

TRATABILIDADE QUÍMICA E BIOLÓGICA DE EFLUENTE FARMACÊUTICO CONTENDO CIPROFLOXACINO

Cristiano Régis Freitas de Brito¹, Ivinne Peixoto de Melo² e José Capelo Neto³

Resumo: Este artigo apresenta um estudo da degradação química de efluente industrial contendo ciprofloxacino, antibiótico de última geração, através de processos de oxidação avançada (POA) e da toxicidade e da tratabilidade biológica tanto do fármaco como dos subprodutos de sua degradação utilizando a metodologia da respirometria. No POA foi utilizado o peróxido de hidrogênio em conjunto com o sulfato ferroso. Já no tratamento biológico, utilizou-se lodo de uma estação de tratamento de lodos ativados. Observaram-se remoções em torno de 95% de DQO e concentrações do fármaco menores que o limite de detecção do método utilizado. O fármaco apresentou-se tóxico ao processo de tratamento aeróbio numa concentração de $0,76 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto que em concentrações menores ($0,16 \text{ mg L}^{-1}$), passou a fazer parte do substrato acelerando a taxa de respiração exógena. Nos ensaios de toxicidade utilizando o efluente industrial tratado, não foram detectados subprodutos tóxicos nem aumento significativo da taxa de respiração, indicando uma provável mineralização do antibiótico.

Palavras-chave: Processo de Oxidação Avançada. Respirometria. Ciprofloxacino.

1 Introdução

Segundo Bila e Dezotti (2003) e Herberer (2002a), o principal caminho de entrada de fármacos nos corpos hídricos são os efluentes domésticos e industriais, brutos ou tratados. Já nas áreas rurais, a presença de fármacos no estercó animal utilizado para adubação de solos e a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade também contribuem consideravelmente para sua disseminação no meio ambiente.

A presença de fármacos residuais em efluentes de estações de tratamento de esgoto doméstico tem sido investigada por vários autores (CASTIGLIONI et al., 2006; HIRSCH et al., 1999). Os fármacos que chegam às estações de tratamento de esgotos são, em grande parte, oriundos da excreção metabólica de humanos ou animais e levados para as estações de tratamento que, na maioria das vezes, se utilizam de processos biológicos convencionais.

Alguns destes compostos são recalcitrantes e podem ser tóxicos aos microrganismos utilizados no processo. Estudos demonstraram que a remoção de fármacos via sistema de lodos ativados convencional apresentou baixas taxas de

remoção sendo muitas vezes necessário um pré-tratamento através de processos químicos (RADJENOVIC; PETROVIC; BARCELÓ, 2007).

Os principais processos químicos utilizados como pré-tratamento destes fármacos baseiam-se na oxidação com oxidantes fortes tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-) (CLARA et al., 2005). De acordo com Carballa et al. (2004), os processos oxidativos avançados utilizam-se de reações de oxidação química em que participam os radicais hidroxila os quais têm potencial de redução superior a outros oxidantes. Estes radicais, formados a partir de H_2O_2 ou O_3 , por exemplo, têm sua eficiência aumentada quando combinados com radiação ultravioleta (UV), radiação visível ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores).

Os efluentes contendo antibióticos tratados via processos oxidativos avançados podem apresentar vários intermediários devido às diversas etapas envolvidas na reação de oxidação. Estes subprodutos podem manter sua atividade funcional ou apresentar maior toxicidade aos organismos aquáticos que o fármaco inicialmente

¹ E-mail: regiscrfb@hotmail.com

² E-mail: meloivinne@gmail.com

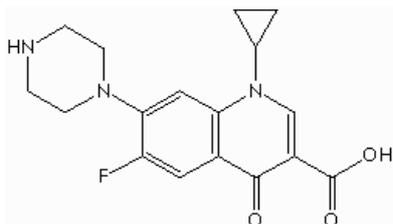
³ E-mail: capelo@ufc.br

presente no efluente bruto (MELO et al., 2009). Os testes de toxicidade devem complementar as análises químicas de forma a obter-se uma caracterização mais completa da amostra, identificando possíveis efeitos sinérgicos e de biodisponibilidade dos compostos (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987).

Os fármacos residuais e seus intermediários geram uma grande preocupação por serem substâncias biologicamente ativas e poderem causar efeitos adversos em organismos aquáticos, mesmo quando detectados no ambiente em baixas concentrações. Dessa forma, por alterar a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos, esses compostos podem comprometer consideravelmente a qualidade dos recursos hídricos (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; BOUND; VOULVOULIS, 2004; HEBERER, 2002a; HEBERER, 2002b).

O ciprofloxacino é um antibiótico sintético da família Fluoroquinolonas (FQ), antibacteriano de amplo espectro e utilizado numa variedade de aplicações veterinárias e em seres humanos. Ganhou popularidade desde a sua introdução na década de 1980 sendo usado para infecções complicadas do trato urinário, doenças sexualmente transmissíveis e infecções da pele. Na Europa é o antibiótico mais prescrito (VAN DOORSLAER et al., 2011) e no Brasil passa a ser fabricado em grande escala como genérico. A fórmula estrutural deste antibiótico é mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural do ciprofloxacino



Fonte: BAYER AG (2000)

Processos utilizando a fotólise e a fotocatalise mostraram-se eficientes na degradação do ciprofloxacino. Essas técnicas são capazes de degradar o fármaco em soluções aquosas, sendo encontrados melhores resultados na fotocatalise heterogênea sob irradiação UV-C. O pH desempenha um papel significativo nos processos de fotólise e fotocatalise heterogênea, com a melhor degradação observada em pH 10 e 7, respectivamente

