

## **II-393 - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO NORFLOXACINO DE EFLUENTE SINTÉTICO POR OXIDAÇÃO VIA OXIGÊNIO E OZÔNIO, VARIANDO OS FLUXOS DE GÁS E AS CONDIÇÕES DE PH.**

### **Danusa Campos Teixeira<sup>(1)</sup>**

Bacharel em Química/Habilitação para a Indústria pela Universidade Federal de Minas Gerais. Especialista Profissional em Engenharia de Avaliação Ambiental pela Universidade Estadual de Campinas. Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais.

### **Raquel Sampaio Jacob<sup>(2)</sup>**

Bióloga pela Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Especialista em Saneamento e Meio Ambiente pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

### **Lucilaine Valéria de Souza Santos<sup>(3)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutoranda pela Universidade Federal de Minas Gerais.

### **Lisete Celina Lange<sup>(4)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Federal do Paraná. Mestre em Tecnologia Ambiental pela University of London, UL, Inglaterra. Doutora em Tecnologia Ambiental pela University of London, UL, Inglaterra. Pós-Doutora pela Universidade Federal de Minas Gerais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha - Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31270-901- Brasil  
- Tel: (31) 3409-1880 - e-mail: danusa\_quimica@yahoo.com.br

## **RESUMO**

A ocorrência de fármacos no meio ambiente tem sido motivo de grande preocupação devido aos efeitos adversos que essas substâncias podem causar. As estações de tratamento de água e esgoto tem se mostrado pouco eficientes na remoção desse tipo de composto. Diante disso, os processos oxidativos avançados aparecem como uma boa alternativa de tratamento. Para esse estudo foi preparada uma solução aquosa do antibiótico norfloxacin de concentração igual a 15 mg/L e o processo de tratamento adotado foi a ozonização em pH = 3 e pH = 10. A contribuição do oxigênio também foi avaliada para os mesmos valores de pH, porém a remoção de antibiótico alcançada foi desprezível. Em relação à ozonização, a remoção do contaminante se deu de forma rápida, em apenas 10 min. Entretanto, a mineralização não foi completamente alcançada, apresentando uma remoção na concentração de carbono orgânico total de 32,4 % para a ozonização direta e 55,2 % na ozonização indireta. Ressalta-se, ainda, que os dados obtidos na ozonização direta e indireta se ajustaram melhor na cinética de pseudo-primeira ordem.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ozonização, microcontaminante, norfloxacin.

## **INTRODUÇÃO**

A contaminação de mananciais aquáticos por fármacos pode acontecer pelo lançamento de efluentes industriais não tratados, pela disposição indevida de medicamentos ou pela excreção humana e animal. Devido ao fato desses poluentes não serem removidos integralmente em estações de tratamento de esgoto e de água, essa contaminação tem causado certa preocupação à comunidade científica, pois podem trazer efeitos adversos à saúde humana mesmo em baixas concentrações. Em todo o mundo, vários grupos de pesquisa têm realizado a quantificação e também avaliado a remoção de diversos micro-contaminantes (FONO & MCDOLNAD, 2008).

Dentre os fármacos, uma classe muito estudada devido a sua grande importância medicinal e produção em grande escala, é a dos antibióticos, os quais podem gerar resistência bacteriana mesmo em baixas concentrações, diminuindo assim a sua eficiência. Alguns estudos apontam que os processos biológicos podem não ser eficientes na remoção de antibióticos, visto que as moléculas são bastante refratárias, recalcitrantes e, dependendo da concentração, tóxicas. Por isso a remoção desses contaminantes por processos biológicos é

feita apenas com biomassa aclimatada, a qual deve ser cultivada durante alguns meses para que seja possível remover esse tipo de composto. Portanto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser uma solução interessante para a remoção dessas espécies químicas, visto que o processo possibilita o tratamento de efluentes tóxicos, ao contrário dos tratamentos biológicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Mesmo se mostrando eficientes e importantes, os POAs ainda não são amplamente explorados em escala industrial devido ao desconhecimento dos reais custos a serem aplicados. Estes custos podem ser ainda mais baixos que o tratamento convencional se o processo for bem empregado. Os POAs são recomendados quando há uma mistura complexa de compostos e nem todas as estruturas são biodegradáveis, quando há altas concentrações de substâncias orgânicas em efluentes com restrição de descarte e, sobretudo, quando se deseja diminuir a toxicidade do efluente (MELO *et al.*, 2009).

