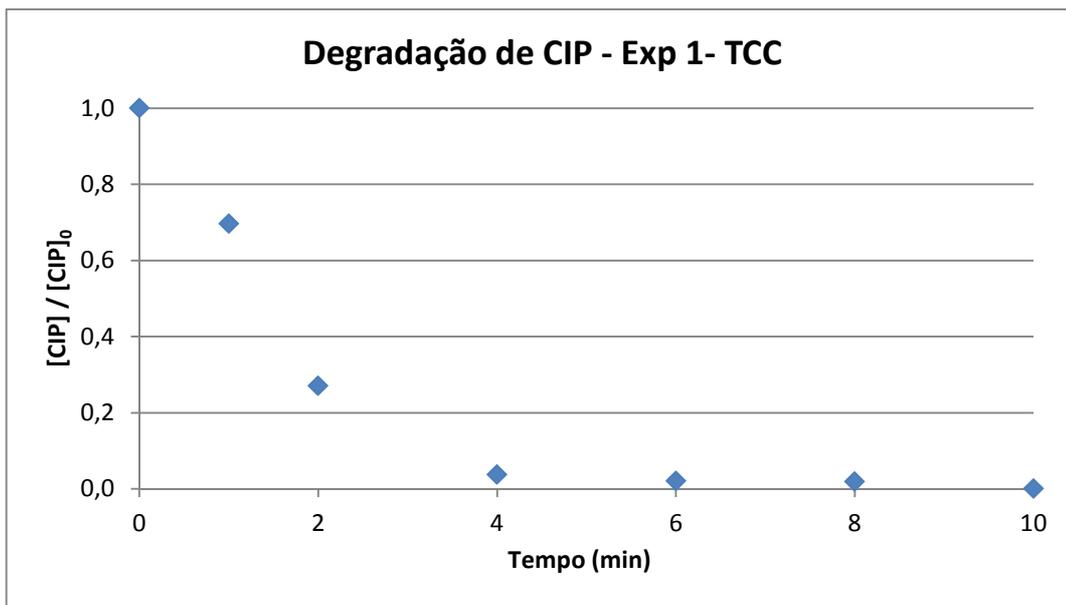


Figura 10: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 5.

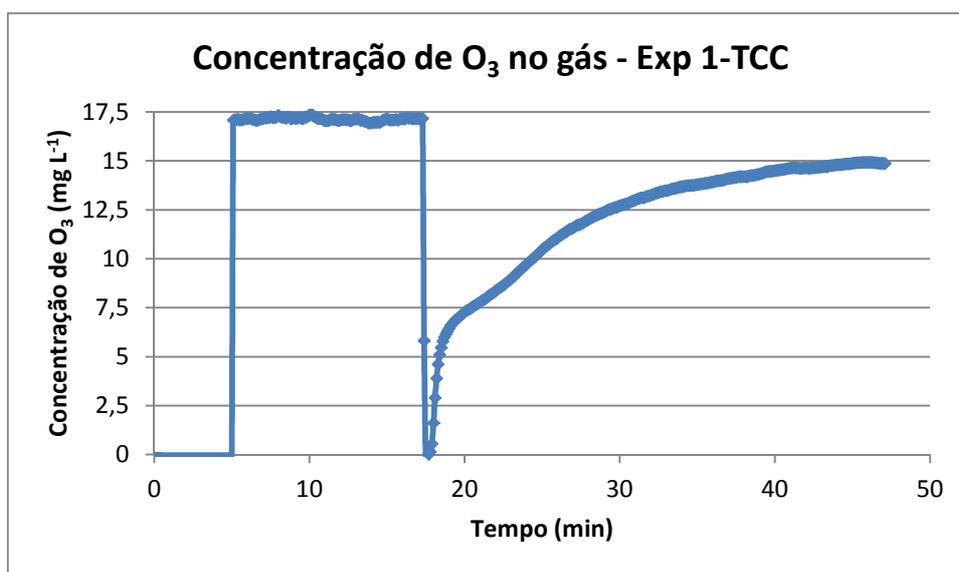


Figura 11: Concentração de O₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 5.

Tabela 6: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa realizado no dia 01/07/2014.

Exp 2 - TCC

[CIP] = 16,5 mg L⁻¹

pH = 7,0

[O₃] = 17,0 mg L⁻¹ (Absorbância equivalente : 1,045)

Temperatura da solução: 25,5 °C

Vazão de alimentação gasosa no reator: 2,94 L min⁻¹

Vazão de alimentação líquida no reator: 14 L h⁻¹

Data de realização do experimento: 01/07/14

HPLC						
Tempo (min)	Sensibilidade da Leitura	Área	[CIP] (mg L ⁻¹)	[CIP] / [CIP] ₀	Temperatura Solução (°C)	pH
0	low x1	6435666	19,64	1,00	25,0	7,03
1	low x1	5235912	16,04	0,82	24,8	7,03
2	low x1	2310129	7,26	0,37	24,9	7,07
4	low x1	200966	0,94	0,05	25,1	7,02
6	low x4	356328	0,47	0,02	25,4	7,04
8	low x4	263877	0,43	0,02	25,6	7,13
10	med x16	10572556	0,05	0,00	25,6	6,50
15	med x16	721155	0,00	0,00	25,1	7,10
20	high x16	8555838	0,00	0,00	25,0	7,30
25	high x16	5359525	0,00	0,00	26,8	7,10
30	high x16	5812739	0,00	0,00	26,8	7,05
Média					25,5	7,03

Respostas:			
Y1	Tempo de meia vida da CIP(t _{1/2})	1,7	min
Y2	Remoção após 2 min	63,0	%
Y3	Remoção após 4 min	95,2	%
Y4	Remoção após 10 min	99,7	%
Y5	Taxa inicial de remoção da CIP	-1,0	mg L ⁻¹ min ⁻¹

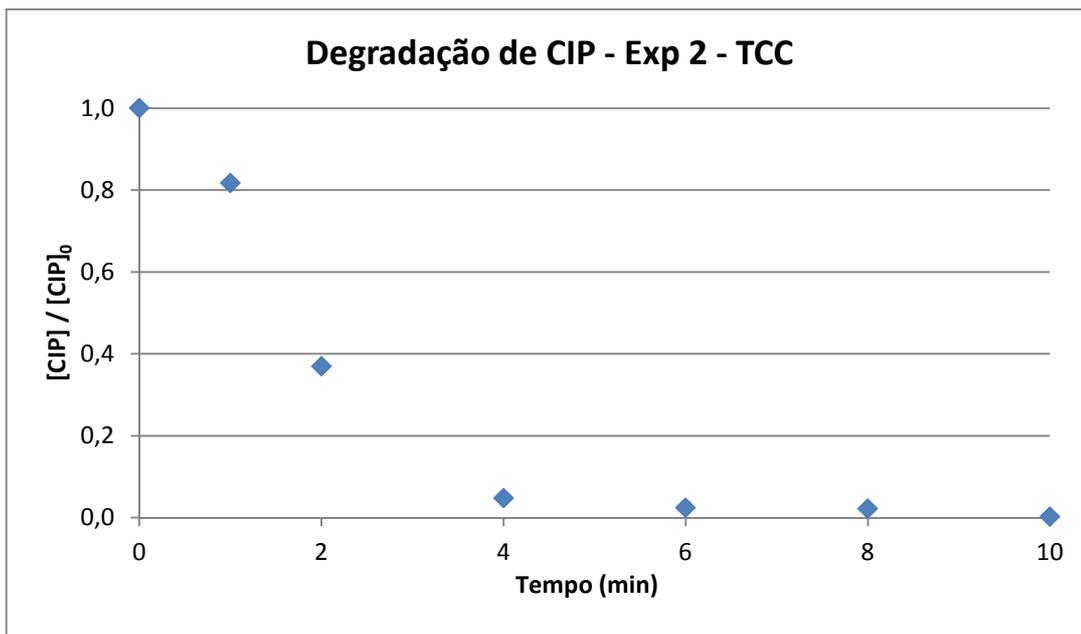


Figura 12: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 6.

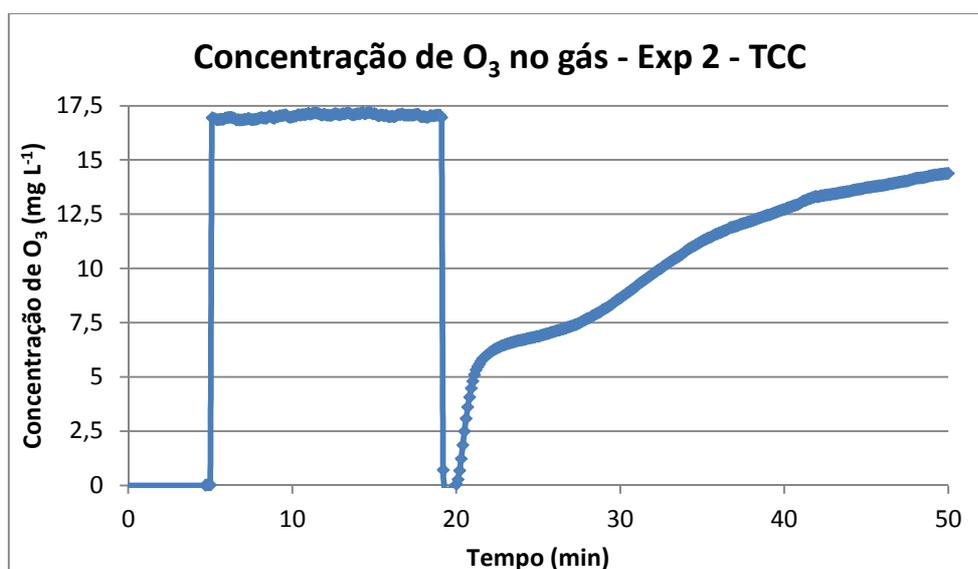


Figura 13: Concentração de O₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 6.

Tabela 7: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em água purificada por osmose inversa realizado no dia 10/07/2014.

