

I-012 - AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO FENTON ASSOCIADO À RADIAÇÃO UV NA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO AZITROMICINA EM MEIO AQUOSO

Maristela Silva Martinez⁽¹⁾

Química pela Universidade de São Paulo, USP, Docente no curso de Engenharia Química e Pós Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP.

Adriana Aparecida Lopes

Pesquisadora na Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP

Sarazete Izidia Vaz Pereira

Docente na Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP

Mateus A.R. Guimarães

Aluno Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto.

Matheus Torelli Martin

Aluno Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto.

Endereço⁽¹⁾: Rua Angico, 507 – Jardim Recreio – Ribeirão Preto - SP - CEP: 14040-240 - Brasil - Tel: (16) 991585088 - e-mail: mmartinez@unaerp.br

RESUMO

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em Efluentes de Estação de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g.l}^{-1}$ e ng.l^{-1} . Em todo o mundo, fármacos, tais como os antibióticos, foram encontrados em esgotos domésticos, assim como em águas superficiais e de subsolo.

Logo, verificou-se a necessidade de tratamentos auxiliares para remoção desses fármacos, visto que os tratamentos convencionais disponíveis em ETE não removem os mesmos.

Dessa forma a avaliação de metodologias para a degradação desses compostos é de grande relevância. A atenção tem sido focada em técnicas que levam à completa destruição das moléculas orgânicas como os POA (Processos Oxidativos Avançados).

Este trabalho apresenta o estudo da degradação do antibiótico azitromicina presente em água através de processo oxidativo avançado Fenton associado à radiação ultravioleta, utilizando-se do oxidante peróxido de hidrogênio na presença de íons Fe^{2+} . Para tanto foi utilizada uma solução de estudo com 10 mg.l^{-1} do antibiótico e concentrações variadas do oxidante 20, 30, 60 e 100 mg.l^{-1} , fazendo-se o reciclo da solução de estudo em reator de luz ultravioleta. Nos ensaios, foi monitorado *in situ* pH, foram feitas análises de residual de H_2O_2 por espectrofotometria, a concentração residual do antibiótico e os subprodutos da oxidação da solução foram submetidas a experimentos de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H). e o COT foi analisado em equipamento Shimadzu pelo método NPOC em amostras coletadas durante processo. Os espectros de RMN ^1H obtidos dos subprodutos, nas diferentes concentrações variadas do oxidante mostraram que, há o predomínio da formação de um único subproduto. Os resultados obtidos para as concentrações de 100, 60, 30 e 20 mg.l^{-1} de peróxido de hidrogênio foram, respectivamente 86%; 93,58%; 87% e 88,55% de remoção do COT inicial para um tempo de contato de 120 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: Fenton/UV, Degradação, Microcontaminantes, medicamento.

INTRODUÇÃO

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em concentrações na faixa de $\mu\text{g/l}$ e ng/l em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) e águas naturais. Em todo mundo, fármacos, tais como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios-X, anti-inflamatórios entre outros, foram detectados no esgoto doméstico, em águas superficiais e de subsolo.

A Azitromicina pertence ao grupo dos antibióticos diversos, denominados Macrolídeos e, sua estrutura química contém um anel de lactona de 15 membros, sempre fixados a um ou mais desoaçucares, ainda possui um átomo de nitrogênio metil-substituído no anel de lactona.

Como esse tipo de composto que não é eliminado nas ETE, permanece nas águas que são posteriormente coletadas nas estações de tratamento de água (ETA). As tecnologias convencionais utilizadas nessas estações também não são capazes de remover esses micro contaminantes, sendo importante o estudo de tecnologias auxiliares para essa remoção.