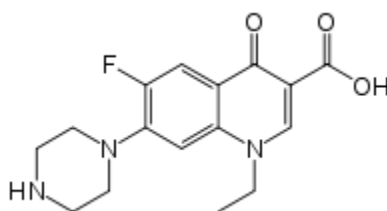
Dentre os POAs, o uso do ozônio tem sido bastante estudado para o tratamento de poluentes recalcitrantes, visando a sua mineralização. Devido ao seu alto potencial de redução, o processo de ozonização é capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos e também de eliminar micro-organismos. O processo pode ser realizado através da aplicação de ozônio ou através da aplicação do ozônio associado a catalisadores (ASSALIN e DURÁN, 2006; MAHMOUD e FREIRE, 2007). Os processos de ozonização acontecem de forma direta e indireta. O mecanismo direto acontece em pH ácido, onde as insaturações dos compostos são atacados pelas moléculas de ozônio. Já o mecanismo indireto, acontece em pH alcalino e conta com a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que possuem o potencial de redução maior que o do ozônio.

O processo de tratamento de rejeitos industriais por ozonização demanda um grande conhecimento da técnica para que a mesma seja viável economicamente, já que a simples alteração no pH é capaz torna o processo pouco ou muito eficiente. Além disso, nenhum tipo de POA pode ser considerado uma alternativa eficiente para despoluir todos os tipos de efluentes. Diante disso, antes de ser colocado em execução na indústria, o POA deve ser avaliado para o efluente em questão.

Esse trabalho objetiva avaliar a remoção e mineralização do antibiótico norfloxacinol em soluções preparadas para simular efluentes industriais por oxidação via oxigênio e ozônio, variando o pH do meio e o fluxo de gás. Posteriormente procedeu-se com o ajuste cinético da reação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O fármaco utilizado para a realização desse estudo é o norfloxacinol. O medicamento é uma quinolona, bastante empregada no tratamento de infecções do trato urinário. A estrutura química do antibiótico é apresentada na figura 1.



**Figura 1: Fórmula estrutural do norfloxacinol.**

### *Construção da Curva de Calibração*

Para a realização dos testes, uma solução de norfloxacinol foi preparada em água visando simular um efluente de uma indústria farmacêutica. A concentração preparada da solução de fármaco a ser tratada foi de 15 mg/L de norfloxacinol. Para o monitoramento dos experimentos realizados, uma curva de calibração foi construída em espectrofotômetro de absorção molecular modelo Lambda XL da PerkinElmer. O comprimento de onda utilizado foi de 273 nm, o qual apresentou, o pico de absorção máximo em uma varredura de 200 a 900 nm.

### ***Oxidação via Oxigênio***

Em um teste preliminar, 1 L da solução do medicamento foi borbulhada com oxigênio puro durante 60 min para avaliar a contribuição do gás na degradação do medicamento. Os testes foram realizados em triplicatas e em pH 3 e 10. O fluxo de gás foi fixado em 2 L/min, medido por um rotâmetro e produzido pelo concentrador de oxigênio, o qual gera uma corrente com no mínimo 93% de pureza, segundo o fabricante (marca O<sub>3</sub>R). Os testes supracitados estão apresentados na tabela 1. Para acompanhar o processo de tratamento, alíquotas da solução foram recolhidas durante o experimento para a medida da concentração de norfloxacino.