Exp 3 - TCC

[CIP] = 16,5 mg L⁻¹

pH = 7,0

[O₃] = 17,0 mg L⁻¹ (Absorbância equivalente : 1,045)

Temperatura da solução: 17,6 °C

Vazão de alimentação gasosa no reator: 2,94 L min⁻¹

Vazão de alimentação líquida no reator: 7 L h⁻¹

Data de realização do experimento: 10/07/14

HPLC						
Tempo (min)	Sensibilidade da Leitura	Área	[CIP] (mg L ⁻¹)	[CIP] / [CIP] ₀	Temperatura Solução (°C)	pH
0	low x1	6515336	19,88	1,00	17,5	7,10
1	low x1	6400120	19,53	0,98	17,5	6,50
2	low x1	2483640	7,79	0,39	17,5	7,02
4	low x4	2252402	1,23	0,06	17,6	7,00
6	low x4	303947	0,45	0,02	17,6	6,98
8	med x16	4334017	0,02	0,00	17,6	7,30
10	med x16	2886353	0,01	0,00	17,6	7,10
15	high x16	9768018	0,00	0,00	17,7	6,96
20	high x16	9604692	0,00	0,00	17,7	7,06
25	high x16	3706572	0,00	0,00	17,7	7,16
30	high x16	3656070	0,00	0,00	17,8	7,05
Média					17,6	7,02

Respostas:			
Y1	Tempo de meia vida da CIP(t _{1/2})	1,73	min
Y2	Remoção após 2 min	60,8	%
Y3	Remoção após 4 min	93,8	%
Y4	Remoção após 10 min	99,9	%
Y5	Taxa inicial de remoção da CIP	5,4	mg L ⁻¹ min ⁻¹

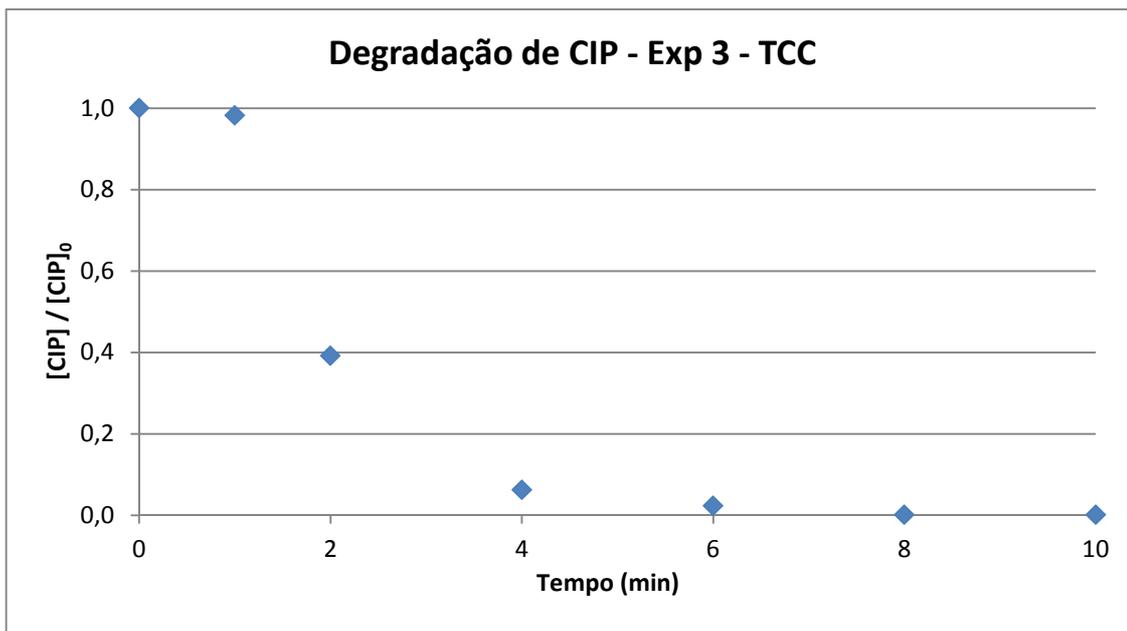


Figura 14: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 7.

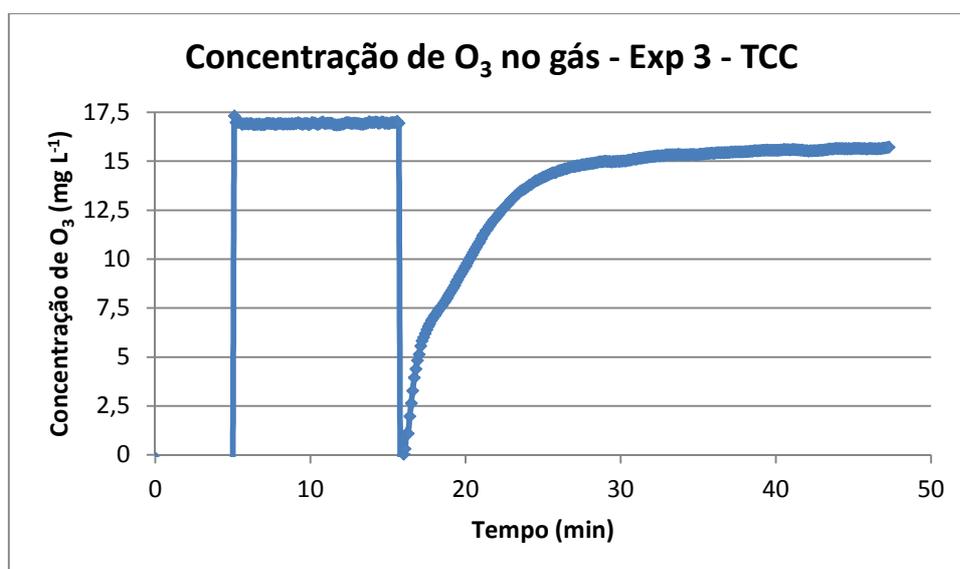


Figura 15: Concentração de O₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 7.

6.2.1. Influência da temperatura na remoção de CIP

Os experimentos Exp 1-TCC e Exp 2-TCC foram feitos no mesmo pH (pH 7,0), mesma concentração de ozônio na corrente de entrada (17 mg L^{-1}) e mesma vazão de recirculação líquida no reator (14 L h^{-1}), diferindo apenas na temperatura ($17,6$ e $25,5^\circ\text{C}$). Observa-se na Figura 16 que a degradação foi um pouco mais eficiente no experimento Exp 1-TCC, de temperatura mais baixa. Esse fato pode ser explicado devido à maior dissolução de ozônio na água em temperaturas mais baixas (Figura 31). Essa maior eficiência é refletida também numa maior remoção do antibiótico após 2 e 4 minutos de reação para o experimento Exp 1-TCC quando comparado ao Exp 2-TCC (após 10 minutos de reação a remoção é praticamente completa para as duas condições experimentais) (Figura 17) e a um tempo de meia vida menor (Figura 18).

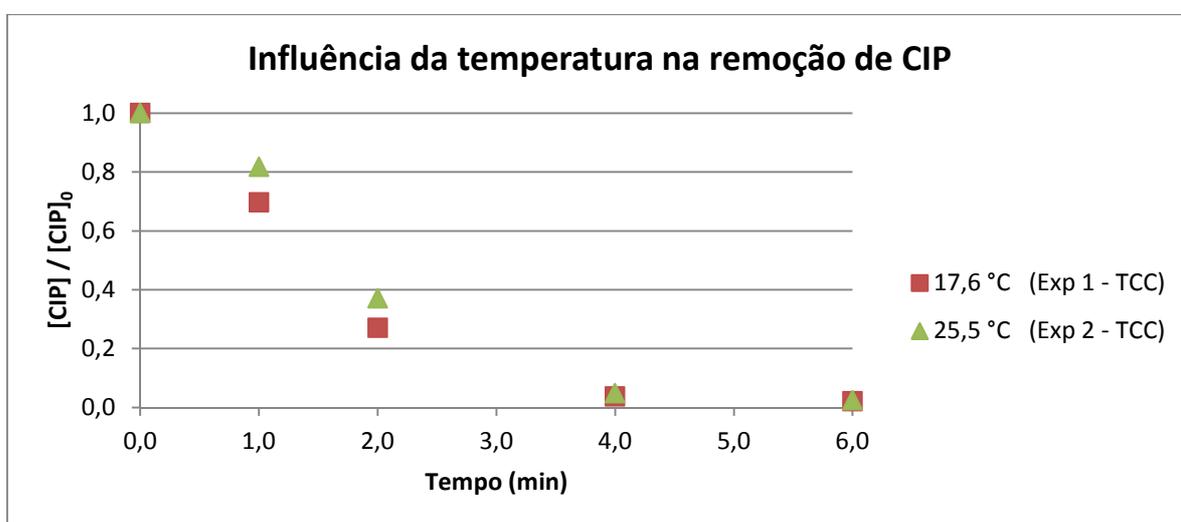


Figura 16: Gráfico da influência da temperatura da solução na degradação de CIP.

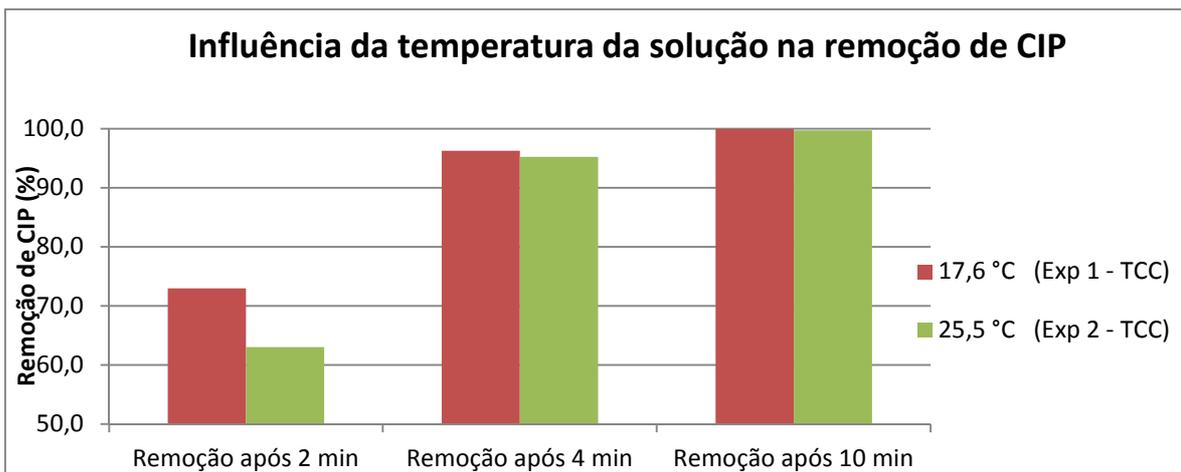


Figura 17: Gráfico da influência da temperatura na solução na remoção de CIP após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio.

