

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DE SOLUÇÕES DE FLUMEQUINA SUBMETIDAS AOS PROCESSOS ELETROQUÍMICO E FOTO-ELETROQUÍMICO

Caio Rodrigues-Silva, Milena G. Maniero e José Roberto Guimarães*

Departamento de Saneamento e Ambiente, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Avenida Albert Einstein, 951, 13083-852 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 22/08/2013; aceito em 12/02/2014; publicado na web em 08/05/2014

EVALUATION OF RESIDUAL ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF FLUMEQUINE SOLUTIONS SUBJECTED TO ELECTROCHEMICAL AND PHOTO-ELECTROCHEMICAL PROCESSES. Flumequine degradation by electrochemical and photo-electrochemical processes was evaluated in this study. The antimicrobial activity of the solutions subjected to the electrochemical processes was monitored during the assays. The experiments were carried out using DSA® (dimensionally stable anode) electrode. The influence of current density was investigated for the 7.5 to 45 mA cm⁻² range. The photo-electrochemical process was more efficient for degrading flumequine (85%) and reducing solution antimicrobial activity. For both processes, the residual antimicrobial activity decreased as flumequine degradation increased. The reaction intermediate *m/z* 244 (5-methyl-1-oxo-6,7-dihydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinoline-2-carboxylic acid) was identified.

Keywords: advanced oxidation processes; degradation; fluoroquinolone.

INTRODUÇÃO

A presença de poluentes orgânicos emergentes em águas superficiais, esgoto municipal e, inclusive, em água potável clorada destinada ao abastecimento público tem sido relatada pela comunidade científica.¹⁻³ Poluentes emergentes são definidos como compostos que não são usualmente monitorados ou que ainda não possuem legislação regulatória específica, mas que apresentam potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente.⁴

Dentre os principais riscos da presença de poluentes emergentes no ambiente destaca-se a preocupação com o desenvolvimento de bactérias resistentes. Bactérias expostas a resíduos de agentes antimicrobianos podem sofrer modificações em sua carga genética, elevando a resistência das mesmas em relação ao antimicrobiano as quais foram expostas.⁵ Esses compostos oferecem, inclusive, riscos para espécies não-alvo, por sua toxicidade, pela possibilidade de bioacumulação e por possíveis efeitos ecotoxicológicos ainda pouco conhecidos.

Resíduos de fluoroquinolonas já foram detectados em efluentes hospitalares (44 µg L⁻¹).⁵ A flumequina, que pertence à classe das fluoroquinolonas, tem sido utilizada na medicina veterinária para combater principalmente bactérias Gram-negativas, como por exemplo *E. coli*. Poucos são os trabalhos de monitoramento ambiental e estudos de degradação desse composto.

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido reportados como métodos alternativos para a degradação de poluentes emergentes, dentre eles a flumequina.⁶⁻¹⁰ Os POA podem ser definidos como processos baseados na formação do radical hidroxila (*OH), o qual possui um elevado potencial de redução ($E = 2,8 \text{ V}$).¹¹ Os POA eletroquímico (POAE) e fotoeletroquímico (POAFE) são eficientes na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes,¹²⁻¹⁵ e já foram empregados na degradação de outras quinolonas, como ofloxacina e enrofloxacin.^{12,14} No entanto, não são encontrados dados sobre a degradação de flumequina pelos referidos processos.

Jara *et al.*¹⁴ avaliaram a degradação da ofloxacina (25 mg L⁻¹) pelo processo fotoeletroquímico (Ti/Pt, DSA®, 40 mmol L⁻¹ de Na₂SO₄

como eletrólito suporte) e comprovaram que, ao aplicar uma densidade de corrente elétrica de 200 A m⁻², 60% da fluoroquinolona foi degradada após 100 min de ensaio.

Guinea *et al.*¹² avaliaram a degradação da enrofloxacin (158 mg L⁻¹) em solução aquosa, empregando como anodo Pt ou diamante dopado com boro BDD (“boron-doped diamond”) e uma densidade de corrente de 33 mA cm⁻². Aproximadamente 23% e 37% da fluoroquinolona foi degradada em 60 min utilizando-se eletrodos de Pt e BDD, respectivamente, atingindo 90% e 97% em 360 min.

Dos processos eletroquímicos, aqueles que empregam oxidação anódica são os mais comumente usados para a remoção de compostos orgânicos em baixas concentrações. Durante o processo, pode ocorrer a troca direta de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo e, também, a troca indireta, pela intermediação de espécies eletroativas oxidantes formadas no anodo.¹³ Pinhedo *et al.*¹⁶ e Fukunaga *et al.*¹⁷ destacaram a eficiência dos eletrodos metálicos de Ti revestidos com óxidos nobres, conhecidos como DSA® (Dimensionally Stable Anode), para a degradação de ácidos húmicos e formaldeído, respectivamente.

Os principais objetivos do presente trabalho são a avaliação da degradação da flumequina, o monitoramento da atividade antimicrobiana das soluções submetidas aos processos eletroquímico e fotoeletroquímico e a identificação dos produtos de degradação.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e soluções

Flumequina (99%) foi adquirida da empresa Sigma-Aldrich, metanol (grau HPLC) e BaCl₂·2H₂O (99%) da J. T. Baker, ácido oxálico (99.5%) da Merck, H₃PO₄ (85%) e KH₂PO₄ (98%) da Nuclear e KOH (85%) da Ecibra. H₂SO₄ concentrado, NaOH (97%) e K₂SO₄ foram adquiridos da Synth. Caldo de cultura Mueller-Hinton e Mueller-Hinton/Agar foram obtidos da Himidia. A água ultrapura utilizada no estudo foi obtida por um sistema Millipore (Milli-Q Academic water purification system). As soluções aquosas de flumequina (500 µg L⁻¹) utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir da diluição da solução estoque (250 mg L⁻¹) em água ultrapura (Milli-Q).