(VAN DOORSLAER et al., 2011). Foi demonstrado também que processos oxidativos e redutores podem resultar na remoção eficaz do ciprofloxacino da água, pois ambos os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{N}_3$ podem reagir com o ciprofloxacino, enquanto que o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ aparentemente não reagiu (TAICHENG et al., 2010). Um experimento com um reator de bolha foi utilizado para a ozonização do ciprofloxacino. O experimento mostrou que a remoção foi altamente dependente do pH, com a maior eficiência encontrada em pH 10. Já para pH ácido, foram encontradas outras espécies de radicais diferentes dos radicais hidroxila, o que pode explicar a rápida ozonização do ciprofloxacino em pH 3 (DE WITTE et al., 2011)

Assim, este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência do tratamento de efluentes contendo ciprofloxacino através do processo fenton, além de investigar a interferência de seus subprodutos no tratamento biológico aeróbio. Como objetivos secundários, têm-se identificar as melhores condições de remoção do fármaco tais como pH e concentração dos reagentes e identificar a concentração máxima de ciprofloxacino que pode ser adicionada ao efluente sanitário bruto a qual não ofereça toxicidade à cultura microbiana nem diminua a eficiência de remoção de DQO na estação de tratamento biológico aeróbio. Vale salientar que se procurou dar um enfoque pragmático a esta pesquisa de forma que os resultados encontrados pudessem ser facilmente compreendidos e aplicados pelos operadores de uma estação de tratamento em escala real.

2 Metodologia

O efluente industrial contendo ciprofloxacino foi originado na lavagem da linha de produção de uma indústria farmacêutica. A amostra foi coletada de forma composta de 2 em 2 horas durante dois dias, totalizando um volume final de 5 L, e mantida sob refrigeração ($4\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) até a realização dos experimentos.

O efluente industrial bruto foi inicialmente caracterizado sendo realizadas análises de demanda química de oxigênio (DQO) e pH seguindo-se o *Standard Methods* (APHA, 2005). A quantificação do antibiótico no efluente industrial foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência

utilizando um cromatógrafo modelo LC-6A da Shimadzu com detector UV. O comprimento de onda utilizado foi de 278 nm, a fase móvel utilizada foi ácido fosfórico 0,025M: acetonitrila (870:130), o tempo de detenção médio na coluna foi de 10 minutos e o limite de detecção do método era de 0,01 mg.L⁻¹.

As análises foram realizadas em triplicata sendo os resultados apresentados como uma média aritmética destas. Os coeficientes de variação das triplicatas, em todas as análises, não ultrapassaram 5%, refletindo uma boa reprodutibilidade dos métodos empregados.

2.1 Processo fenton

O efluente industrial bruto foi inicialmente filtrado em filtro de fibra de vidro (diâmetro 45 mm e porosidade de 0,70 µm) para remoção de particulados grosseiros tais como restos de ampolas plásticas dentre outros. Posteriormente, foram retiradas cinco amostras com 500 ml cada, sendo que nas três primeiras o pH original (6,10) foi mantido e nas outras duas o pH foi ajustado para 3,00 e 10,00 conforme Tabela 1. A justificativa para se utilizar os pH mencionados são: 1) pH = 6,10 (pH original da amostra, descartando a necessidade de acidificação do efluente industrial); 2) pH = 3,00 (Melhor pH para o processo fenton (BISHOP et al., 1968) 3) pH = 10,00 (pH necessário para precipitação do catalisador após a reação, descartando a necessidade de uma nova correção de pH). Os pH não foram monitorados ao longo da reação já que este procedimento não teria aplicação prática na operação em escala real.

As amostras denominadas de AM1, AM2, AM3, AM4 e AM5, foram adicionadas

diferentes quantidades da solução de peróxido de hidrogênio comercial da marca Bandeirante Brazmo (Tabela 1) e mantidas sob agitação intensa durante cerca de 15 minutos. As concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas foram 11,55 mg L⁻¹, 5,77 mg L⁻¹ e 2,31 mg L⁻¹, representando a concentração utilizada no processo de tratamento em escala real na época do início do experimento, a metade e vinte por cento dela. Em seguida, adicionou-se sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O) (granular, P.A., fabricante J.T. Baker). A quantidade de sulfato ferroso introduzida nas amostras AM2, AM3, AM4 e AM5 foi definida num experimento preliminar, quando se utilizou três concentrações diferentes deste composto aplicadas em três alíquotas de mesmo volume da amostra AM1, formando as amostras AM1a, AM1b e AM1c.

Foram aplicadas massas de Fe²⁺ a fim de se obter as concentrações de 1,1, 2,75 e 5,50 mg L⁻¹ recomendadas pela literatura (WALLING, 1975). Após a adição do sulfato ferroso, as amostras foram agitadas por 15 minutos e deixadas em repouso por mais 15 minutos. O tempo de agitação e de repouso utilizados guardam estreita relação com o tempo de detenção no reator e no decantador da unidade de tratamento de efluentes industriais instalada na indústria farmacêutica em questão. A alíquota utilizada para análise era removida do sobrenadante, tomando o cuidado para não ressuspender o precipitado. Após a coleta das amostras, não se procedeu à eliminação do peróxido de hidrogênio possivelmente remanescente já que, novamente, em escala real este procedimento não é aplicado.

Tabela 1 - Concentrações e pH iniciais do tratamento químico

Amostra	Concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	pH inicial	Concentração de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)
AM1	2,31	6,10	1,10, 2,75 e 5,50
AM2	5,77	6,10	2,75*
AM3	11,55	6,10	2,75*
AM4	2,31	3,00	2,75*
AM5	2,31	10,00	2,75*

* Melhor concentração encontrada a partir do primeiro experimento com a amostra AM1.