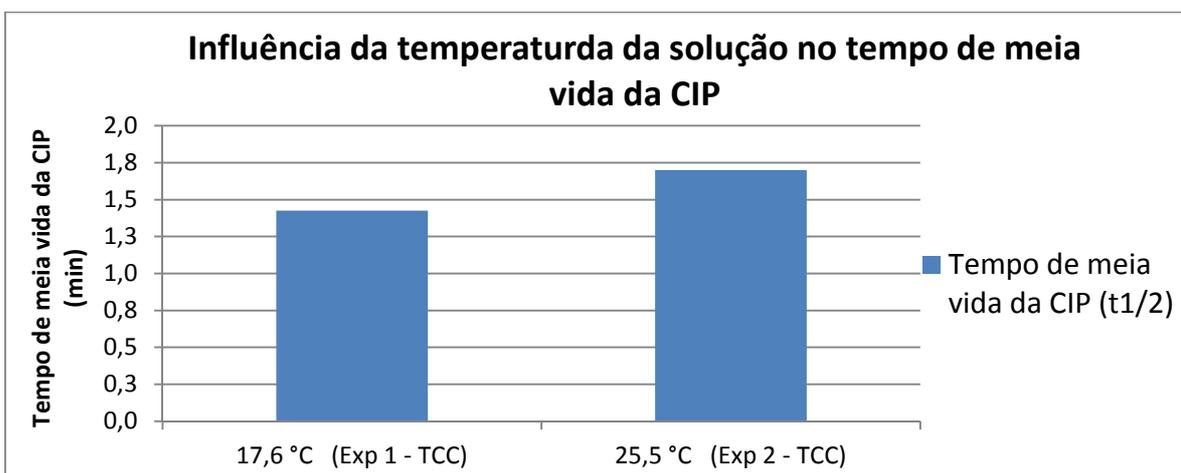


Figura 18: Gráfico da influência da temperatura da solução no tempo de meia vida da CIP.

A Figura 19 confirma o discutido anteriormente, já que a curva de concentração de ozônio na saída do reator para o experimento 1, feito a uma menor temperatura, tende à formação de um patamar em 15 mg L^{-1} antes do experimento 2 feito a uma maior temperatura, indicando um consumo maior e mais rápido de ozônio da corrente gasosa para o primeiro caso (e logo uma degradação mais eficaz da CIP e seus subprodutos).

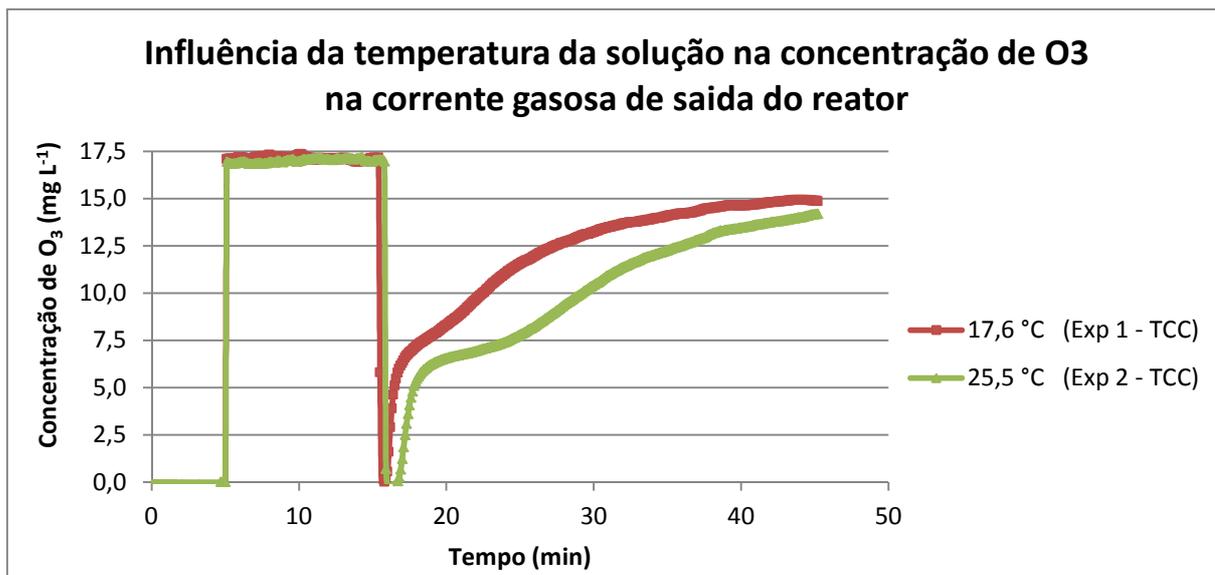


Figura 19: Gráfico da influência da temperatura da solução na concentração de ozônio na corrente gasosa de saída do reator.

6.2.2. Influência da vazão de recirculação na remoção de CIP

Os experimentos Exp 3-TCC, Exp 1-TCC e Exp 1-IC foram realizados nas mesmas condições de pH (pH 7,0), concentração de ozônio na corrente de entrada (17 mg L^{-1}) e temperatura ($17,6 \text{ }^\circ\text{C}$), diferindo apenas na vazão de recirculação líquida no reator (7 , 14 e 100 L h^{-1} respectivamente). Observa-se na Figura 20 que quanto maior a vazão de recirculação líquida do reator, mais eficiente a degradação de CIP. Essa maior eficiência é refletida também numa maior remoção do antibiótico após 2 e 4 minutos de reação (após 10 minutos de reação a remoção é praticamente completa para as três condições experimentais) (Figura 21) e a um tempo de meia vida menor (Figura 22).

Notar que para a vazão mais baixa de recirculação (7 L h^{-1} , Exp 3 - TCC) existe uma espécie de tempo de indução, já que a degradação fica muito limitada pela baixa concentração de ozônio dissolvido. Assim, é necessário que esta aumente até que a CIP comece a ser degradada (Figura 23). Além disso, é interessante observar que no experimento feito à maior vazão de recirculação (100 L h^{-1} , Exp 1 - IC) ao tirar o sistema do *by-pass* a concentração de ozônio na corrente gasosa à saída do reator não vai a zero como nos outros dois experimentos, evidenciando bem nesse caso o efeito de mistura, que permitiu uma transferência

de massa de ozônio da fase gasosa para a líquida de maneira bem eficiente, uma dissolução de ozônio bem rápida. Já para os outros dois experimentos feitos com menor recirculação de líquido o efeito de mistura foi limitado, demorando mais para ocorrência da dissolução do ozônio e conseqüentemente para a degradação plena do antibiótico, conforme evidenciado nas Figuras 20 a 24.

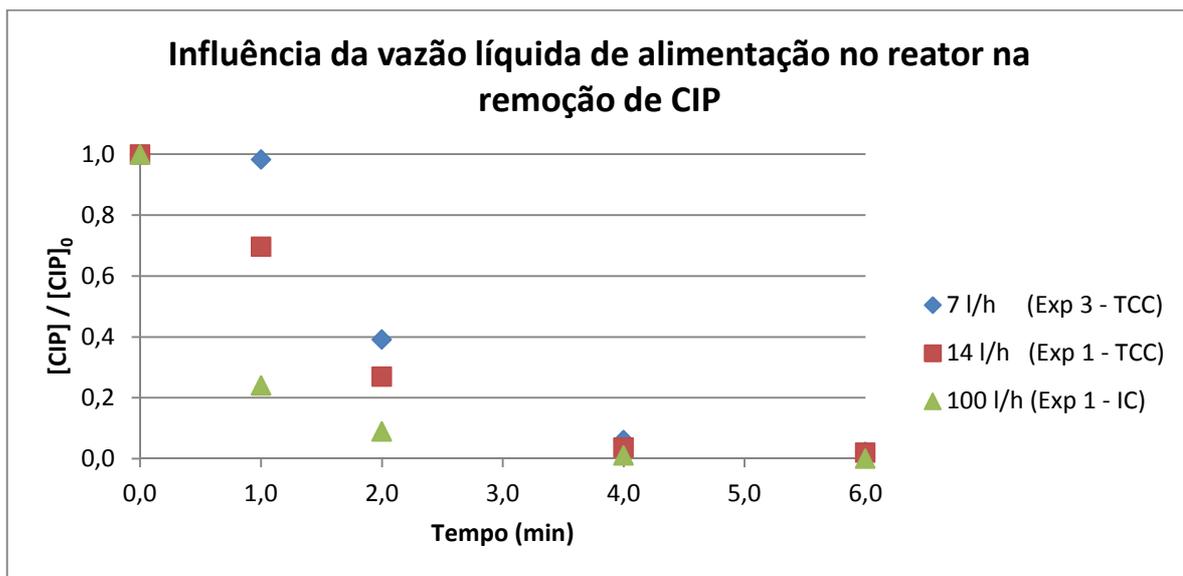


Figura 20: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida no reator na degradação de CIP