*e-mail: jrober@fec.unicamp.br

Sistema experimental

Os ensaios de degradação foram realizados em um reator fotoeletroquímico similar ao descrito por Pinhedo *et al.*¹⁶ O sistema experimental utilizado para a degradação da flumequina era constituído de um reator de vidro (capacidade de 1,2 L) e de uma bomba peristáltica para manter a solução em constante recirculação e agitação. O anodo possuía a composição de óxidos na proporção 70TiO₂/30RuO₂ (DSA®, comercial de titânio revestido) com área de 200 cm², fornecido por De Nora do Brasil. Uma tela de TiO₂ na forma metálica (catodo) foi fixada no interior do cilindro do anodo, mantendo-se um espaçamento de 3,0 mm. Por fim, um tubo de quartzo foi inserido concentricamente ao catodo, para servir de suporte para a lâmpada utilizada nos experimentos (UV-C germicida de 11 W e 80 W). Na Figura 1 é apresentado o esquema do sistema fotoeletroquímico.

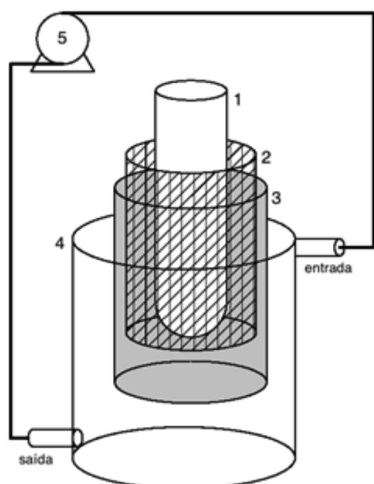


Figura 1. Sistema operacional do reator foto-eletroquímico: 1 - tubo de quartzo; 2 - catodo; 3 - anodo; 4 - reservatório; 5 - bomba peristáltica

A degradação da flumequina foi avaliada em diferentes tempos de reação (0 a 60 min). As densidades da corrente foram 7,5, 15, 22,5, 30, 37,5 e 45 mA cm⁻². Como eletrólito suporte foi utilizado K₂SO₄ em duas concentrações diferentes, 25 e 50 mmol L⁻¹.

Método analítico

O método analítico utilizado para determinação da flumequina consistiu na concentração do analito por extração em fase sólida (EFS) e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com detecção por UV. Para a EFS, foi utilizado o cartucho C₁₈ (500 mg/6 mL) da Varian, o qual foi condicionado com 6 mL de metanol e 6 mL de água ultrapura. Após a percolação da solução (1000 mL) pelo cartucho, a flumequina e os produtos de degradação foram eluídos com 4 mL de metanol. Foi realizada a extração em fase sólida para permitir a quantificação de baixas concentrações da flumequina pela técnica analítica empregada, ou seja, a cromatografia líquida de alta eficiência. Destaca-se que é importante desenvolver trabalhos utilizando-se baixos teores iniciais do fármaco de interesse, aproximando-se daqueles encontrados em matrizes aquosas reais.⁵

O cromatógrafo a líquido de alta eficiência utilizado no desenvolvimento deste trabalho é composto por um sistema de bombeamento unitário modelo Waters 510 (Waters, EUA), injetor modelo 7725 (Rheodyne, EUA), amostrador de 20 µL e detector UV modelo 486 (Waters, EUA). A quantificação foi realizada em 236 nm. Para a aquisição dos dados foi utilizado um integrador modelo 746 (Waters, EUA). A coluna analítica utilizada para a separação foi a XBridge™

RP18 da Waters (250 mm x 4,6 mm DI, 5 µm). A fase móvel era constituída por metanol e 0,01 mol L⁻¹ ácido oxálico (60:40, v/v). A vazão foi de 1 mL min⁻¹.

Atividade antimicrobiana

O monitoramento da atividade antimicrobiana foi realizado utilizando-se a bactéria *E. coli* K12 (ATCC 23716) como organismo-teste, conforme metodologia descrita por da Silva *et al.*⁸ e Rodrigues-Silva *et al.*⁹⁻¹⁰ Esses ensaios são baseados na avaliação da inibição do crescimento da cultura das bactérias por meio do monitoramento da turbidez da suspensão microbiana.

A concentração de flumequina necessária para inibir o crescimento de 50% das bactérias *E. coli* (CE₅₀) foi avaliada e utilizada como um parâmetro de controle. A cultura de *E. coli* foi exposta a concentrações de flumequina variando entre 21,7 µg L⁻¹ e 1,25 mg L⁻¹. O valor de CE₅₀ assumido para a flumequina foi de 14,65 x 10⁻⁵ g L⁻¹, baseado na média de 10 ensaios realizados em duplicata e em 10 diferentes dias.