2.2 Estudo de tratabilidade biológica

A respirometria é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização

de efluentes e de lodos ativados (ARTUR,, 1996; BROUWER; KLAPWIJK; KEESMAN, 1998; GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987; MATHIEU; ETIENNE, 2000) constituindo-se

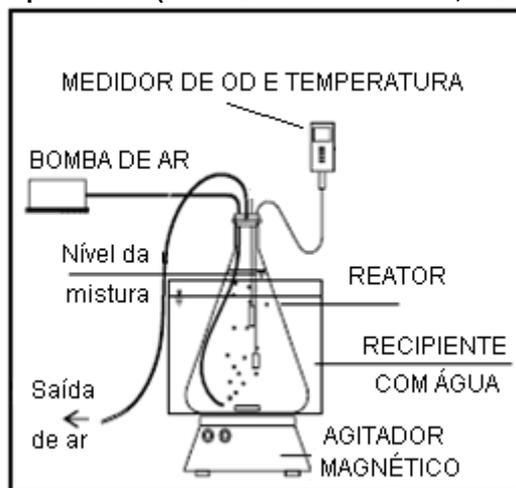
em um procedimento bem conhecido para avaliar o estado da atividade microbiana, para a calibração de modelos cinéticos microbianos e para a identificação de efluentes tóxicos (VOLSKAY; GRADY, 1990; SCHNEIDER, 1987).

O método experimental utilizado neste trabalho foi desenvolvido com base no protótipo do equipamento de medida respirométrica (SPANJERS et al., 1998), montado em escala de bancada. O equipamento possuía as seguintes características:

- Operação do reator em regime de batelada.
- Medida de oxigênio dissolvido (OD) realizada na fase líquida via sonda multiparamétrica YSI-55.
- Funcionamento em regime estático, ou seja, sem fluxo de ar no sistema durante as medidas de respiração.

O arranjo de equipamentos utilizado é apresentado na Figura 2. O Erlenmeyer empregado como reator tem capacidade de 1 L e o recipiente com água para manutenção da temperatura desejada possui volume de 2 L.

Figura 2 – Esquema simplificado dos equipamentos utilizados pelo método experimental (modificada de FERREIRA, 2002)



De acordo com a metodologia proposta por Van Haandel e Catunda (1982), colocou-se no reator uma batelada de lodo em ambiente aeróbio, sem alimentação, de modo que a maior parte do material orgânico exógeno adsorvido aos flocos de lodo e presente na massa líquida remanescente fosse degradada. Logo após, adicionou-se um volume de um efluente sanitário bruto e em seguida uma alíquota de efluente

industrial tratado ou não tratado com concentrações conhecidas. Registrou-se, então, o consumo de oxigênio em função do tempo. A relação inicial entre substrato e biomassa (S_0/X_0) foi mantida de forma que o experimento tivesse curta duração.

Ainda seguindo a metodologia proposta por Van Haandel e Catunda (1982), a concentração de OD da mistura lodo/esgoto foi monitorada durante todo o experimento. A mistura lodo/esgoto foi mantida sob agitação, mantendo o regime hidráulico de mistura completa no reator. O tempo necessário de medição de OD foi estimado com base na manutenção da concentração mínima de oxigênio acima da concentração crítica de 2 mg L^{-1} .

Os estudos foram conduzidos com cultura heterogênea, representativa dos consórcios microbianos típicos de estações de tratamento de efluentes sanitários aeróbios. A biomassa utilizada para inocular os reatores foi proveniente do decantador secundário da estação de tratamento de efluentes industriais de uma cervejaria.

As taxas de respiração foram determinadas a partir das medidas do decaimento da concentração de OD, já que, após a interrupção do fornecimento de oxigênio, a concentração de OD diminuía em função do consumo de oxigênio pelos microrganismos presentes na mistura. Procurou-se minimizar a troca gasosa entre a massa líquida e a atmosfera adotando-se um reator do tipo tronco cônico invertido. Dessa forma, para todos os ensaios, foram calculadas as taxas respirométricas a partir da diferença entre as concentrações de OD iniciais e finais divididas por um intervalo de tempo (Δt) de 15 segundos, conforme equação 1.

$$\frac{dC}{dT} = -r \quad (1)$$

sendo:

C = concentração de oxigênio dissolvido na mistura lodo/esgoto (mg L^{-1})

r = taxa de respiração total ($\text{mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Esta fase da pesquisa foi desenvolvida em duas etapas, a primeira com objetivo de verificar a sensibilidade da cultura microbiana utilizada ao fármaco em questão. Nesta fase, inseriram-se no reator volumes de efluente industrial bruto com concentrações conhecidas de ciprofloxacino.

REA – Revista de *estudos ambientais* (Online)
v.14, n.3, p.6-16, jan./jun. 2012

Na segunda fase, foram introduzidas, nos ensaios de respirometria, volumes do efluente industrial tratado (a amostra que apresentasse a menor concentração de DQO) de forma a identificar prováveis subprodutos tóxicos da oxidação avançada os quais pudessem inibir o processo metabólico aeróbio.

3 Resultados e discussões

3.1 Processo Fenton

Para a definição da concentração de sulfato ferroso a ser usada, dividiu-se a amostra AM1 em três alíquotas de mesmo volume e aplicaram-se diferentes concentrações deste composto como mostrado na Tabela 2. Nesta etapa, para efeito de simplificação, somente o parâmetro DQO foi analisado.