Atenção tem sido focada em técnicas que levam a completa destruição das moléculas orgânicas. As limitações das técnicas de oxidação química convencional podem ser superadas pelo desenvolvimento dos POA (Processos Oxidativos Avançados) que utilizam fortes agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2) e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2) na presença ou ausência de uma fonte de irradiação ultravioleta. O mecanismo de destruição das moléculas orgânicas pelos POA é baseado na formação de um poderoso e não seletivo oxidante, o radical hidroxila ($\bullet OH$), que com um potencial de oxidação de 2,80V, pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O reagente de Fenton isolado ou combinado com radiação UV tem se mostrado eficiente para degradar poluentes orgânicos e vem sendo utilizado para o tratamento de vários efluentes industriais (Hermosilla *et al.*, 2012). Contudo, para que a reação ocorra de forma mais eficaz, observou-se através de estudos que há fatores condicionantes da eficiência do processo (Selcuk *et al.*, 2005) como a dosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a concentração de ferro(Fe^{2+}) e o pH. O objetivo geral deste trabalho foi estudar a degradação da Azitromicina através da aplicação de Processo Oxidativo Avançado (POA) por Fenton/UV.

METODOLOGIA

Os estudos de degradação do antibiótico Azitromicina foram realizados em um sistema de fluxo contínuo composto por um reator Sibrape® de volume útil de 650 ml com lâmpada UV Philips® modelo PL-L de 95W; uma bomba peristáltica, um impelidor tipo Rushton e um reservatório com capacidade para 14L (Figura 1).

Para os ensaios de oxidação foram utilizados 8 L de solução de estudo, sendo esta preparada com água Milli-Q e o antibiótico puro, de modo que a solução tivesse uma concentração de 10 mg.l^{-1} de azitromicina. Esta solução foi adicionada ao reator circular com reciclo em fotorreator UV contendo lâmpada de Hg de baixa pressão de 95 W de potência. A intensidade de radiação foi monitorada por radiômetro digital acoplado ao fotorreator.

A solução foi mantida em agitação mecânica por 120 minutos sendo o pH monitorado *in situ*, com potenciostato digital e eletrodo combinado, previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e pH 7. Coletou-se amostras em vários intervalos de tempo, destinadas às análises de azitromicina e subprodutos da degradação, residual de peróxido de hidrogênio e carbono orgânico total.

A concentração residual do antibiótico e os subprodutos da oxidação da solução foram submetidas a experimentos de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN 1H). Os espectros de RMN 1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker 400 (operando a 400 MHz na frequência do 1H) e está localizado na Faculdade de Ciências e Filosofia de Ribeirão Preto-USP em Ribeirão Preto. O padrão utilizado como referência interna foi o próprio solvente DMSO- d_6 (Merck), além do TMS. A avaliação da concentração de COT foi determinada pelo método NPOC - Carbono Orgânico Não Purgado - em equipamento de TOC Shimadzu. O residual de peróxido de hidrogênio foi quantificado por método espectrofotométrico com oxalato de titânio em equipamento Perkin Elmer modelo Carry UV utilizando cubetas de quartzo. O potencial hidrogênioônico foi medido por um peagâmetro analion com eletrodo de vidro combinado.



Figura 1 – Imagem do sistema utilizado nos ensaios com Fenton/UV para avaliação da degradação do antibiótico Azitromicina

RESULTADOS

O pH foi mantido em $3,22 \pm 0,03$ tanto para as dosagens de $100/33 \text{ mg/L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ quanto para a dosagem de $60/20 \text{ mg/L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Já para a dosagem de $30/15 \text{ mg/L}$ o pH foi de $3,54 \pm 0,02$ e para $20/6,67 \text{ mg/L}$ o pH ficou em $3,87 \pm 0,03$.

Na literatura é descrito que o pH ótimo para o Processo Fenton está entre 3 e 4. Para Martins et al., 2011 os melhores resultados na degradação de soluções que simulavam efluente têxtil foi em pH 3 com remoção de 86,2% da cor frente ao pH 2 com remoção de 65,9% da cor. Segundo Spinks e Woods, 1990 pH abaixo de 2,5 é prejudicial, pois a velocidade de degradação também diminui apesar de as espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila. Conforme Wang et al. (2008), para valores de pH superiores a 4, os íons ferrosos facilmente se convertem a íons férricos que, na presença de hidróxido, produzem os complexos hidróxido-férricos, capazes de coagular e precipitar não só a matéria orgânica como também outros sólidos remanescentes após a oxidação por Fenton.