Os resultados dos ensaios de atividade antimicrobiana foram comparados aos das curvas de dose resposta para o padrão da flumequina (controle) e para a solução inicial não degradada (t = 0 min) e foram avaliados usando o software Graph-Pad Prism 5.0. As atividades antimicrobianas residuais das soluções submetidas aos processos eletroquímico e fotoeletroquímico foram avaliadas em três condições diferentes: aplicando 15, 30 e 45 mA cm⁻² de densidade de corrente e utilizando 25 mmol L⁻¹ de eletrólito suporte (K₂SO₄).

Identificação de intermediários

Os intermediários de degradação formados foram avaliados utilizando-se espectrometria de massas, massas em tandem (MS/MS) e pela avaliação do perfil isotópico dos intermediários propostos. As estruturas dos possíveis produtos formados foram propostas baseadas nos espectros de massas, composição elementar do fármaco e mecanismos de reações apresentados na literatura especializada.^{9-10,18-20} A estrutura e composição química dos intermediários propostos foram obtidas utilizando o software ChemDoodle v.4.1.1.

Os produtos de degradação formados foram avaliados após a submissão de soluções aquosas de flumequina (10 mg L⁻¹) aos processos de degradação. Essa maior concentração do fármaco foi utilizada para intensificar o sinal dos produtos de degradação e para evitar a perda dos analitos na etapa de EFS.

Foi utilizado um espectrômetro de massas UHPLC-MS/MS Waters UPLC Acquity – TQD Quattro Micro API. A condição típica de operação foi: fluxo de gás no cone (100 L h⁻¹), fluxo do gás de dessolvatação (800 L h⁻¹), polaridade (ES+), energia do capilar (3.000 V), energia do cone (25 V), energia do cone de extração (3 V), temperatura de dessolvatação (300 °C) e energia de ionização (0,5 V). O espectro foi adquirido entre *m/z* 100 e 600.

RESULTADOS

Influência da fotólise

A degradação de flumequina (500 µg L⁻¹) pelos processos de fotólise e de fotocatalise heterogênea com TiO₂ imobilizado foi avaliada isoladamente para a melhor compreensão da contribuição desses processos nos ensaios nos quais foram aplicados os processos eletroquímico e foto-eletroquímico.

Para o processo de fotólise, utilizando uma lâmpada UV_{254nm} com 11 W de potência atingiu-se a degradação máxima da flumequina em solução aquosa de 26,2%, em 60 min de ensaio; em 15 min de

iluminação, 3,3% do fármaco foi degradado. Ao aumentar a potência da lâmpada em aproximadamente 7 vezes (UV_{254nm} com 80 W), a eficiência do processo de fotólise foi de 10,3% após 15 min e aumentou para 38% após 60 min de ensaio.

A fotocatalise heterogênea foi avaliada utilizando o TiO_2 imobilizado na forma de um eletrodo. Quando empregado apenas o eletrodo (anodo-70TiO/30RuO ou catodo-Ti na forma metálica), não foi observada uma degradação do fármaco superior à obtida pela fotólise, independentemente da potência da lâmpada utilizada. Utilizando a lâmpada de menor potência, em 60 min de contato, 24,4% do fármaco foi degradado e, com a lâmpada de 80 W, atingiu-se 38,1% de degradação nesse mesmo período de ensaio.

Influência da concentração de eletrólito suporte

A influência da concentração do eletrólito suporte durante os ensaios com processos eletroquímico e fotoeletroquímico foi avaliada utilizando-se duas concentrações de sulfato de potássio: 25 e 50 mmol L^{-1} . Conforme apresentado na Figura 2, para o processo eletroquímico (15 mA cm^{-2}), quando utilizada a menor concentração de eletrólito suporte (25 mmol L^{-1}), a degradação máxima da flumequina foi de 19,4% em 60 min de reação. Dobrando-se a concentração do K_2SO_4 , atingiu-se 26,1% de degradação.

Com relação ao processo foto-eletroquímico, quando aplicada uma densidade de corrente de 7,5 mA cm^{-2} , a degradação máxima atingida foi de aproximadamente 40%, independentemente da concentração do eletrólito suporte.

É importante destacar que, devido ao baixo incremento na eficiência de degradação obtido com a utilização da maior concentração de eletrólito suporte, optou-se em dar continuidade aos experimentos de degradação utilizando a menor concentração do sulfato de potássio, ou seja, 25 mmol L^{-1} .

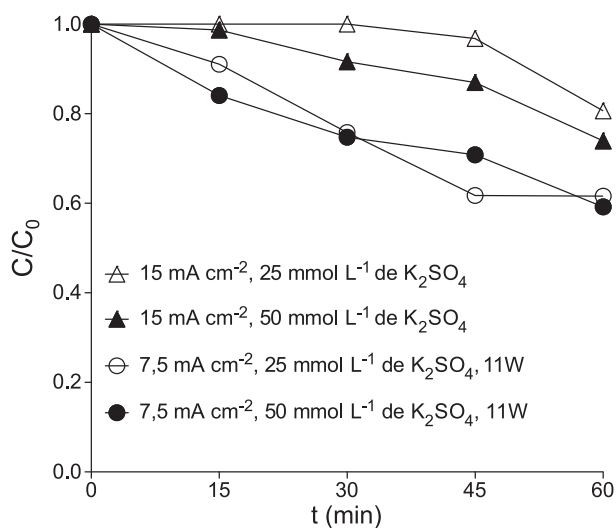


Figura 2. Degradação de flumequina pelo processo eletroquímico e foto-eletroquímico utilizando duas concentrações de eletrólito suporte (25 e 50 mmol L^{-1})

Degradação da flumequina pelos processos eletroquímico e fotoeletroquímico

Para o processo POAE, utilizando-se 25 mmol L^{-1} de K_2SO_4 como eletrólito suporte, foi observado que a elevação gradual da densidade de corrente de 15 até 45 mA cm^{-2} promoveu um aumento na degradação de flumequina. Nos primeiros 15 min de ensaio, a degradação máxima atingida foi de 43,3% quando empregada densidade de

corrente de 45 mA cm^{-2} . Em 60 min, 19,4%, 49,3%, 68,2%, 74,9% e 82,9% do fármaco foi degradado quando aplicados 15, 22,5, 30, 37,5 e 45 mA cm^{-2} , respectivamente.