Na alíquota AM1a, verifica-se que a quantidade adicionada de sulfato ferroso pode não ter sido suficiente para reagir com todo o peróxido de hidrogênio e dessa forma observa-se um aumento no valor da DQO devido à interferência do mesmo, demonstrando a necessidade da adição de mais sulfato ferroso. Observa-se ainda, pela análise da Tabela 2 que, apesar da alíquota AM1c ter apresentado melhor eficiência de remoção de DQO, a diferença entre sua DQO ($133,7 \text{ mg L}^{-1}$) e a DQO da alíquota AM1b ($167,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi de cerca de 20% enquanto que o incremento na concentração de sulfato ferroso foi de 100%. Assim, considerando-se a relação custo benefício desta operação, adotou-se a concentração de sulfato ferroso de $2,75 \text{ mg L}^{-1}$ para as análises subsequentes. Na Tabela 3 são apresentados os resultados do tratamento fenton nas amostras estudadas variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH.

Tabela 2 - DQO das alíquotas da amostra AM1 aplicando diferentes concentrações de sulfato ferroso

AMOSTRA	Concentração de Fe^{2+} (mg L^{-1})	DQO (mg L^{-1})
Efl. Bruto	0	650,3
AM1a	1,10	937,0
AM1b	2,75	167,0
AM1c	5,50	133,7

Tabela 3 - DQO e concentração de ciprofloxacino das amostras tratadas através do processo Fenton variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio e pH

Amostra	Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1})	pH inicial	Concentração de Fe^{2+} (mg L^{-1})	DQO (mg L^{-1})	Remoção %	Conc. Cipro (mg L^{-1})
Efl. Bruto	-	6,10	-	650,3	-	16
AM1	2,31	6,10	2,75	167,0	74,32	ND
AM2	5,77	6,10	2,75	57,0	91,23	ND
AM3	11,55	6,10	2,75	67,0	89,70	ND
AM4	2,31	3,00	2,75	47,0	92,77	ND
AM5	2,31	10,00	2,75	33,7	94,82	ND

ND – Não detectado (abaixo do limite de detecção)

Os resultados obtidos indicam que o processo utilizado foi eficiente na remoção do ciprofloxacino em todas as condições de tratamento, demonstrando que o fármaco é facilmente removido em todas as situações. Para amostras com mesmo pH, observa-se

uma diminuição de 74,32% de DQO da amostra AM1 para 91,23% na amostra AM2 com o incremento da concentração de peróxido de hidrogênio de $2,31 \text{ mg L}^{-1}$ para $5,77 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente. Já com o aumento da concentração de peróxido de

hidrogênio para $11,55 \text{ mg L}^{-1}$ na amostra AM3, a DQO voltou a subir ($67,0 \text{ mg L}^{-1}$) indicando um excesso deste reagente nas condições do experimento. Com exceção da amostra AM3, acredita-se ser seguro considerar que a concentração de peróxido de hidrogênio residual foi desprezível após a reação. Esta consideração pode ser evidenciada pela diminuição da DQO da amostra AM1 (74,32 %) para a amostra AM2 (91,23 %) mesmo aumentando-se a concentração de peróxido de $2,31 \text{ mg L}^{-1}$ para $5,77 \text{ mg L}^{-1}$ mantendo-se a concentração de Fe^{2+} constante ($2,75 \text{ mg L}^{-1}$).

Com relação ao efeito da variação de pH na remoção de DQO, observa-se que a amostra AM1 com o pH original do efluente industrial (6,10) apresentou uma remoção de apenas 74,32%. Ao contrário do que se poderia esperar, a amostra AM4, com pH de 3,00 teve remoção de DQO de 92,77% enquanto a AM5, com pH de 10,00, teve remoção ligeiramente superior (94,82%). É provável que a maior remoção de DQO na amostra com pH 10,00 em relação à amostra com pH 3,00 seja devido a um maior volume de precipitados, já que o ferro atua também como coagulante (DE JULIO, DI BERNARDO; DE ALMEIDA NEVES, 2005). Esta maior precipitação pode ter removido, através do processo de adsorção, por exemplo, tanto a DQO particulada quanto os subprodutos do ciprofloxacino.

3.2 Respirometria

Na primeira etapa do experimento foram utilizados 50 mL de esgoto sanitário bruto para 950 mL de lodo. O esgoto sanitário empregado foi proveniente da estação de tratamento de esgoto do campus da Universidade, sendo coletado após o gradeamento ($\text{DQO} = 530 \text{ mg L}^{-1}$). As medidas respirométricas foram realizadas com a mistura mantida a uma temperatura de $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Na Figura 3 são apresentados os resultados obtidos nas medições da respiração endógena (antes da adição do esgoto doméstico) e os dados da respirometria logo após a adição do esgoto doméstico, ou seja, a respiração exógena (Figura 4). Na respiração endógena, observa-se que houve um consumo elevado de oxigênio nos primeiros 100 segundos do experimento, devido provavelmente a algum oxigênio adicionado inadvertidamente durante a manipulação da amostra, e logo após, a taxa de respiração caiu a níveis praticamente constantes, em torno de $0,03 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Na respiração exógena, observa-se que a taxa de respiração aumentou em relação aos resultados da respiração endógena, estabilizando em torno de $0,18 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Vale ressaltar que entre uma etapa e outra, o lodo era reaerado até próximo da saturação.