### ***Oxidação via ozônio***

Em uma segunda etapa dos testes, foi realizada a ozonização das soluções preparadas. Ozônio foi produzido por um sistema composto por um concentrador de oxigênio e um gerador de ozônio (modelo ID-10/marca O<sub>3</sub>R). O fluxo de oxigênio concentrado na entrada do gerador de ozônio foi monitorado por rotâmetro; esse fluxo foi fixado em 1L/min. Partindo do fluxo de entrada de oxigênio, é possível calcular o fluxo de ozônio na entrada do sistema a partir de calibração realizada através do analisador de ozônio ANSEROS Modelo GM 6000. Assim, gerou-se um fluxo de 0,26 g/h de ozônio.

Os ensaios de ozonização foram realizados em batelada em reator cilíndrico de policloreto de vinila (PVC) de 2000 mL de volume, onde o ozônio era borbulhado em 1 L de solução a partir do fundo do reator, cujo formato é bem alongado para garantir maior tempo de retenção das bolhas de gás na solução. A reação teve a duração de 60 minutos e foi realizada para dois valores de pH, 3,0 e 10,0, objetivando melhor compreensão da degradação direta e indireta do antibiótico. Durante os ensaios, alíquotas foram coletadas e a absorvidade molar foi medida para monitorar a remoção do norfloxacino, além disso, ao final do experimento o Carbono Orgânico Total (COT) foi avaliado para verificar a mineralização do processo. Essa análise foi feita no Analisador de Carbono Orgânico Total modelo TOC-VCPN da SHIMADZU. Os experimentos estão esquematizados na tabela 1. Cabe ressaltar que, assim como os ensaios de oxigenação, as ozonizações em meio ácido e meio básico foram realizadas em triplicata.

**Tabela 1: Experimentos de ozonização em solução de norfloxacino 15 mg/L, utilizando fluxo de ozônio de 0,26 g/h.**

<b>Etapa</b>	<b>Processo</b>	<b>pH</b>
<b>I</b>	<b>Oxigenação</b>	3
		10
<b>II</b>	<b>Ozonização</b>	3
		10

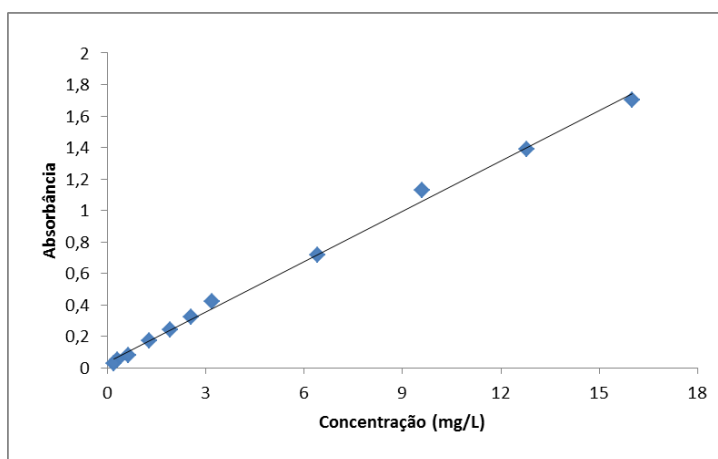
### ***Avaliação do ajuste cinético da reação***

Após os ensaios, procedeu-se com o ajuste cinético para as reações. Foram testados os ajustes de primeira e segunda ordem para os dois mecanismos de degradação por ozonização (direto e indireto).

## **RESULTADOS**

### ***Curva de Calibração***

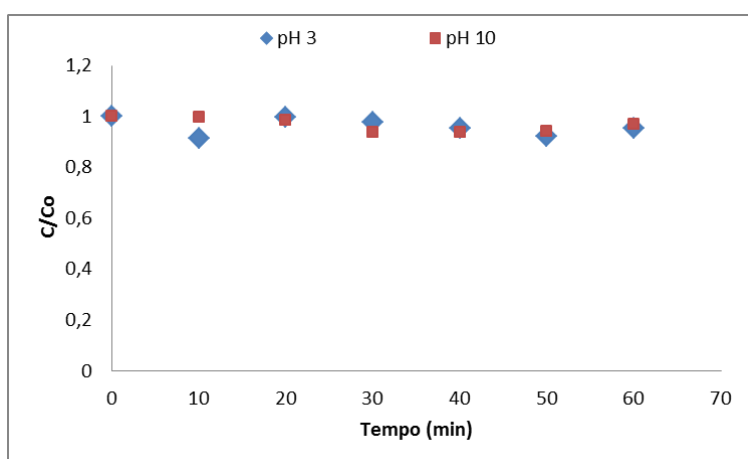
Primeiramente, foram preparadas diversas soluções de concentrações distintas de norfloxacino e, em seguida, a absorvidade molecular de cada solução foi medida em comprimento de onda 273 nm. De posse dos resultados, uma curva de calibração foi construída e é apresentada na figura 2.