O emprego da radiação UV_{254nm} (11 W) (processo POAFE) resultou no aumento da eficiência da degradação da flumequina quando comparado ao processo POAE, para densidades de corrente de até 22,5 mA cm^{-2} . Após 45 min de ensaio, quando empregada densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} , as degradações atingidas pelo processo POAE e POAFE foram de 3,2% e 50,3%, respectivamente, conforme apresentado nas Figuras 3A e 3B. A combinação do processo eletroquímico com a fotólise resultou em efeito sinérgico na eficiência de degradação apenas quando empregada a densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} .

Subsequentes aumentos na densidade da corrente (30 a 45 mA cm^{-2}) não promoveram significativo ganho de eficiência em relação ao processo POAE isoladamente. Em 60 min de ensaio, o processo POAFE promoveu a degradação máxima de 85% da flumequina, quando aplicada uma densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} .

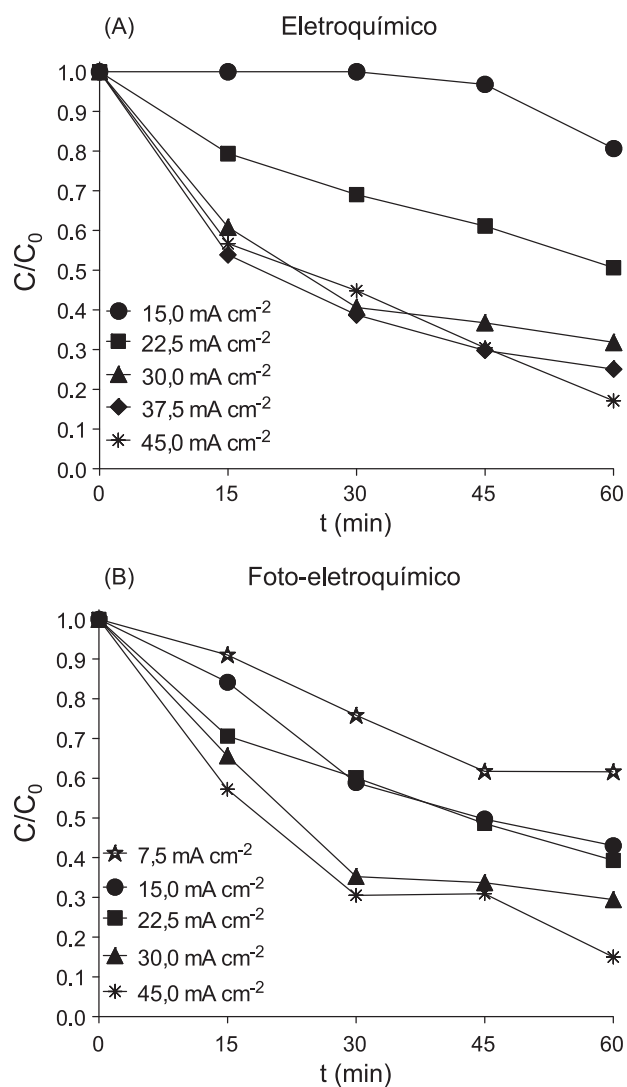


Figura 3. Degradação de flumequina pelos processos (A) eletroquímico e (B) foto-eletroquímico (25 mmol L^{-1} de K_2SO_4 , UV_{254nm} , 11 W, densidade de corrente variando entre 7,5 e 45 mA cm^{-2})

Comparando-se os resultados obtidos pelos processos POAE e POAFE com trabalho prévio,¹⁰ no qual foi empregado reagente de Fenton, observou-se uma maior degradação da flumequina pelos

processos eletroquímicos. Quando utilizado $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(II) e $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , aproximadamente 40% da flumequina foi degradada em 30 min.¹⁰ Nesse mesmo tempo de ensaio, utilizando a maior densidade de corrente avaliada (45 mA cm^{-2}), os processos eletroquímico e fotoeletroquímico foram capazes de degradar 55,1% e 69,4%, respectivamente. Salienta-se ainda que, para o processo Fenton, não foi verificado um aumento da degradação ao longo do tempo de ensaio,¹⁰ o qual foi observado para os experimentos utilizando o eletrodo DSA.

Intermediários formados

A avaliação dos intermediários da degradação da flumequina já foi previamente discutida e analisada para os processos oxidativos avançados, tais como UV/ H_2O_2 , fotocatalise, reagente de Fenton e foto-Fenton.^{9-10,18,19} Entretanto, não há relatos de investigações da degradação da flumequina e da avaliação dos intermediários formados durante a aplicação dos processos eletroquímico e foto-eletroquímico. Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os espectros de massa obtidos para as soluções submetidas a esses processos.