Figura 3 - Respirograma do lodo aeróbio antes da adição do esgoto doméstico (respiração endógena) na 1ª etapa

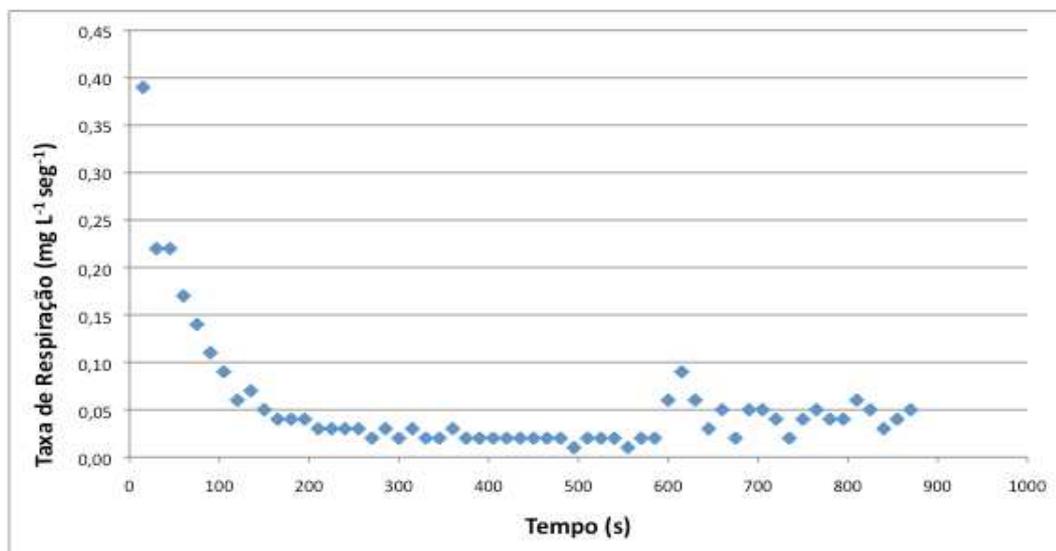
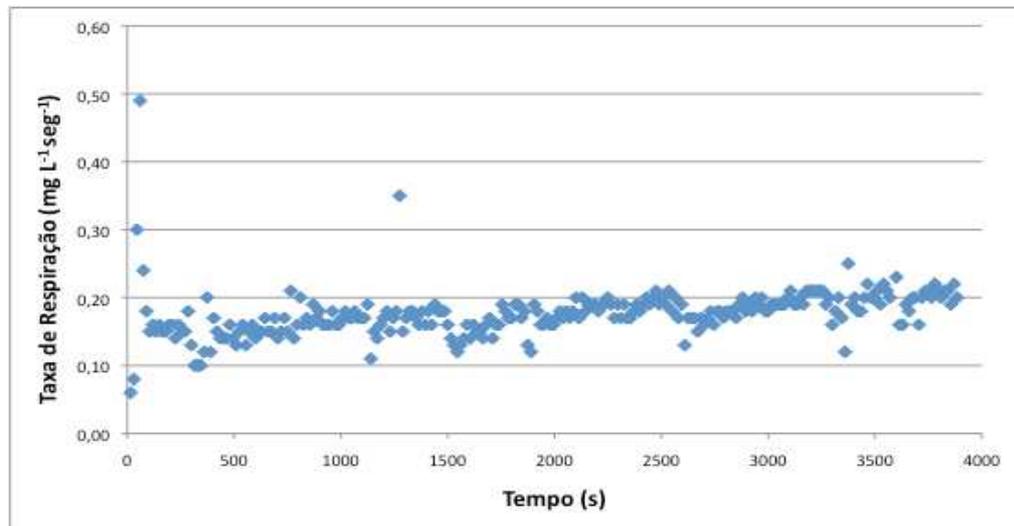


Figura 4 - Respirograma do lodo aeróbio depois da adição do esgoto doméstico (respiração exógena) na 1ª etapa



Ainda fazendo parte da primeira etapa do experimento biológico, adicionou-se, no mesmo reator utilizado anteriormente, uma concentração conhecida do efluente industrial bruto contendo o ciprofloxacino (concentração final no reator de $0,16 \text{ mg L}^{-1}$) de forma a se verificar o impacto desta concentração na taxa de respiração. Como pode ser observado na Figura 5, houve um aumento na taxa de respiração chegando a valores de cerca de $0,30 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tal comportamento pode significar que, nessa concentração, o fármaco introduzido foi utilizado como substrato pelos microrganismos não apresentando então toxicidade.

Novamente, utilizando-se a mesma massa de lodo do experimento anterior, adicionou-se uma concentração maior de efluente industrial bruto contendo ciprofloxacino, atingindo desta vez uma concentração na massa líquida do reator de $0,76 \text{ mg L}^{-1}$. Observa-se na Figura 6 que, logo nos primeiros 300 segundos, iniciou-se uma sensível diminuição na taxa de respiração, alcançando taxas abaixo de $0,06 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este comportamento pode indicar a existência de uma toxicidade do fármaco estudado na comunidade de microrganismos aeróbios na concentração aplicada.

Figura 5 - Respirograma do ensaio 1 de toxicidade após a adição do efluente contendo ciprofloxacino com concentração final igual a $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ (1ª etapa)