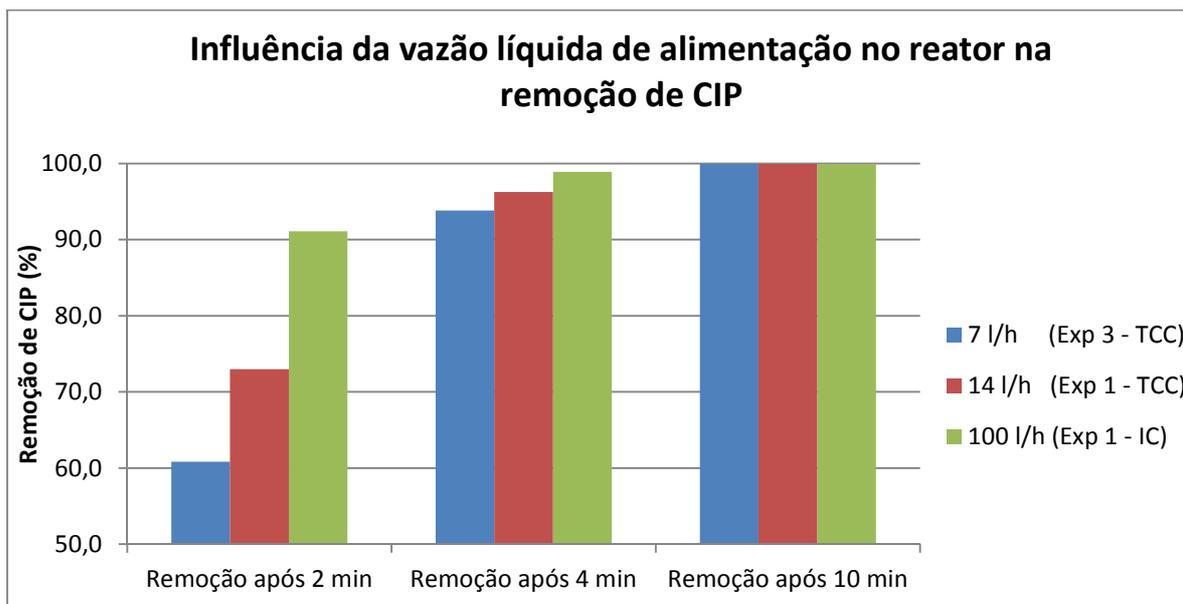


Figura 21: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida no reator na remoção de CIP após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio.

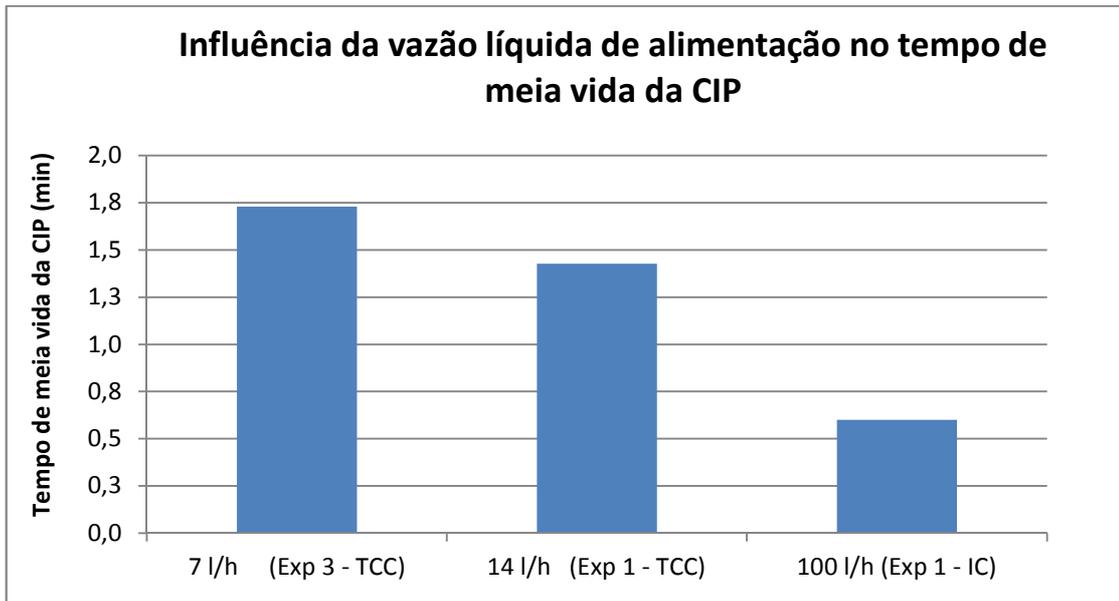


Figura 22: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida no reator no tempo de meia vida da CIP.

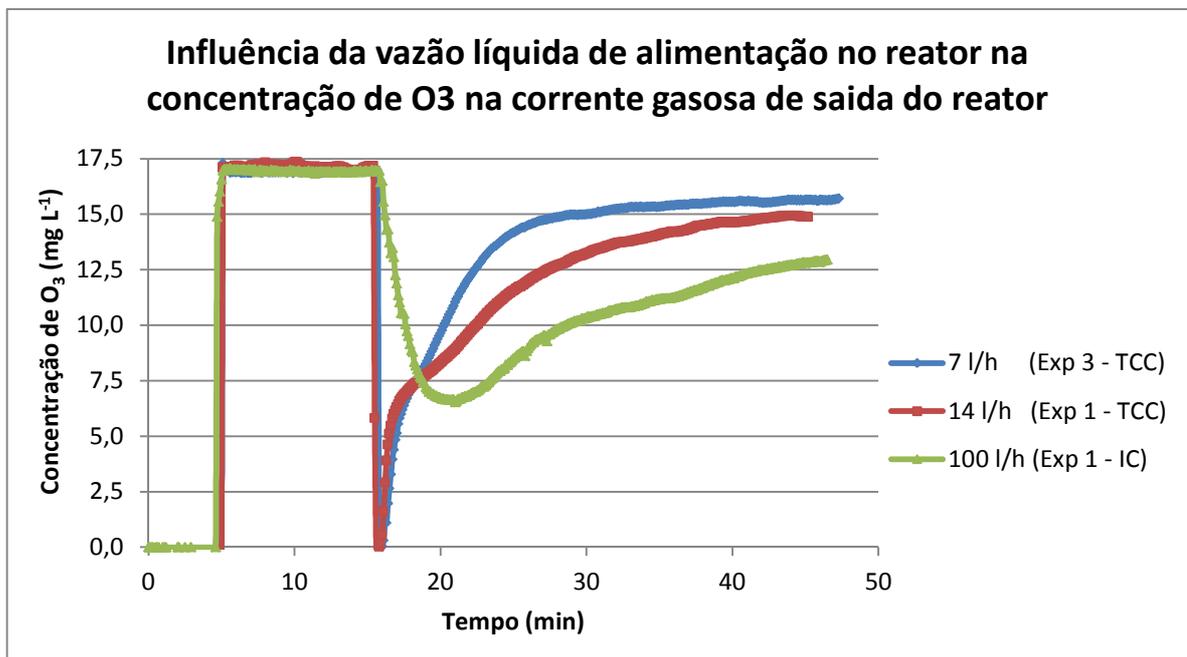


Figura 23: Gráfico da influência da vazão de recirculação líquida na concentração de ozônio na corrente gasosa de saída do reator.

6.3. EXPERIMENTOS COM CIP EM MATRIZ AQUOSA REAL

O experimento de degradação de CIP em matriz aquosa real foi realizado da mesma forma dos realizados em água purificada por osmose inversa, com a diferença da etapa de filtração do efluente antes do preparo das soluções de CIP para abastecimento do reator. As condições experimentais escolhidas foram as mesmas do Exp 1 – TCC (pH 7,0; $[O_3] = 17,0 \text{ mg L}^{-1}$; $17,7 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão de recirculação líquida 14 L h^{-1}), diferindo apenas no tipo de matriz aquosa escolhida.

As condições e resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Condições e resultados do experimento de degradação de CIP em matriz real (efluente tratado no CTH) realizado no dia 17/07/2014.

Exp Matriz Real - TCC

[CIP] = 16,5 mg L⁻¹ (usando efluente real tratado no CTH)

pH = 7,1

[O₃] = 17,0 mg L⁻¹ (Absorbância equivalente : 1,045)

Temperatura da solução: 17,7°C

Vazão de alimentação gasosa no reator: 2,94 L min⁻¹

Vazão de alimentação líquida no reator: 14 L h⁻¹

Data de realização do experimento: 17/07/14

HPLC						
Tempo (min)	Sensibilidade da Leitura	Área	[CIP] (mg L ⁻¹)	[CIP] / [CIP] ₀	Temperatura Solução (°C)	pH
0	low x1	6333649	19,34	1,00	17,6	6,95
1	low x1	5353746	16,40	0,85	17,5	7,02
2	low x1	2519903	7,89	0,41	17,5	7,08
4	low x1	239918	1,05	0,05	17,4	7,12
6	low x1	78843	0,57	0,03	17,5	7,03
8	low x1	51509	0,49	0,03	17,6	7,07
10	low x4	234551	0,42	0,02	17,6	7,01
15	low x4	266176	0,43	0,02	18,0	7,09
20	med x16	8616370	0,04	0,00	18,0	7,07
25	med x16	-	-	-	17,7	6,90
30	med x16	11361244	0,05	0,00	17,8	8,01
Média					17,7	7,12

Respostas:

Y1	Tempo de meia vida da CIP (t _{1/2})	1,7	min
Y2	Remoção após 2 min	59,2	%
Y3	Remoção após 4 min	94,5	%
Y4	Remoção após 10 min	97,8	%
Y5	Taxa inicial de remoção da CIP	-0,2	mg L ⁻¹ min ⁻¹

Os gráficos correspondentes são apresentados nas Figuras 24 e 25.

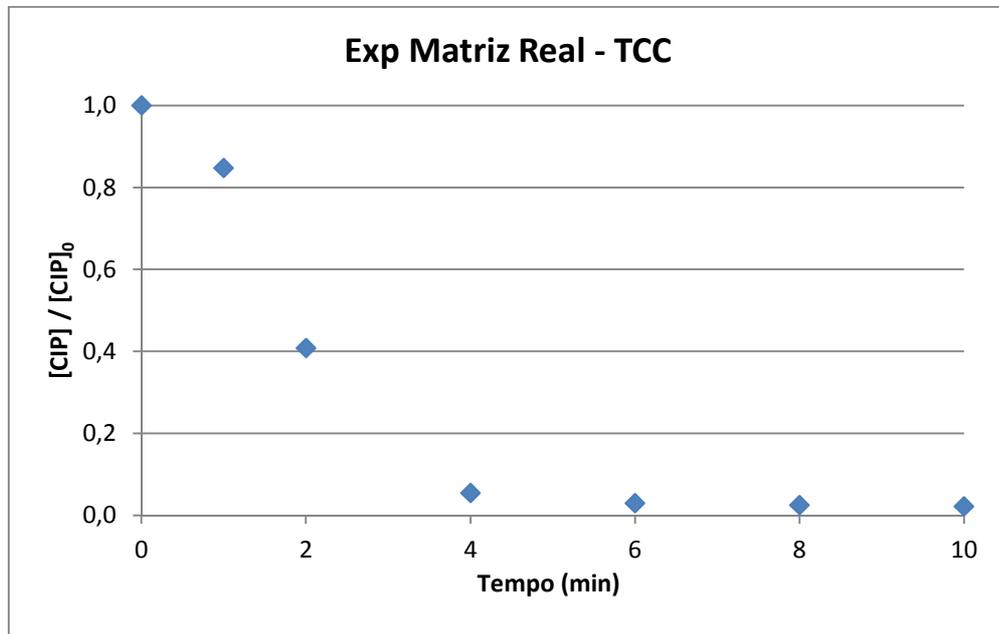


Figura 24: Concentração de CIP ao longo do tempo de reação com o ozônio. Experimento realizado conforme condições apresentadas na Tabela 8.