De acordo com Albini e Monti,²⁰ a perda do flúor é uma das principais rotas de degradação das quinolonas quando submetidas à radiação UV. Inclusive, o aumento da concentração de fluoreto em soluções de flumequina submetidas aos POA foi reportado por Klammerth *et al.*²¹ e por Sirtori *et al.*¹⁹ Dessa forma, é possível propor que o radical hidroxila gerado nesses processos possa ter promovido a formação do produto m/z 244 (5-metil-1-oxo-6,7-dihidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolina-2-ácido carboxílico), pelo processo de perda do flúor da molécula da flumequina, conforme apresentado na Figura 6. A identificação do produto de degradação com m/z 244 corrobora com os estudos de Rodrigues-Silva *et al.*⁹⁻¹⁰

A identificação dos demais produtos da degradação, apresentados nos espectros de massa das Figuras 4 e 5, é complexa, tendo em vista a possibilidade de formação de adutos entre os fragmentos e o K^+ ,

devido ao excesso de K_2SO_4 em relação à concentração de flumequina. Adutos são íons formados pela combinação direta entre a molécula ionizada e outro íon que não seja um próton (H^+), e não se fragmentam quando empregada energia de ionização normalmente utilizada em análise de massa em tandem.²² Os produtos formados com m/z 245, 217, 213, 197 e 175, presentes com um sinal intenso nos espectros de massa das Figuras 4 e 5, não puderam ser identificados e propostos, pois não foi possível fragmentar esses analitos por análises de MS/MS. Presume-se que esse fato tenha ocorrido, provavelmente, por esses intermediários serem adutos dos intermediários de degradação formados durante a aplicação dos processos eletroquímicos.

Remoção da atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana da flumequina está relacionada com a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos aceptores ($-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{F}$) com o DNA-girase, resultando na inibição da duplicação da bactéria.²³ Caso ocorram alterações nos sítios ativos onde se formam as ligações de hidrogênio, espera-se que a atividade antimicrobiana do intermediário formado diminua. Porém, as reações entre os radicais hidroxila e as quinolonas não são totalmente identificáveis, uma vez que o radical hidroxila não é seletivo, podendo entrar em contato com qualquer região da molécula alvo. É imprescindível a utilização de ensaios biológicos capazes de avaliar a atividade antimicrobiana residual da solução, ou seja, do composto original e de seus intermediários de reação. Do ponto de vista ambiental essa avaliação é importante e permite verificar possíveis efeitos sinérgicos e antagonísticos.

Foram realizados ensaios em branco com o eletrólito suporte e não foi observada inibição do crescimento da cultura de bactérias *E. coli*. Em nenhuma das condições avaliadas no processo eletroquímico (densidade de corrente de 15, 30 e 45 mA cm^{-2}) foi observada a total degradação do fármaco e a total remoção da atividade antimicrobiana. Observou-se uma redução gradativa da atividade antimicrobiana com

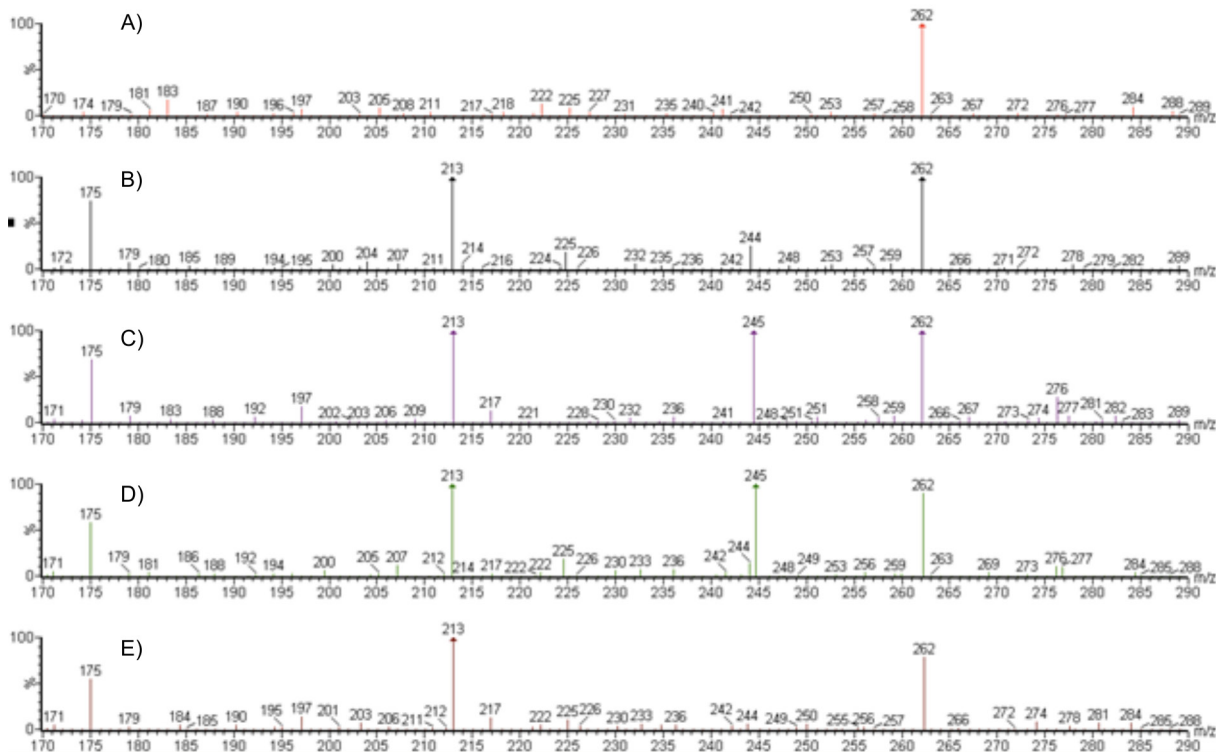


Figura 4. Espectros de massa das soluções submetidas ao processo eletroquímico (30 mA cm^{-2}). (A) $t = 0 \text{ min}$, (B) $t = 15 \text{ min}$, (C) $t = 30 \text{ min}$, (D) $t = 45 \text{ min}$ e (E) $t = 60 \text{ min}$