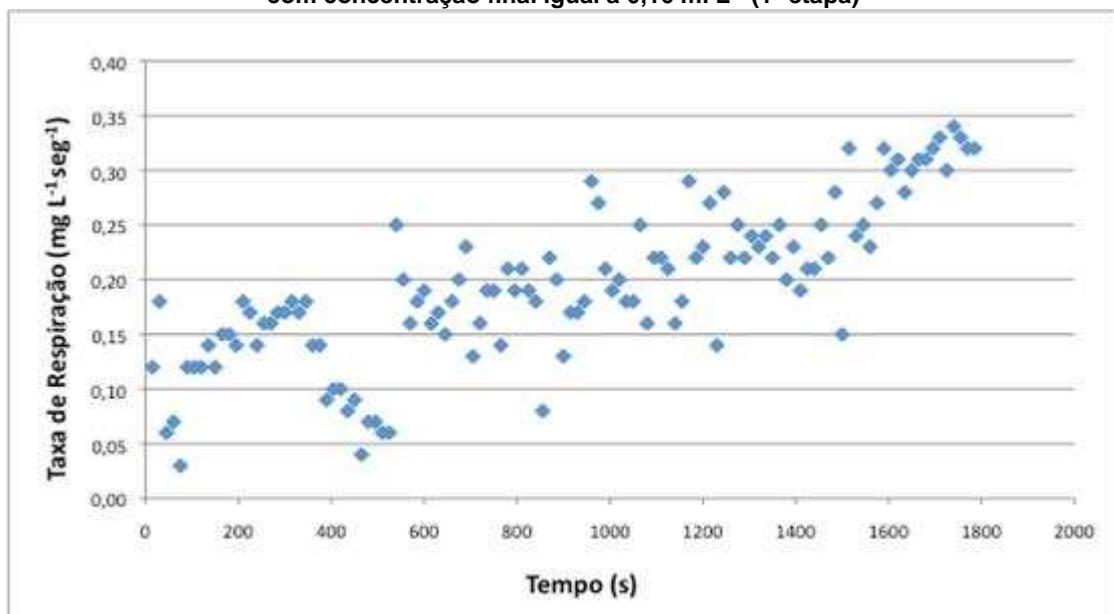
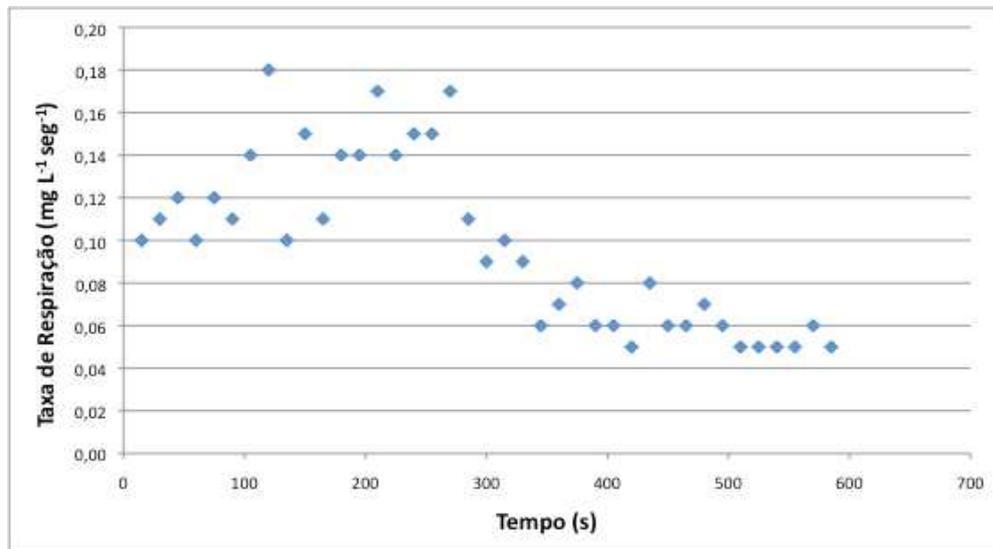


Figura 6 - Respirograma do ensaio 2 de toxicidade após nova adição do efluente contendo ciprofloxacino com concentração final igual a $0,76 \text{ mg L}^{-1}$ (1ª etapa)



Já na segunda etapa do experimento biológico, também foram utilizados 50 mL de esgoto bruto para 950 mL de lodo. O lodo utilizado teve origem no mesmo lote do experimento anterior. Entretanto, o esgoto empregado apesar de ter sido obtido na mesma estação de tratamento, apresentou características um pouco diferentes apresentando uma DQO maior (680 mg L^{-1}) que a do primeiro experimento (530 mg L^{-1}). As medidas respirométricas foram realizadas também com a mistura mantida numa temperatura de $27 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 7 são apresentados os resultados obtidos nas medições da respiração endógena (antes da adição do esgoto doméstico) e os dados da respirometria logo após a adição do esgoto doméstico, ou seja, a respiração exógena (Figura 8). Na respiração endógena, observa-se que a taxa de respiração manteve-se em níveis praticamente constantes, em torno de $0,09 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta taxa está um pouco acima do ensaio de respiração endógena anterior, podendo indicar a existência de algum substrato residual na massa de lodo utilizado, já que o mesmo teve que ser alimentado entre as duas fases do experimento. Na respiração exógena, observa-se também que a taxa de respiração aumentou em relação aos resultados na respiração endógena, estabilizando em torno de $0,60 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, uma taxa bem mais elevada que a do mesmo experimento na primeira etapa. Pode-se explicar este comportamento pela maior concentração da DQO do novo esgoto

doméstico inserido neste reator. Entretanto, as diferenças nas taxas de respiração em comparação com a primeira etapa não foi considerado um fator que desqualificasse a corrida já que buscou-se, neste trabalhos, comparações qualitativas dentro da mesma corrida.

Ainda fazendo parte da segunda etapa do experimento biológico, adicionou-se, no mesmo reator, um volume de efluente tratado via processo fenton de forma a se verificar o impacto dos subprodutos da degradação na taxa de respiração. Utilizou-se 45 ml da amostra AM5, tratada no processo fenton, por esta ter sido a amostra que apresentou a menor DQO, indicando uma maior remoção dos subprodutos do fármaco. Vale ressaltar que, devido à grande diluição aplicada (45ml/ para 1000ml), o pH da amostra AM5 ($\text{pH}=10,00$) não interferiu significativamente no pH do lodo que permaneceu em torno de 6,80. Como pode ser observado na Figura 9, houve uma ligeira diminuição na taxa de respiração nos primeiros 10 segundos chegando a taxas de cerca de $0,50 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e posteriormente um retorno aos patamares anteriores de respiração de cerca de $0,60 \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Este comportamento permite deduzir que não houve decaimento nem aumento significativo na taxa de respiração, indicando respectivamente que os subprodutos da oxidação não apresentaram risco de toxicidade aos organismos presentes e que o material (DQO) remanescente não foi utilizado como substrato no processo.