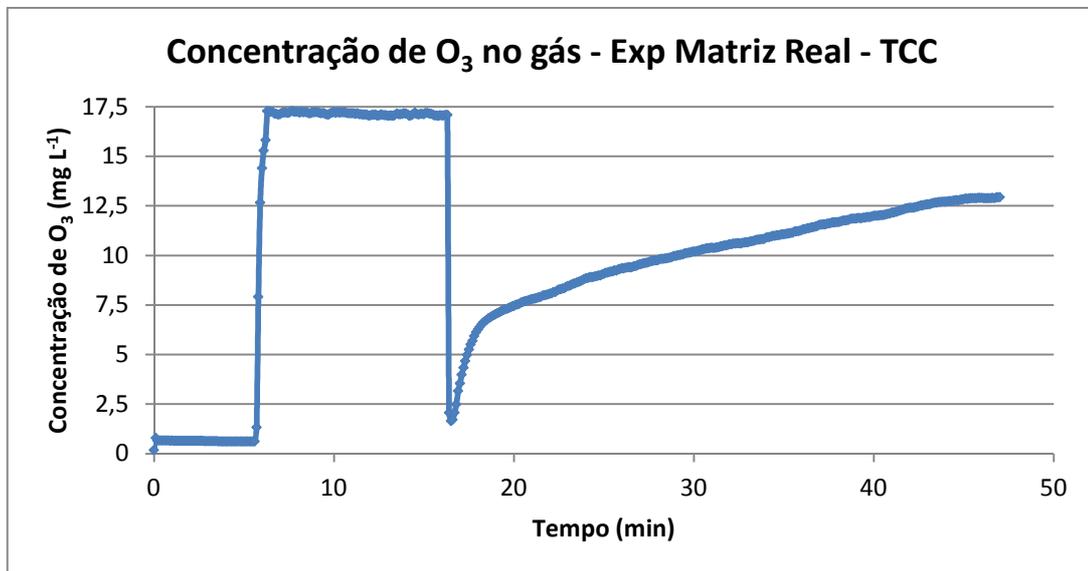


Figura 25: Concentração de O₃ na corrente gasosa à entrada e à saída do reator em função do tempo de borbulhamento de O₃ no mesmo. Condição do experimento apresentadas na Tabela 8.

No caso do experimento realizado com matriz real, foi possível acompanhar o tratamento visualmente ao longo do tempo de reação com ozônio. No início o efluente com CIP possuía aspecto turvo, amarelado e no decorrer da reação essa

situação foi melhorando, até que em 10 minutos de tratamento o efluente já possuía aspecto límpido (Figura 26) e 97,8% de remoção de CIP (Tabela 8). Isso evidencia que o tratamento com ozônio não foi eficaz apenas na remoção do antibiótico, mas também foi capaz de reagir com diversos tipos de matéria orgânica presente na matriz real, melhorando o aspecto geral deste, além da remoção do antibiótico em estudo.

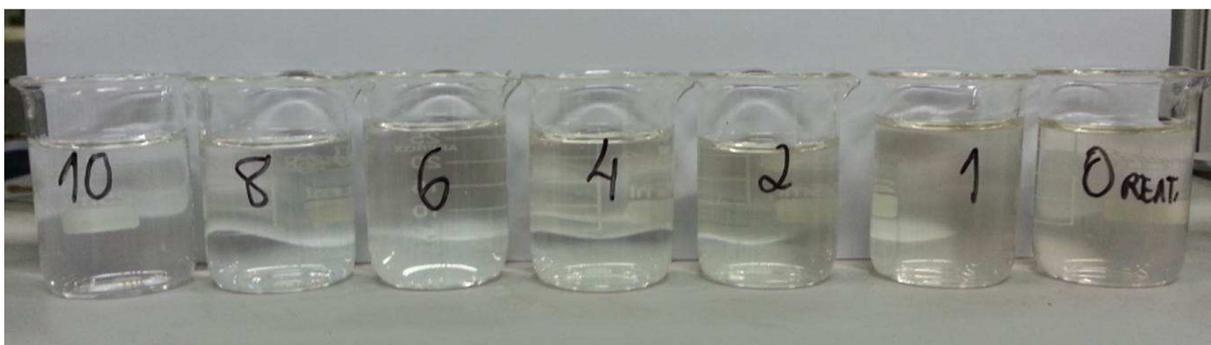


Figura 26: Amostras de CIP em matriz real tratada de 0 a 10 minutos com ozônio – possível análise qualitativa visual.

6.3.1. Comparação com o experimento análogo em água purificada por osmose inversa

Ao comparar o experimento realizado em matriz real com seu análogo em condições de processo realizado em água tratada por osmose inversa, observa-se que a degradação de CIP é menos eficiente no primeiro (Figura 27), refletindo em menores remoções do antibiótico após 2, 4 e 10 minutos de reação (Figura 28) e um maior tempo de meia vida da CIP (Figura 29). Isso provavelmente deve-se à competição inicial da CIP pelo ozônio, frente a grande quantidade de matéria orgânica na matriz real além da CIP no início do tratamento com ozônio. No experimento realizado em água tratada por osmose inversa, a única espécie orgânica disponível para reagir com o ozônio é a CIP e por isso a degradação é mais eficaz nesse caso.

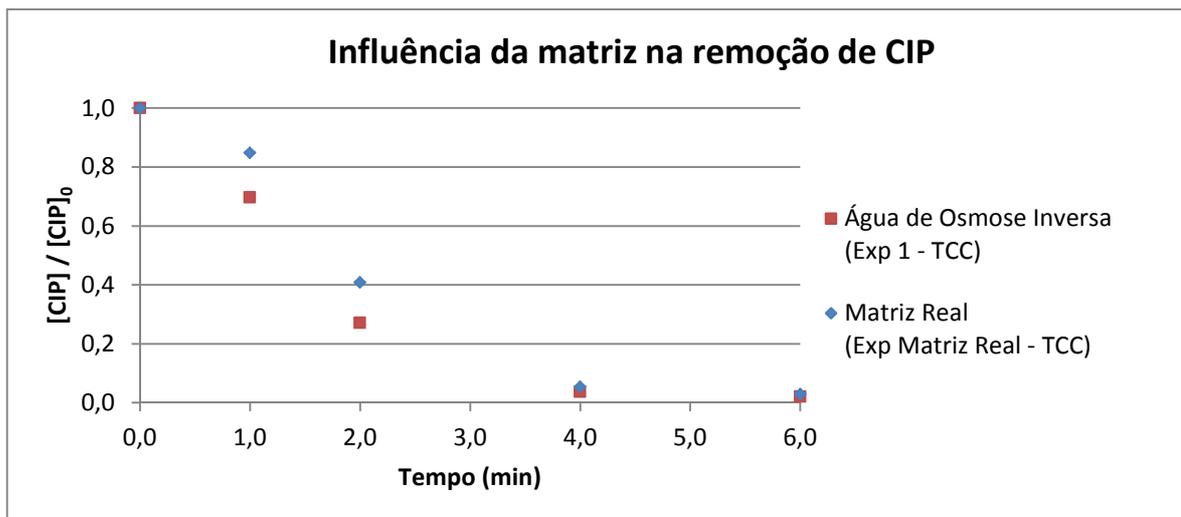


Figura 27: Gráfico da influência da matriz na degradação de CIP.

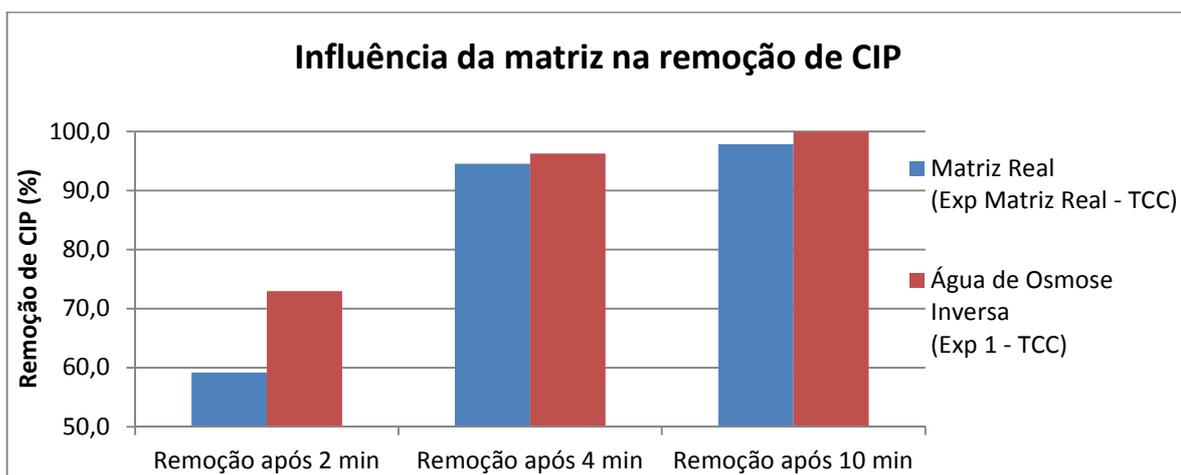


Figura 28: Gráfico da influência da matriz na remoção de CIP após 2, 4 e 10 minutos de reação com ozônio.