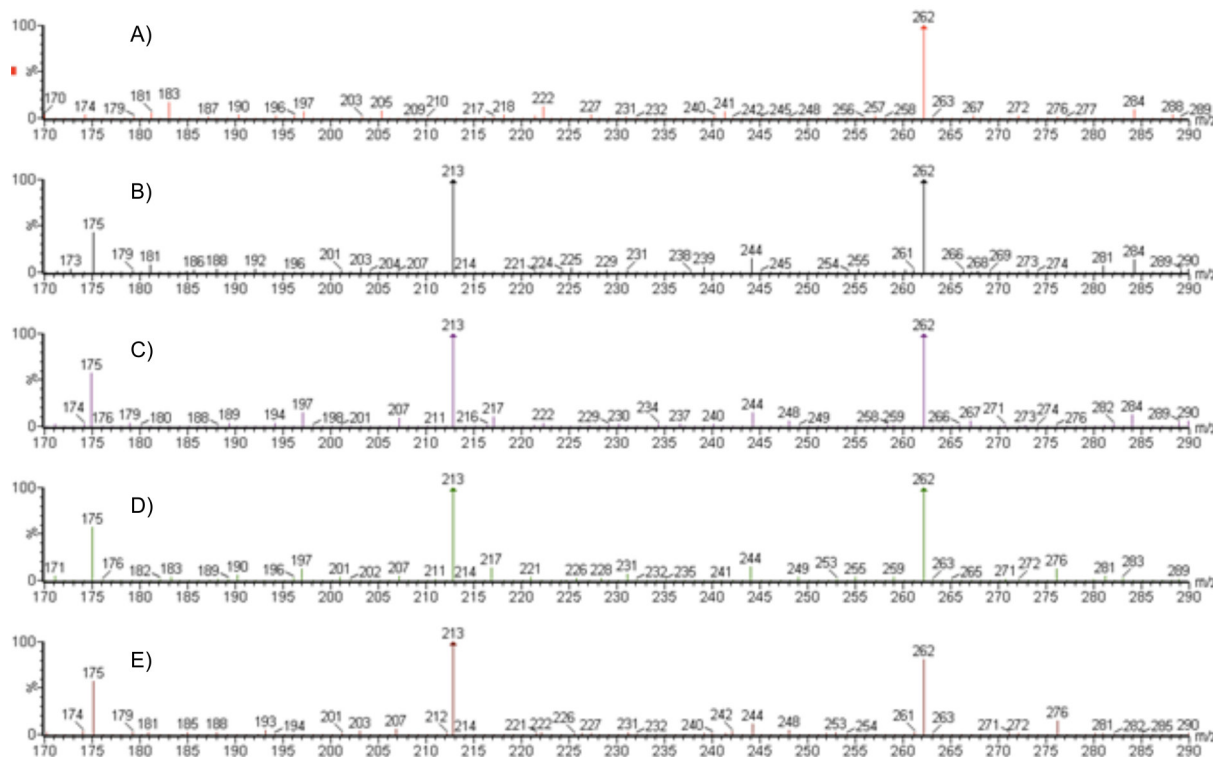


Figura 5. Espectros de massa das soluções submetidas ao processo foto-eletrólítico (UV_{254nm} , $11W$ e 30 mA cm^{-2}). (A) $t = 0\text{ min}$, (B) $t = 15\text{ min}$, (C) $t = 30\text{ min}$, (D) $t = 45\text{ min}$ e (E) $t = 60\text{ min}$

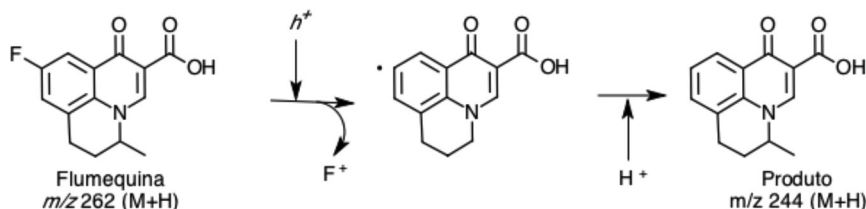


Figura 6. Produto de degradação da flumequina

o aumento do tempo de reação e da densidade de corrente. Após 45 min de reação, a atividade antimicrobiana da solução reduziu 44,7, 75,8 e 83,6% quando aplicadas densidades de corrente de 15, 30 e 45 mA cm^{-2} , respectivamente. A máxima redução da atividade antimicrobiana observada para o processo POAE foi de 92,7% em 60 min, quando empregada densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} (Figura 7).

No processo fotoeletrolítico, diferentemente do ocorrido no processo eletrolítico, foi observada a total remoção da atividade antimicrobiana das soluções; no entanto, essa total remoção foi observada somente quando aplicada densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} (Figura 7). Nessas condições, a atividade antimicrobiana foi reduzida em aproximadamente 95% e 100% após 45 e 60 min de ensaio, respectivamente.