O Residual de H_2O_2 ao final do processo permaneceu em $2,5 \text{ mg/L}$ para os ensaios com dosagem de 100 mg/L , $1,5 \text{ mg/L}$ para os ensaios com dosagem inicial de 60 mg/L de H_2O_2 , $0,5 \text{ mg/L}$ para a dosagem de 30 mg/L de H_2O_2 inicial e $0,1 \text{ mg/L}$ nos ensaios com dosagem inicial de 20 mg/L . Conforme Yingxun et al., 2006 a dosagem de peróxido de hidrogênio é determinante na degradação de corantes via reação de Fenton, já que vários estudos reportam a existência de uma condição ótima de H_2O_2 , a uma razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, não havendo um consenso sobre a condição que fornece os melhores resultados (Chang et al., 2008).

A figura 2 mostra a concentração de COT em função do tempo de aplicação do processo Fenton/UV nos ensaios de concentrações $100, 60, 30$ e 20 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio.

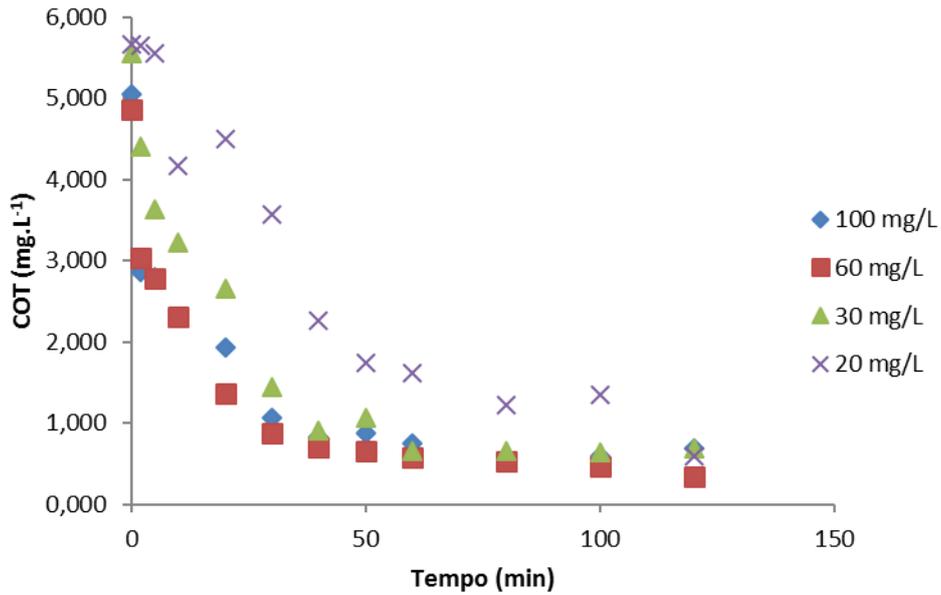


Figura 2. Concentração de COT em função do tempo de aplicação do processo Fenton/UV para as respectivas concentrações de H₂O₂.

Fazendo um comparativo do COT da solução bruta e do COT pós-tratamento pelo processo Fenton/UV, obtiveram-se as remoções médias de 86,4; 93,0; 87,6 e 89,5 % para as dosagens de 100, 60, 30 e 20 mg.L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente como é apresentado na Figura 3.

Os resultados experimentais indicaram um ótimo desempenho do processo foto-Fenton em relação à degradação de carbono orgânico na solução 10 mg/L de azitromicina, removendo acima de 86% do COT em todas as dosagens estudadas..