Figura 29: Gráfico da influência da matriz no tempo de meia vida da CIP.

A Figura 30 confirma a linha de raciocínio seguida, mostrando que no experimento realizado em água purificada por osmose inversa o segundo patamar de concentração de ozônio na corrente gasosa à saída do reator foi alcançado de maneira mais rápida do que no experimento realizado em matriz real devido a menor quantidade de matéria orgânica para reagir com o ozônio da fase líquida e portanto o estado estacionário é mais facilmente alcançado (no estado estacionário a taxa de dissolução de ozônio do líquido igual a taxa de degradação do mesmo, mantendo sua concentração no gás constante).

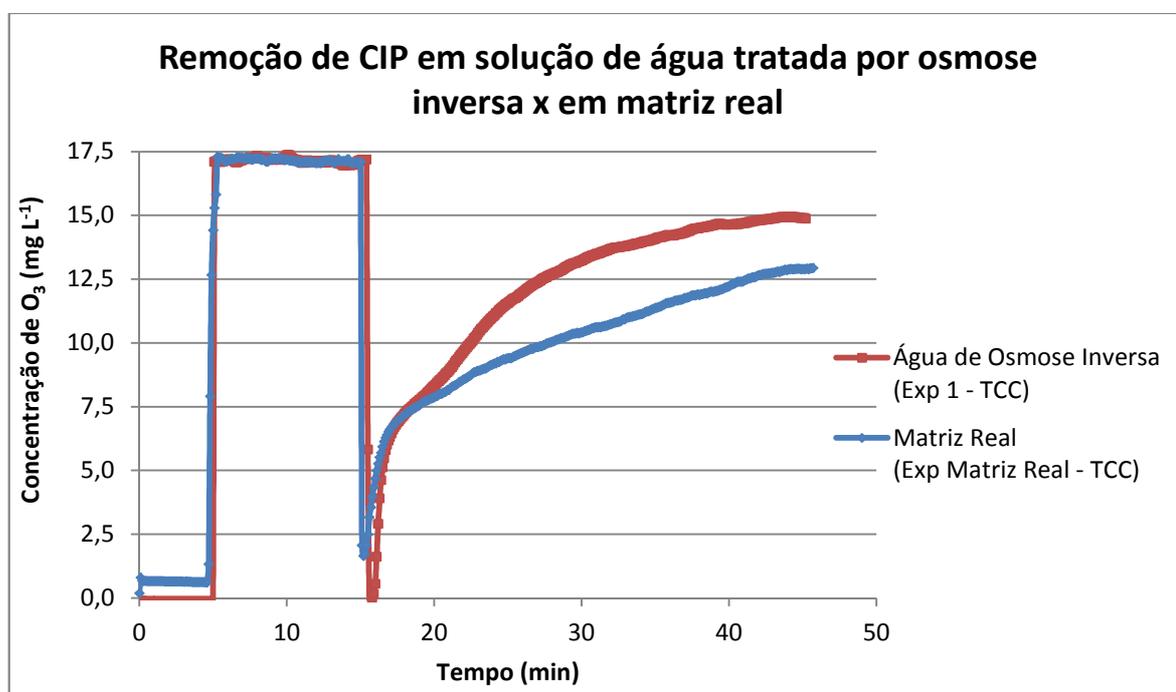


Figura 30: Gráfico da influência da matriz na concentração de ozônio na corrente gasosa de saída do reator.

6.4. ANÁLISE DO OZÔNIO DISSOLVIDO NA FASE AQUOSA

Outra diferença no sistema utilizado para os experimentos do TCC em relação ao utilizado para os experimentos da IC foi a utilização de um sensor em linha da concentração de ozônio na fase líquida. Na IC, essa medida era feita apenas para 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos de reação, através de um espectrofotômetro não acoplado ao sistema.

Os resultados desse monitoramento em linha para os quatro experimentos feitos esta apresentado na Figura 31. Nela é possível observar o efeito da temperatura da solução na dissolução do ozônio (dissolução de ozônio é favorecida em menores temperaturas na fase aquosa) (Exp 1-TCC e Exp 2-TCC); o efeito de mistura (dissolução de ozônio é favorecida para maiores vazões de recirculação no reator) (Exp 1-TCC e Exp 3-TCC) e o efeito de competição pelo ozônio (quando há uma grande oferta de matéria orgânica no meio (como o caso do experimento realizado em matriz real), todo o ozônio dissolvido reage instantaneamente com a matéria orgânica presente até que esta alcance uma concentração tal que a taxa de dissolução seja maior que a taxa de reação mais a taxa de degradação e o saldo começa a ser positivo. No caso do experimento em matriz real isso só foi começar a ocorrer após 20 minutos de reação) (Exp 1-TCC e Exp Matriz Real).

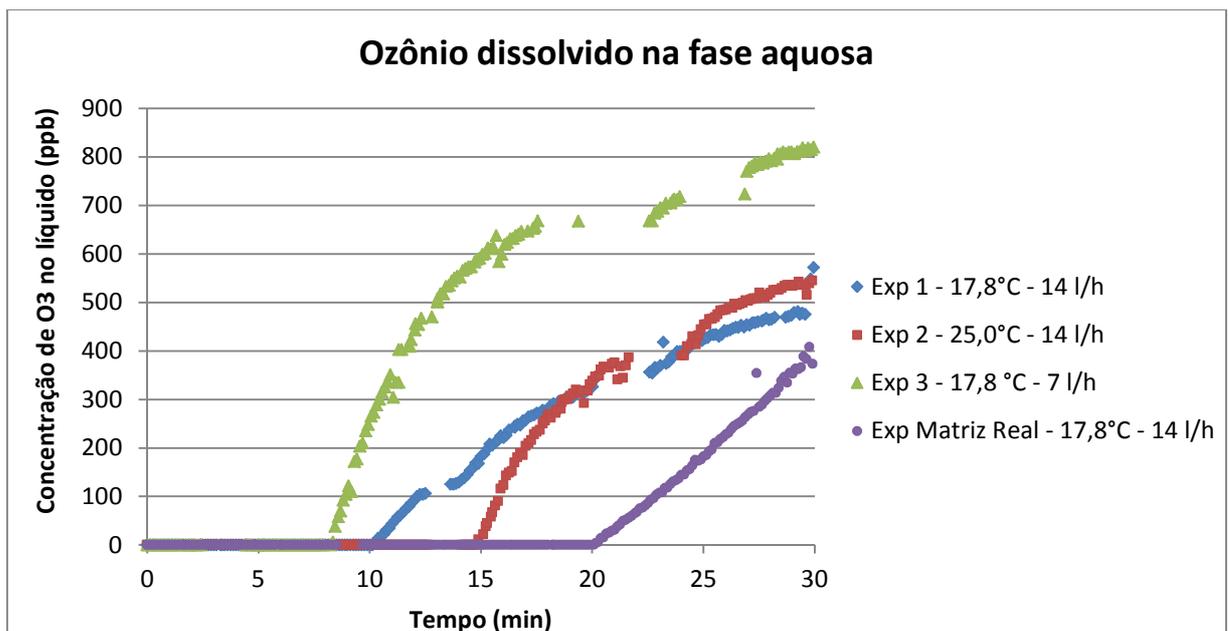


Figura 31: Gráfico comparativo da concentração de ozônio na fase líquida para os 4 experimentos realizados.

6.5. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA IÔNICA

As amostras coletadas durante o Exp 3-TCC (realizado em água purificada por osmose inversa), além de analisadas quanto à concentração de CIP por meio de cromatografia líquida (HPLC), também foram analisada quanto à concentração dos

íons F^- , NO_3^- , NH_4^+ , por meio de cromatografia iônica (IC). Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 9 e Figura 32.

Tabela 9: Resultados das análises de cromatografia líquida (HPLC) e cromatografia iônica (IC) para o Exp 3 – TCC.

Tempo min	Cromatografia Líquida (HPLC)	Cromatografia Iônica (IC)			Concentração calculada de flúor e nitrogênio em solução (IC)	
	[CIP] - HPLC $\mu\text{mol L}^{-1}$	NH_4^- $\mu\text{mol L}^{-1}$	F^- $\mu\text{mol L}^{-1}$	NO_3^- $\mu\text{mol L}^{-1}$	[F] - IC $\mu\text{mol L}^{-1}$	[N] - IC $\mu\text{mol L}^{-1}$
0	60,06	0,47	-	-	-	0,01
1	59,02	1,88	0,44	-	0,44	0,34
2	23,52	3,42	21,02	0,82	21,02	0,89
4	3,71	3,30	51,88	4,16	51,88	1,70
6	1,36	2,95	60,57	8,92	60,57	2,82
8	0,06	4,10	58,68	12,43	58,68	3,93
10	0,03	3,99	57,46	14,79	57,46	4,50
15	0,00	1,98	56,90	23,60	56,90	6,30
20	0,00	1,15	52,92	23,67	52,92	6,15
25	0,00	6,32	56,91	19,61	56,91	6,17
30	0,00	5,64	61,33	21,82	61,33	6,58

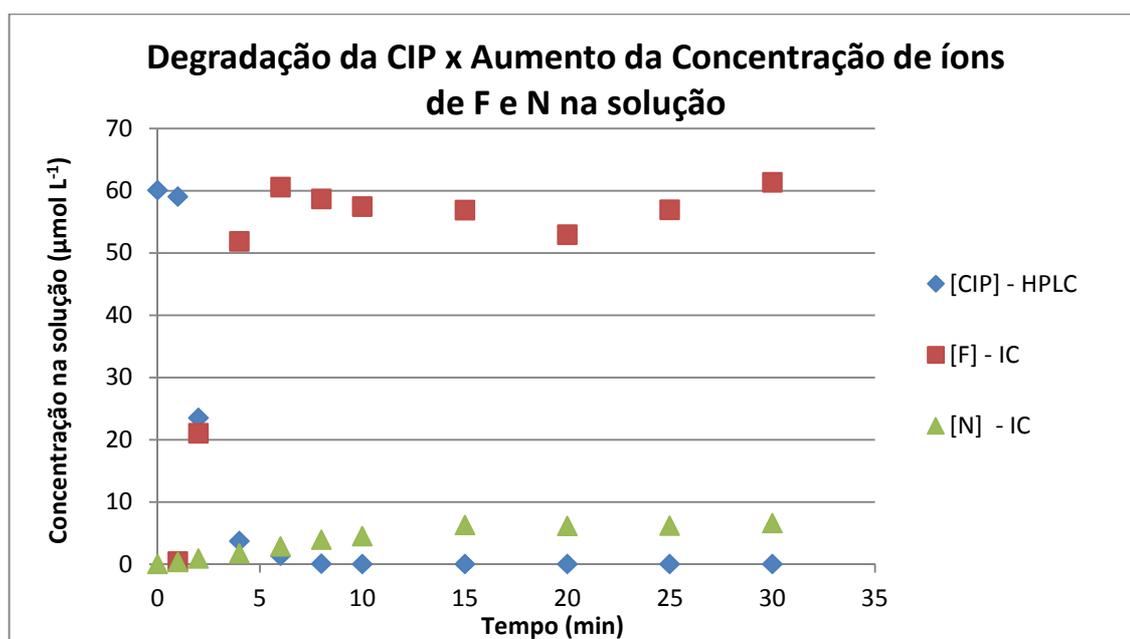


Figura 32: Gráfico comparativo da degradação de CIP ao longo do tempo de reação com o aumento da concentração de íons de flúor e nitrogênio na solução.