Figura 7 - Respirograma do lodo aeróbio antes da adição do esgoto doméstico (respiração endógena) na 2ª etapa

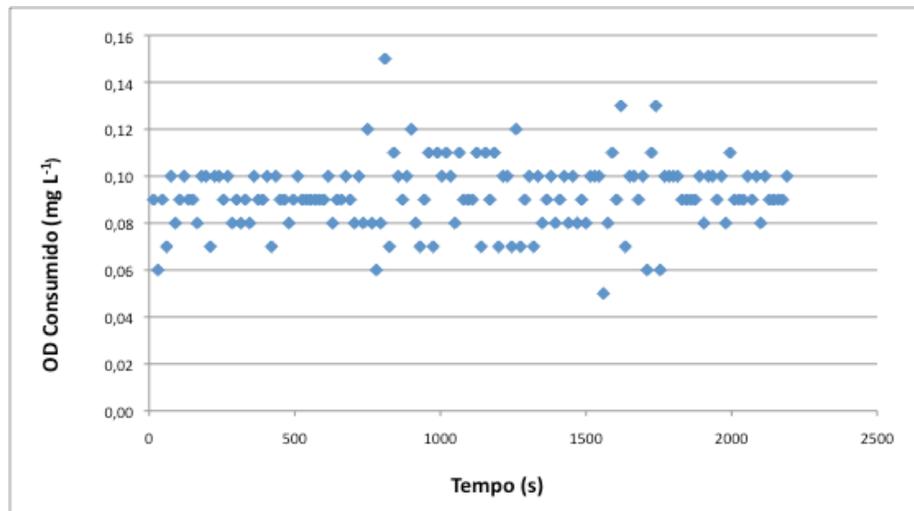


Figura 8 - Respirograma do lodo aeróbio depois da adição do esgoto doméstico (respiração exógena) na 2ª etapa

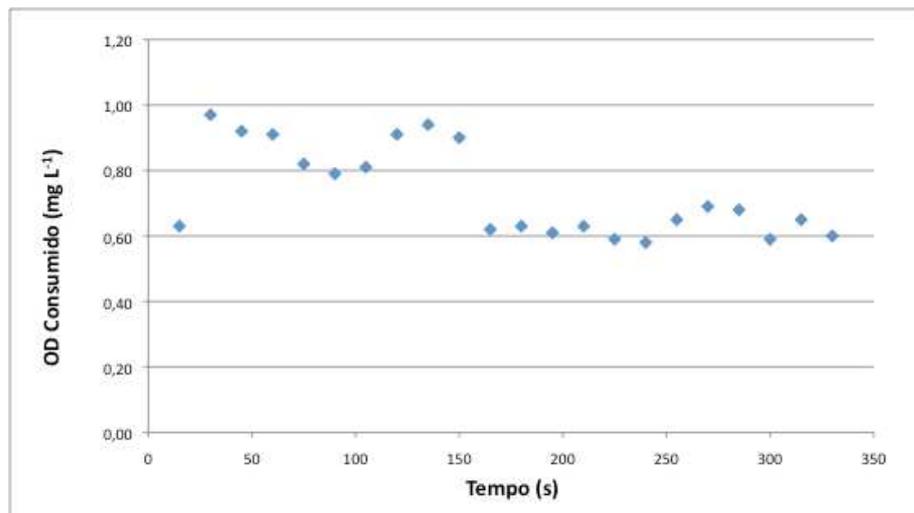
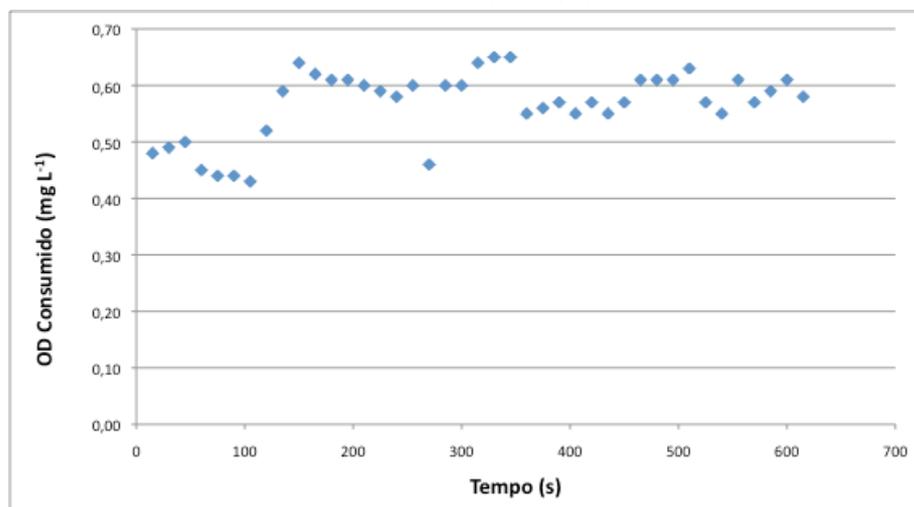


Figura 9 - Respirograma do ensaio 3 de toxicidade -após a adição do efluente industrial tratado amostra - AM5 (2ª etapa)



4 Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o processo utilizado foi eficiente na remoção do ciprofloxacino em todas as condições testadas. Com relação à variação da concentração de Fe^{2+} , mantendo-se o pH inicial de 6,10 e volume de peróxido de hidrogênio constante, verificou-se que a remoção de DQO na alíquota AM1c foi de 79,4% enquanto que na alíquota AM1b a remoção foi de 74,3%, sendo a última considerada a mais atrativa.