**Figura 2: Curva de calibração construída em espectrofotômetro de absorção molecular.**

### *Oxidação via Oxigênio*

Os experimentos realizados com o objetivo de avaliar a contribuição da oxidação via oxigênio em pH 3 e 10 (etapa I) estão apresentados na figura 3. Para facilitar sua visualização, a figura foi montada utilizando as relações médias de concentração remanescente e concentração inicial obtidas nos experimentos realizados em triplicatas. Dessa forma, os experimentos 1, 2 e 3 foram aplicados em pH 3 e os experimentos 4, 5 e 6 em pH 10.

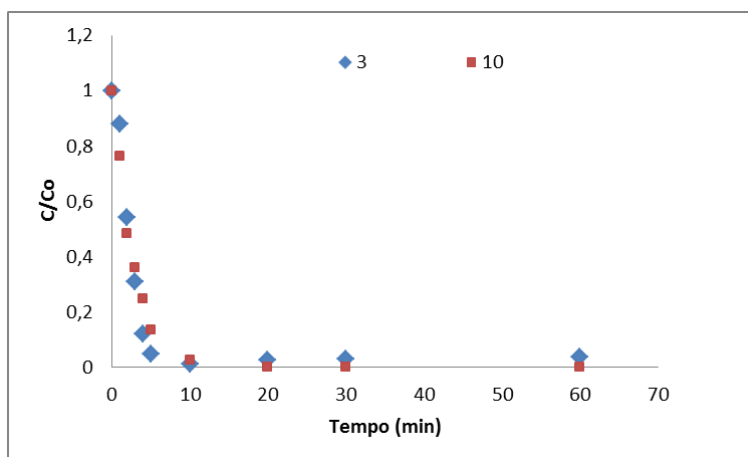


**Figura 3: Média da remoção de norfloxacin nos experimentos realizados com oxidação via oxigênio em pH 3 e 10.**

O norfloxacin mostrou-se pouco sensível à oxidação via oxigênio. Observa-se que a remoção foi baixa, alcançando no máximo 5% do contaminante em pH 3 e apenas 3% em pH=10. Assim, é possível dizer que não há diferenças relevantes nos experimentos realizados em diferentes valores de pH. Ressalta-se que essa pequena remoção apresentada pode ser também atribuída ao método de quantificação utilizado.

### *Oxidação via Ozônio*

A figura 4 apresenta os resultados de remoção de norfloxacin obtidos por meio da ozonização nas duas condições de pH escolhidas em 60 minutos de experimento. Assim como no caso da oxigenação, a figura foi montada utilizando as relações médias de concentração remanescente e concentração inicial obtidas nos experimentos realizados em triplicatas para cada valor de pH.



**Figura 4: Média da remoção de norfloxacino nos experimentos realizados com oxidação via ozônio em pH 3 e 10.**

O processo de degradação em pH ácido acontece, principalmente, pelo ataque das moléculas de ozônio às insaturações da molécula do contaminante. Entretanto, quando a reação ocorre em pH alcalino é formado o radical hidroxila e o mesmo provoca a oxidação dos contaminantes. Observa-se que a degradação teve um comportamento parecido para os dois mecanismos, atingindo a completa remoção de norfloxacino em 10 minutos de reação. Porém, no mecanismo direto o processo aconteceu de forma discretamente mais rápida que no mecanismo indireto.