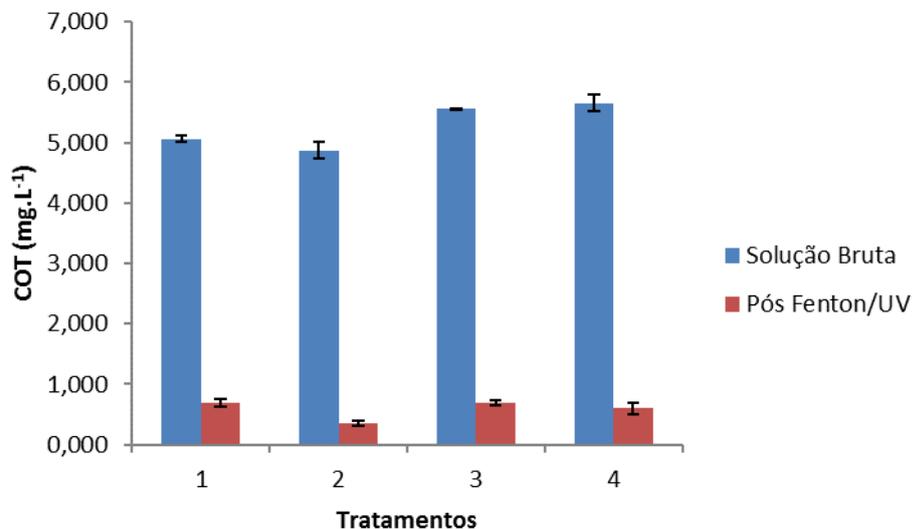


Figura 3. Comparativo entre a solução bruta e pós tratamento Fenton/UV para cada concentração utilizada de oxidante.

Os espectros de RMN ^1H obtidos dos subprodutos, nas diferentes concentrações de oxidantes dosados, não mostraram variação significativa, ou seja, há o predomínio da formação de um único subproduto. Os sinais relativos aos hidrogênios observados no subproduto não apresentaram variação durante o processo de degradação da azitromicina (Figura 4).