Já para a variação da concentração de peróxido de hidrogênio adicionado, mantendo-se o pH inicial e a concentração de Fe^{2+} constantes, não se observou melhora significativa na remoção da DQO aumentando-se a concentração de 5,77 para 11,55 mg L^{-1} . Nos ensaios de variação de pH, mantendo-se as concentrações de peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} constantes, verificou-se remoções de DQO maiores no pH 3,00 (92,77%) e no pH 10,00 (94,82%),

sendo que para este último resultado, acredita-se que o efeito da adsorção e/ou precipitação dos contaminantes tenha colaborado com a elevada remoção.

Os ensaios de respirometria com lodo aeróbio foram sensíveis à toxicidade do fármaco ciprofloxacino presente no efluente industrial bruto em concentrações de 0,76 mg L^{-1} . Já em concentrações menores (0,16 mg L^{-1}), o fármaco pode ter feito parte do substrato, ou seja, da matéria consumida pelos microrganismos, acelerando a taxa de respiração exógena. Os ensaios de toxicidade utilizando efluente industrial tratado (amostra AM5) mostraram que não foram detectados subprodutos tóxicos ao processo de degradação aeróbia da matéria orgânica pela cultura de microrganismos presentes. Os ensaios de toxicidade mostraram também que, tais subprodutos não contribuíram para o incremento da respiração indicando uma provável mineralização dos mesmos.

5 Chemical and biological treatability of pharmaceutical industry wastewater containing ciprofloxacin

Abstract: *This article presents a study of chemical degradation of industrial wastewater containing ciprofloxacin, the antibiotic of last generation, through advanced oxidation processes and the evaluation of the toxicity and biological treatability of both the drug and its degradation products using the respirometric method. Hydrogen peroxide and ferrous sulphate were used for the chemical treatment. In the biological treatment activated sludge from a treatment station was used. It was observed COD removals around 95% and antibiotic concentrations below the method limit of detection (HPLC). The antibiotic proved to be toxic to the aerobic treatment process in a concentration of 0,76 mg L^{-1} whereas in smaller concentrations (0,16 mg L^{-1}) the antibiotic has become part of the substrate, accelerating the respiration rate. The toxicity tests using treated industrial effluent showed that toxic by-products were not detected and did not contribute to the increment of the respiration rate, indicating a probable antibiotic mineralization.*

Keywords: Advanced Oxidation Process. Respirometry. Ciprofloxacin.

6 Referências

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Association, 2005.

ARTUR, B. Respirometer measure bioactivity for better process control. **Operations Forum**. v. 13, n. 8,, 1996.

BAYER AG, 2000. Disponível em:
<http://www.medicamentobrasil.com.br/produtos_descricao_bulario.asp?codigo_bulario=6348>.
Acesso em: 03 jan. 2011.

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

BISHOP, D.F. et al. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, **Ind. & Eng. Chem. Design and Develop.**, v.7, p.1110-1117, 1968.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N.; Pharmaceuticals in the aquatic environment—a comparison of risk assessment strategies. **Chemosphere**, v. 56, p. 1143 – 1155, 2004.

BROUWER, H.; KLAPWIJK, A.; KEESMAN, K.J. Identification of activated sludge and wastewater

REA – Revista de *estudos ambientais* (Online)
v.14, n.3, p.6-16, jan./jun. 2012

characteristics using respirometric batch-experiments. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1240-1254, 1998.

CARBALLA, M. et al. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, n. 38, p. 2918 - 2926, 2004.

CASTIGLIONI, S. et al. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environ. Sci. Technol.**, n. 40, p. 357-363, 2006.

CLARA, M. et al. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research**, n. 39, p. 4797, 2005.

DE JULIO, M.; DI BERNARDO, L.; DE ALMEIDA NEVES, E. F. Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de fenton e da flotação por ar dissolvido. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Campo Grande, MS, 2005.

DE WITTE, B. et al. Advanced oxidation of pharmaceuticals: chemical analysis and biological assessment of degradation products. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 41, p.215-242, 2011.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D.; Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, n. 76, p. 122-159, 2006.

FERREIRA, E. D. S. **Aplicação da Respirometria na Caracterização de Esgoto Doméstico Afluente a uma ETE por Processo de Lodos Ativado**. 117 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. Ozone: **Sci. Eng.**, n. 9, p. 335-342, 1987.

HEBERER, T.; Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. **Journal of Hydrology**, n. 266, p. 175 - 189, 2002a.

HEBERER, T.; Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, n. 131, p. 5 - 17, 2002b.

HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **The Science Of The Total Environment**, n. 225, p. 109-118, 1999.

MATHIEU, S.; ETIENNE, P. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various So/Xo ratios. **Water Research**, v. 34, n. 4, p. 1233-1246, 2000.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, Araraquara, v. 32, n. 1, p.188-197, 2009.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D.; Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. **Anal. Bioanal. Chem.**, n. 387, p. 1365-1377, 2007.

SCHNEIDER, C. G. **Screening wastewater for toxicity to activated sludge**. Dissertação de Mestrado - Faculty of the Graduate School of Vanderbilt University, Tennessee, 1987.

SPANJERS, H. et al. Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles. **Scientific and Technical Reports**, n. 7, IAWQ, London, 1998.

TAICHENG, A. et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalyst B: Environmental**, v. 94, p. 288-??, 2010.

VAN DOORSLAER, X. et al. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: Reaction kinetics and role of adsorption. **Applied Catalyst B: Environmental**, 2011.

VAN HAANDEL, A.C.; CATUNDA, P.F.C. Determinação da taxa de consumo de oxigênio em sistemas de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária**, v. 21, n. 4, p. 481-788, 1982.

VOLSKAY JR., V. T.; GRADY, C. P. L. Respiration inhibition kinetic analysis. **Water Research**, v. 24, n. 7, p. 863-74, 1990.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accts of Chem. Research**, v.8, p.125-131. 1975.