A molécula de CIP possui fórmula molecular $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ (Figura 3), portanto para cada 1 mol de moléculas temos 1 mol de F e 3 mols de N.

Observando a Tabela 9 temos que ao início do tratamento com ozônio, a concentração de CIP em solução era de $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a concentração de F^- na solução era nula. No final dos 30 minutos de reação, a concentração de CIP era nula e a de F^- em solução $61 \mu\text{mol L}^{-1}$. O fato de 1 mol de CIP conter 1 mol de flúor e a simetria das curvas de concentração ao longo do tempo de reação levam a inferir que todo o flúor contido na molécula de CIP é substituído por OH durante o ataque, liberando este na forma de F^- durante a degradação. Pesquisa na literatura sobre mecanismo de degradação da CIP por meio de fotólise suporta a hipótese feita. Sturini *et al* (2012) reportam que o principal produto da irradiação direta da CIP é resultado da substituição do flúor pelo grupo hidroxil (Figura 33).

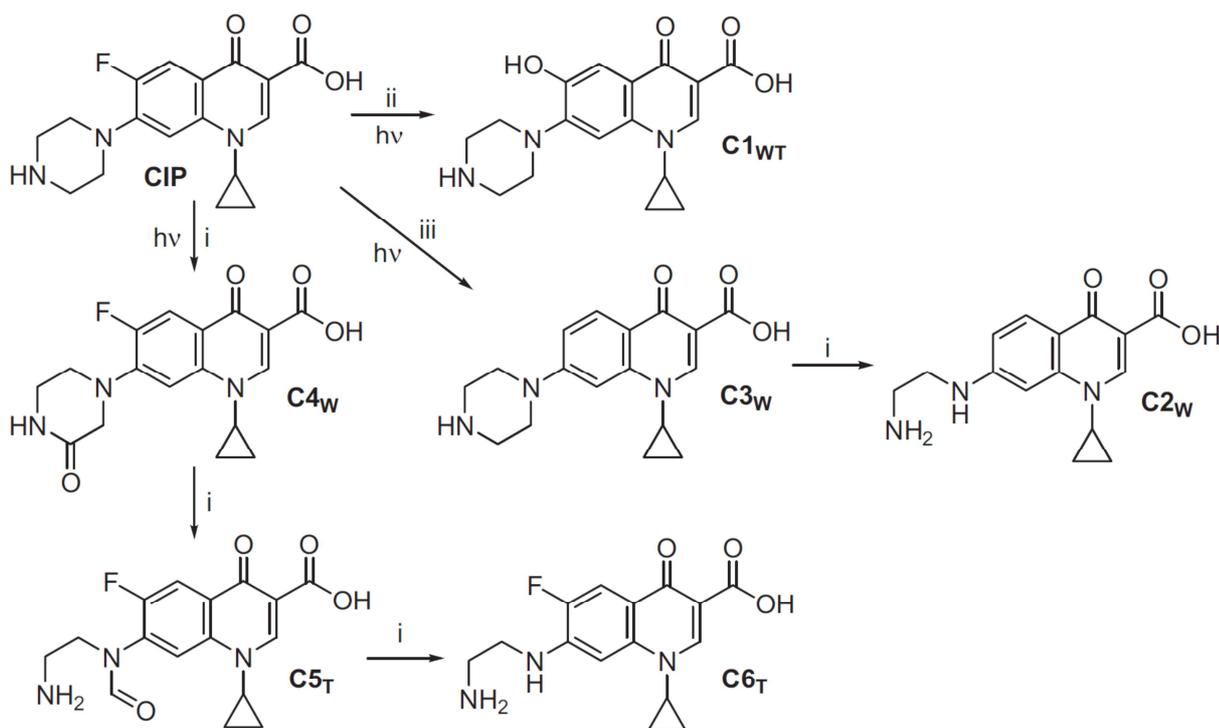


Figura 33: Mecanismos de degradação da CIP por fotólise e fotocatalise (Sturini et al, 2012).

Yang Li *et al* (2011) também observaram que um dos principais mecanismos de degradação da enrofloxacinina por fotólise (antibiótico da família das fluoroquinolonas, assim como a ciprofloxacina) é a defluoração evidenciada na Figura 34.

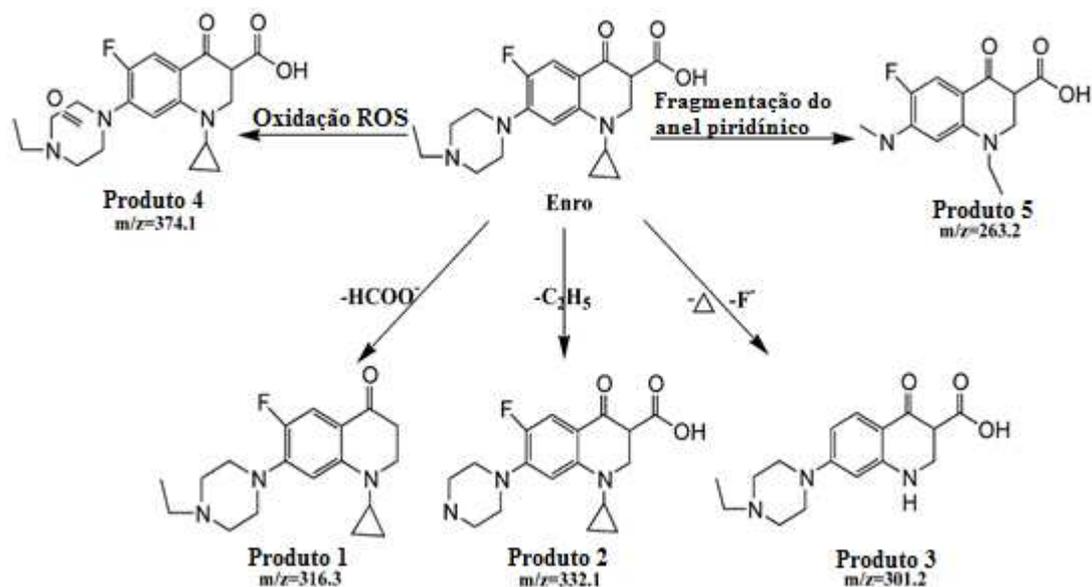


Figura 34: Mecanismo de degradação da enrofloxacina por fotólise em água pura (Yang Li *et al.*, 2011). Observar que o produto 2 é a ciprofloxacina.

No mecanismo de degradação de CIP pelo processo Fenton também observa-se etapas de defluorização (Giri e Golder, 2014) (Figura 35).

Por outro lado a quantidade de nitrogênio liberada na solução em forma de íons foi bem pequena quando comparada a de flúor, levando a imaginar que os grupos moleculares associados contendo nitrogênio sejam mais persistentes em relação ao ataque por espécies oxidantes do que o grupo contendo o flúor. Os mecanismos apresentados nas figuras 33 a 35 confirmam essa ideia.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que indicassem a defluorização como mecanismo prevalente na degradação de ciprofloxacina por processos baseados na oxidação por ozônio. Desta forma, até onde sabemos este trabalho de TCC descreve pela primeira vez este mecanismo de ataque para o processo de tratamento de soluções aquosas contendo CIP por ozonização. Esta observação é corroborada pelos trabalhos anteriores, que apontam a defluorização para outros processos oxidativos avançados.