A análise de absorvidade molar do efluente tratado indica que o contaminante foi removido, porém nada diz a respeito da mineralização do mesmo. Diante disso, após a reação todas as amostras tratadas foram submetida à análise de carbono orgânico total para avaliar o decaimento na concentração do carbono de origem orgânica, sabendo-se que a única fonte desse elemento é o norfloxacino. A tabela 3 apresenta os resultados de porcentagem de remoção de carbono orgânico das amostras.

**Tabela 2: Porcentagem de remoção de carbono orgânico total das amostras após o tratamento utilizando a ozonização direta e indireta.**

pH	Mecanismo de degradação predominante	Remoção (%)	Média da remoção (%)
3	Direto	35,6	32,4
		36,5	
		25,2	
10	Indireto	62,7	55,2
		45,9	
		57,0	

Os resultados apresentados mostram que apesar de a ozonização ser bastante eficiente na remoção do norfloxacino para as condições testadas nesse trabalho, não promove a completa mineralização do fármaco. O mecanismo de degradação direta promoveu uma remoção média de 32,4 % de carbono orgânico. Já no mecanismo indireto a remoção média alcançada foi de 55,2%. Destarte, é possível concluir que, em termos de mineralização, a degradação indireta é mais eficiente que a degradação direta. Ressalta-se que antes de um lançamento em corpos d'água, o efluente tratado por processo de ozonização deve ser submetido a uma análise toxicológica, uma vez que os produtos da degradação podem aumentar a toxicidade do efluente.

#### *Avaliação do ajuste cinético da reação*

Nesta etapa, buscou-se avaliar qual ordem de reação melhor se ajustaria aos dados obtidos nos experimentos. Para isso, os dados foram modificados conforme o ajuste a ser avaliado. As figuras 5 e 6 apresentam a

regressão linear para a ozonização em pH = 3 e em pH = 10 para o ajuste de primeira ordem. As figuras 7 e 8 apresentam a regressão linear para os mesmos valores de pH, porém para o ajuste de segunda ordem.

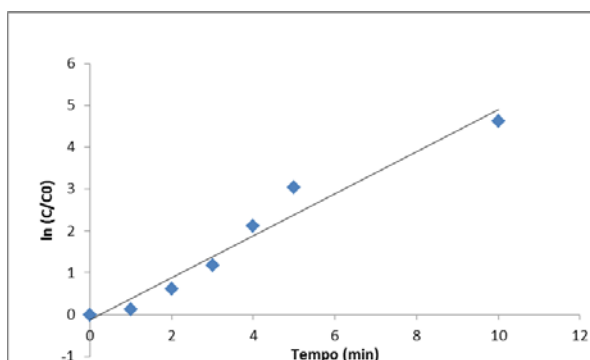


Figura 5: Ajuste cinético de primeira ordem da degradação do norfloxacinio via ozonização em pH = 3.

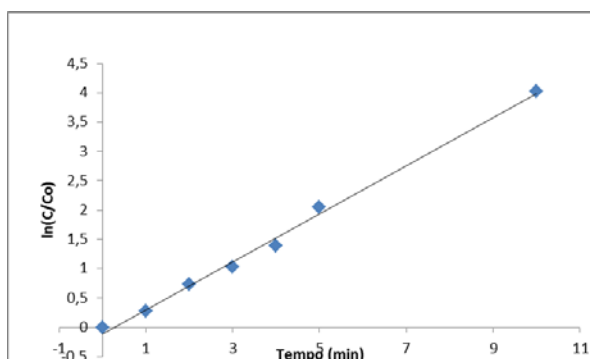


Figura 6: Ajuste cinético de primeira ordem da degradação do norfloxacinio via ozonização em pH = 10.