O produto de degradação identificado neste trabalho (m/z 244) provavelmente apresenta atividade antimicrobiana inferior à da flumequina. Quando a molécula de flumequina perde o flúor ligante no C-6, a afinidade com o DNA-girase diminui,²³ ou seja, a atividade antimicrobiana do composto é reduzida.

Poucos são os trabalhos relativos à avaliação quantitativa da atividade antimicrobiana de soluções de flumequina submetidas a processos oxidativos avançados, ou seja, que envolvem a geração dos radicais hidroxila.^{9,10} Os resultados de remoção da atividade antimicrobiana obtidos nesse trabalho corroboram com os trabalhos publicados por da Silva *et al.*⁸ e Rodrigues-Silva *et al.*,^{9,10} ou seja,

foi verificada uma diminuição da atividade antimicrobiana com o aumento da eficiência de degradação.

Da Silva e colaboradores constataram a total remoção da atividade antimicrobiana de soluções de flumequina ($500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) submetidas ao processo UV/H_2O_2 ($C_{H_2O_2\text{-inicial}} = 1\text{ mmol L}^{-1}$ e 45 min de ensaio).⁸ Rodrigues-Silva *et al.*¹⁰ não observaram atividade antimicrobiana residual em soluções de flumequina submetidas ao processo foto-Fenton ($C_{H_2O_2\text{-inicial}} = 10\text{ mmol L}^{-1}$, $C_{Fe(II)\text{-inicial}} = 0,25\text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{flumequina-inicial}} = 500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) após 15 min de ensaio. Rodrigues-Silva *et al.*⁹ também reportaram a remoção da atividade antimicrobiana de soluções de flumequina ($500\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) submetidas ao processo fotocatalise com TiO_2 em suspensão. Observaram que, após 15 min de ensaio, aumentando a concentração do catalisador (entre 0,16 e 0,94 mmol L^{-1}), a atividade antimicrobiana da solução foi decaindo gradativamente. A total remoção da atividade antimicrobiana foi observada após 30 min de ensaio quando utilizado 0,31 mmol L^{-1} de TiO_2 .

CONCLUSÕES

Os processos POAE e POAFE atingiram eficiências de degradação máximas similares de 83% e 85%, respectivamente, após 60 min de ensaio, quando empregada densidade de corrente de 45 mA cm^{-2} e 25 mmol L^{-1} de K_2SO_4 como eletrólito suporte. O aumento da densidade de corrente aplicada promoveu um aumento na degradação de flumequina.