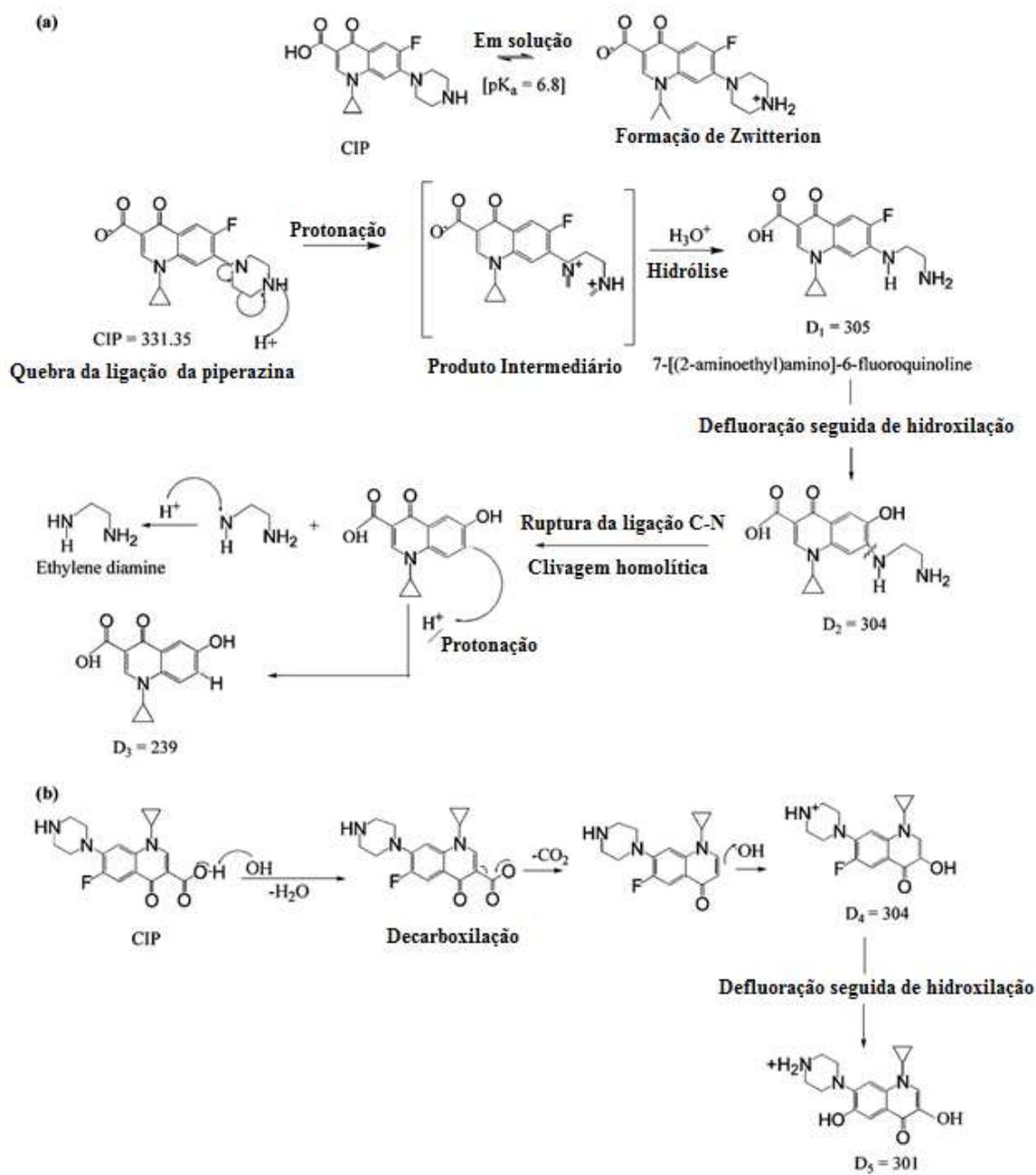


Figura 35: Mecanismos de degradação da CIP pelo processo Fenton (Giri e Golder, 2014).

7. CONCLUSÕES

O processo de degradação da ciprofloxacina (CIP) por meio da oxidação por ozônio se mostrou eficiente: em todos os casos estudados obteve-se degradação superior a 50% em 2 minutos de reação e maior que 90% em 4 minutos de reação. No caso em que se obteve a maior degradação (Exp 1-TCC), foram observadas taxas iniciais de reação na ordem de $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e conversões maiores que 70% ao final dos 2 minutos iniciais de reação.

As evoluções das concentrações de CIP com o tempo, nos diferentes casos estudados, foram similares, o que está relacionado à elevada taxa inicial de oxidação do antibiótico em todas as condições, até mesmo na presença maior de outros tipos de matéria orgânica, como foi o caso do experimento realizado com CIP em matriz real, mostrando que a ozonização pode ser usada como pós-tratamento de efluentes tratados em ETE para eliminação de antibiótico e outras moléculas orgânicas remanescentes. Esta é uma conclusão importante do trabalho de TCC, uma vez que se sabe que na maioria dos casos fármacos da família das fluoroquinolonas não são removidos totalmente pelo processo biológico de lodos ativados em ETEs.

Observou-se que o experimento realizado em temperatura menor foi mais eficiente na remoção de CIP e esse fato pode ser explicado pelo maior favorecimento da dissolução de ozônio na fase aquosa nessa situação quando comparado ao experimento realizado em maior temperatura.

Outro fator limitante para a degradação do antibiótico é a vazão de recirculação de líquido no reator. Observou-se que para vazões menores a dissolução do ozônio é prejudicada pela ausência de efeito de mistura, existindo uma espécie de tempo de indução, onde a degradação fica bastante limitada pela baixa concentração de ozônio dissolvido.

A análise de cromatografia iônica resultou que a concentração de F^- aumenta durante a reação até ficar igual à quantidade inicial de flúor na molécula de CIP, inferindo-se que a parte da molécula atacada preferencialmente pelo ozônio é a região contendo o flúor, levando à liberação de F^- no meio. Este trabalho de TCC permite comprovar a ocorrência do mecanismo de defluoração como etapa

importante durante a degradação de CIP por meio de ozonização, a exemplo do que já foi reportado na literatura para outros processos oxidativos avançados.

Tendo em mente os problemas potenciais que a presença de fármacos na água pode trazer aos seres humanos, animais e ecossistemas, propõe-se com este trabalho uma alternativa adequada para tratamento de efluentes industriais, efluentes de estações de tratamento de esgoto e de águas de abastecimento contaminados com poluentes emergentes, aqui exemplificados para o caso do antibiótico ciprofloxacina. Nesse sentido, a oxidação por ozônio pode ser empregada em sistemas de pré- ou pós-tratamento de forma a complementar às técnicas de tratamento utilizadas atualmente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Ahmad, A.; Daschner, F. D.; Kummerer, K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water Bacteria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, 158, 1999.
- Almeida, G. A.; Weber, R. R. Fármacos na represa Billings. *Rev. Saúde e Amb./Health Environ. J.*, 6, 7, 2005.
- Andreozzi, R.; Marotta, R.; Paxéus, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319, 2003.
- Bila, D. M.; Dezotti, M. Fármacos no meio ambiente. *Quím. Nova*, 26, 523, 2003.
- Bower, C. K.; Daeschel, M. A. Resistance responses of microorganisms in food environments. *Int. J. Food Microbiol.*, 50, 33, 1999.
- Bulich, A. The Microtox Test. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 203, 58-AGRO, 1992.
- Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Llombart, M.; García-Jares, C.; Rodríguez, I.; Gómez, M.; Ternes, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Res.*, 38, 2918, 2004.
- Cardoza, L. A.; Knapp, C. W.; Larive, C. K.; Belden, J. B.; Lydy, M.; Graham, D. W. Factors affecting the fate of ciprofloxacin in aquatic field systems. *Water Air Soil Pollut.*, 161, 383, 2005.
- Castiglioni, S.; Bagnati, R.; Fanelli, R.; Pomati, F.; Calamari, D.; Zuccato, E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 357, 2006.
- Catorceno, L. L. C.; Nogueira, K. R. B.; Teixeira, A. C. S. C. Treatment of aqueous effluents containing phenol by the O₃, O₃-UV, and O₃-H₂O₂ processes: experimental study and neural network modeling. *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1521, 2010.
- CETESB (1989). Qualidade Ambiental. Série Relatórios. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente.
- Clara, M.; Strenn, B.; Guns, O.; Martinez, E.; Kreuzinger, N.; Kroiss, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a

membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.*, 39, 4797, 2005;

De Witte, B.; Dewulf, J.; Demeestere, K.; Vyvere, V. V.; Wispelaere, P.; Langenhove, H. V. Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4889, 2008.

De Witte, B.; Dewulf, J.; Langenhove, H.V. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J. Hazard. Mater.*, 161, 701, 2009.

Dietrich, D. R.; Webb, S. F.; Petry, T. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. *Toxicol. Lett.* 31, 1, 2002.

Dodd, M. C.; Buffle, M. O.; Gunten, U. V. Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone based wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1969, 2006.

Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quím. Nova*, 23, 504, 2000.

Giri, A. S.; Golder, A. K. Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms. *RSC Adv.*, 2014, 4, 6738.

Golet, E. M.; Alder, A. C.; Hartmann, A.; Ternes, T. A.; Giger, W. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in solid-phase extraction urban wastewater by and liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chem.*, 73, 3632, 2001.

Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A. (2000) *Ozonation of Water and Waste Water*, 1st Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany.

Halling-Sorensen, B.; Nor Nielsen, S.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten-Lützhof, H. C.; Jobrgensen, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A review. *Chemosphere*, 36, 357, 1998.

Hartmann, A.; Golet, E. M.; Gartsler, S.; Alder A. C.; Koller T.; Widmer, R. M. Primary DNA but not mutagenicity correlated with ciprofloxacin concentrations in Germany hospital wastewater. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 36, 115, 1999.

Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5, 2002.

- Li, Y.; Niu, J.; Wang, W. Photolysis of Enrofloxacin in aqueous systems under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity of photolysis products. *Chemosphere*, 85, 892–897, 2011.
- Jorgensen, S. E.; Halling-Sorensen, B.; Drugs in the environment. *Chemosphere*, 7, 691, 2000.
- Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. T.; Barber, L. B.; Buxton, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1202, 2002.
- Kummerer, K. Resistance in the environment. *J. Antimicrob. Chemother.*, 54, 311, 2004.
- Kummerer, K.; Al-Ahmad, A.; Mersch-Sundermann, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*, 40, 701, 2000.
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, 25, 78, 2002.
- Martins, A. F.; Vasconcelos, T. G.; Henriques, D. M; Frank, C. S.; König, A.; Kümmerer, K. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study. *Clean*, 36, 264, 2008.
- Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Quím. Nova*, 32, 192-194, 2009.
- Mulroy, A. When the cure is the problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens. *Water Environ. Technol.*, 13, 32, 2001.
- Oppenländer, T. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley-VCH, 2003.
- Peixoto, A. L. C.; Teixeira, A. C. S. C. Fotodegradação do herbicida amicarbazone por fotólise direta e H₂O₂/UV em reator fotoquímico anular coaxial, Tese de Doutorado, EPUSP, 2013.

Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Barceló, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1365, 2007.

Sturini, M.; Speltini, A.; Maraschi, F.; Profumo, A.; Pretali, L.; Irastorza, E. A.; Fasani, E.; Albini, A. Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. *Appl. Catal. B Environ.*, 119, 32, 2012.

Vasconcelos, T. G.; Kümmerer, K.; Henriques, D. M.; Martins, A. F. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. *J. Haz. Mater.*, 169, 1154, 2009.