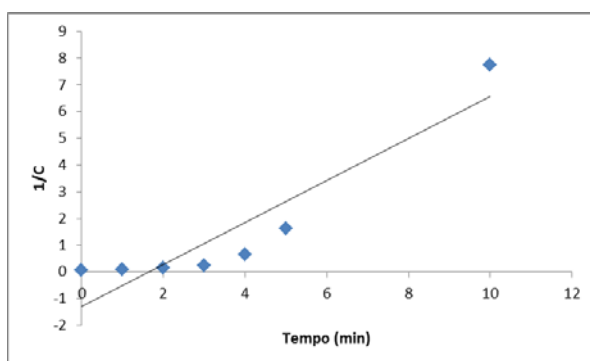


Figura 7: Ajuste cinético de segunda ordem da degradação do norfloxacinio via ozonização em pH = 3.

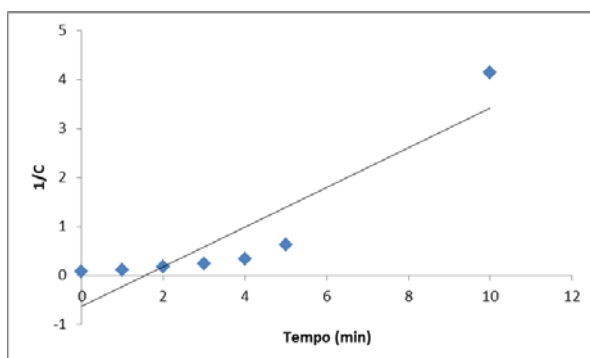


Figura 8: Ajuste cinético de segunda ordem da degradação do norfloxacinio via ozonização em pH = 10.

A partir das curvas foi possível obter o coeficiente de correlação dos dados modificados. Esses coeficientes estão apresentados na tabela 3.

**Tabela 3: Coeficientes de correlação obtidos nos experimentos.**

pH	Ordem	R <sup>2</sup>
3	1	0,9562
	2	0,8563
10	1	0,9953
	2	0,8247

A análise das figuras e da tabela apontam que tanto o mecanismo direto de oxidação (pH = 3) quanto o mecanismo indireto (pH = 10) apresentam melhor ajuste para a cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de norfloxacino.

## CONCLUSÃO

A partir dos estudos propostos foi possível avaliar a remoção de norfloxacino em efluente aquoso a partir do processo oxidativo por ozonização e oxigênio. Os resultados obtidos esclarecem que, em pH 3 e 10, o antibiótico não é sensível a oxidação através do gás oxigênio. Já com relação à reação através do ozônio, observa-se que acontece a degradação do norfloxacino. Essa degradação teve comportamento similar nos dois pH testados, em que a completa remoção de norfloxacino foi atingida em 10 minutos de reação. Porém, no mecanismo direto a reação aconteceu de forma discretamente mais rápida que no mecanismo indireto.

Os resultados da análise de carbono orgânico total mostram que apesar de a ozonização ser bastante eficiente na remoção do norfloxacino, não promove a completa mineralização do fármaco. Ainda assim, foi possível concluir que, em termos de mineralização, a degradação indireta é mais eficiente que a degradação direta.

No contexto ecológico, os fármacos diluídos em corpos d'água apresentam elevado poder de ocasionar distúrbios negativos, alterando o desempenho de vários organismos no meio ambiente. Apesar disso, no Brasil, estudos sobre a redução da toxicidade em efluentes contaminados são incipientes e pouca informação está disponível. É necessário desenvolver o conhecimento a respeito da eliminação dos fármacos por técnicas de tratamento de água. Mas isso não basta, é fundamental que as indústrias preocupem-se em adequar as técnicas de tratamento ao seu efluente específico, já que nenhuma técnica isolada é adequada à qualquer tipo de efluentes. Outra preocupação fundamental deve ser a realização dos testes ecotoxicológicos, uma vez que os produtos da degradação podem aumentar muito a toxicidade do efluente.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem as agências de fomento que apoiaram financeiramente este trabalho: FAPEMIG, CAPES e CNPq.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSALIN, R.; DURÁN, N.. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Analytica*. 2006.
2. FONO, L. J.; MCDONALD, H. S.. Emerging compounds: A concern for water and wastewater utilities. *Journal AWWA*, 2008.
3. MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S.. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*. 2007.
4. MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*. 2009.
5. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-fenton. *Química Nova*. 2007.