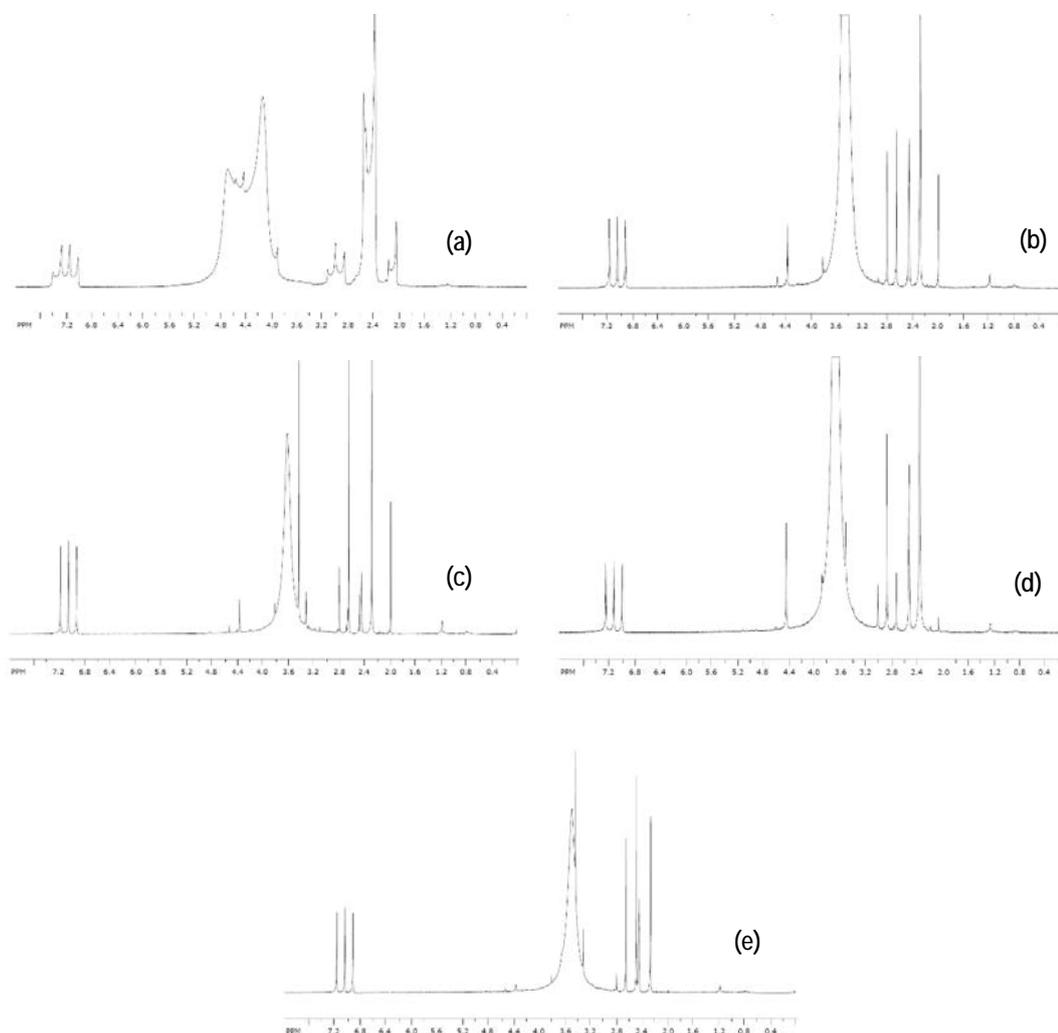


Figura 4. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO-d_6) dos subprodutos obtidos a partir da degradação do antibiótico azitromicina em diferentes concentrações do oxidante. a) sem adição de oxidante b) 20 mg.L^{-1} ; c) 30 mg.L^{-1} ; d) 60 mg.L^{-1} ; e) 100 mg.L^{-1} .

CONCLUSÃO

Pelos estudos realizados e sob as condições experimentais mostradas, conclui-se que a degradação COT de uma solução 10 mg.L^{-1} de azitromicina pelo processo oxidativo Fenton/UV tem eficiência superior a 86% para qualquer das concentrações utilizadas de oxidante. A dosagem de 60 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio foi a concentração que obteve a maior porcentagem de mineralização da matéria orgânica com remoção de COT de 93%. Os estudos para detecção dos subprodutos formados por RMN apontaram que o composto gerado possui cadeia pequena, sendo simples, mas não foi possível elucidar sua identidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHANG, C. Effect of pH on Fenton process using estimation of hydroxyl radical with salicylic acid as trapping reagent. *Water Science e Technology – WST*. p. 873 – 879, 2008.
2. GOODMAN & GILMAN. *As Bases Farmacológicas da Terapêutica*. 11ª Ed., Editora Mc Graw Hill, p.1065-1067, 2007.
3. HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; ORDÓÑEZ, R.; BLANCO, A. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. *Waste Management*. Vol. 32, p. 1236–1243, 2012.
4. Martins, L.M., Silva, C. E.; Moita Neto, J. M.; Lima, A. S.; Moreira, R. F. P. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC** *Eng Sanit Ambient* v.16 n.3p 261-270, 2011
5. MELO, S. A. S; TROVÓ A. G.; BAUTITZ I. R.; NOGUEIRA R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. *Química Nova*. v. 32, n.1, pp. 188-197, 2009
6. REIS FLIHO, R.W; BARREIRO J.C. **Fármacos ETEs e Corpos Hídricos**. *Revista Ambi-Água*, Taubaté, v.2, p.54-61,2007.
7. SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes and Pigments*, v.64, p.217-222, 2005.
8. Spinks, J.W.T.; Woods, R.J. *An Introduction to radiation Chemistry*, Third Ed. John-Wiley and Sons , New York, 1990.
9. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. *Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos*. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.
10. WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined oagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials* . v. 153, p. 10-816, 2008.
11. YINGXUN, D.; MINGHUA, Z.; LECHENG, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. *Journal of Hazardous Materials*., 859-865, 2006.