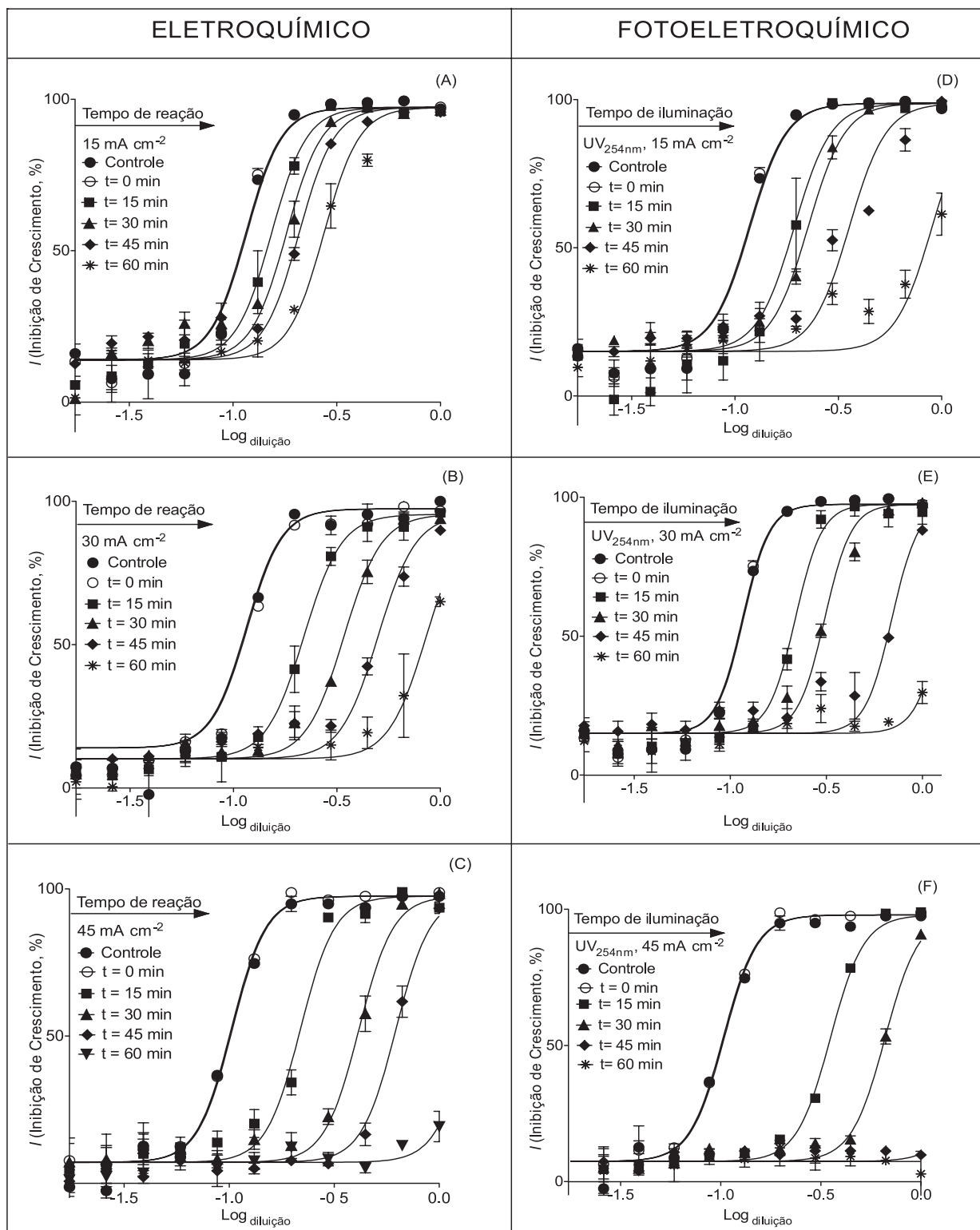


Figura 7. Atividade antimicrobiana das soluções de flumequina submetidas aos processos eletroquímico (A) 15 mA cm^{-2} , (B) 30 mA cm^{-2} e (C) 45 mA cm^{-2} , e foto-eletroquímico (D) 15 mA cm^{-2} , (E) 30 mA cm^{-2} e (F) 45 mA cm^{-2}

O processo POAFE foi mais eficaz do que o processo POAE para a remoção da atividade antimicrobiana. A máxima redução da atividade antimicrobiana foi observada em 60 min de ensaio quando aplicada a maior densidade de corrente avaliada nesse trabalho: 45 mA cm^{-2} .

A utilização de K_2SO_4 como eletrólito suporte dificultou a identificação dos produtos de degradação, devido à formação de adutos. O intermediário com m/z 244 foi identificado, o qual foi formado a

partir da perda do flúor da molécula da flumequina.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pelas bolsas concedidas a C. Rodrigues-Silva e M.G. Maniero (PNPD0233080) e à Fapesp pelo apoio financeiro (2008/06470-0).

REFERÊNCIAS

1. Tamtam, F.; Mercier, F.; Le Bot, B.; Eurin, J.; Dinh, Q. T.; Clément, M.; Chevreuil, M.; *Sci. Total Environ.* **2008**, *393*, 84.
2. Dorival-García, N.; Zafra-Gómez, A.; Cantarero, S.; Navalón, A.; Vilchez, J. L.; *Microchem. J.* **2013**, *106*, 323.
3. Yiruhan; Wang, Q-J.; Mo, C-H.; Li, Y-W.; Gao, P.; Tai, Y-P.; Zhang, Y.; Ruan, Z-L.; Xu, J-W.; *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 2350.
4. La Farré, M.; Pérez, S.; Kantiani, L.; Barceló, D.; *Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 991.
5. Reyes, C.; Fernández, J.; Freer, J.; Mondaca, M. A.; Zaror, C.; Malato, S.; Mansilla, H. D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *184*, 141.
6. Palominos, R.; Freer, J.; Mondaca, M. A.; Mansilla, H. D.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *193*, 139.
7. Klamerth, N.; Rizzo, L.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; *Water Res.* **2010**, *44*, 545.
8. Da Silva, C. R.; Maniero, M. G.; Rath, S.; Guimaraes, J. R.; *J. Adv. Oxid. Technol.* **2011**, *14*, 106.
9. Rodrigues-Silva, C.; Maniero, M. G.; Rath, S.; Guimaraes, J. R.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *224*, 46.
10. Rodrigues-Silva, C.; Maniero, M. G.; Rath, S.; Guimaraes, J. R.; *Sci. Total Environ.* **2013**, *445-446*, 337.
11. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
12. Guinea, E.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Cabot, P.; Arias, C.; Centellas, F.; Brillas, E.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2101.
13. Bertazzoli, R.; Pelegrini, R.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 447.
14. Jara, C. C.; Fino, D.; Specchia, V.; Saracco, G.; Spinelli P.; *Appl. Catal., B* **2007**, *70*, 479.
15. Dirany, A.; Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; *Chemosphere* **2010**, *81*, 594.
16. Pinhedo, L.; Pelegrini, R.; Bertazzoli, R.; Motheo, A. J.; *Appl. Catal., B* **2005**, *57*, 75.
17. Fukunaga, M. T.; Guimaraes, J. R.; Bertazzoli, R.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *136*, 236.
18. Sirtori, C.; Zapata, A.; Malato, S.; Gernjak, W.; Fernández-Alba, A. R.; Agüera, A.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 644.
19. Sirtori, C.; Zapata, A.; Gernjak, W.; Malato, A.; Agüera, A.; *Chemosphere* **2012**, *88*, 627.
20. Albin, A.; Monti, S.; *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 238.
21. Klamerth, N.; Rizzo, L.; Malato, S.; Maldonado, M. I.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; *Water Res.* **2010**, *44*, 545.
22. Hoffmann, E.; Stroobant, V.; *Mass Spectrometry Principles and Applications*, 3th ed., Wiley: England, 2007.
23. Shen, L. L.; Mitscher, L. A.; Sharma, P. N.; O'Donnell, T. J.; Chu, D. W. T.; Cooper, C. S.; Rosen, T.; Pernet, A. G.; *Biochemistry* **1989**, *28*, 3886.