

## II-628 – DEGRADAÇÃO DE ATENOLOL VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS

### Alex Leandro Andrade de Lucena<sup>(1)</sup>

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (2015), Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2018) e Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2022), na área de engenharia ambiental com tratamento de poluentes orgânicos persistentes via POA. Atualmente encontra-se como bolsista de fixação a pesquisa (pós-doutorado) na Universidade Federal de Pernambuco.

### Diego Davis Melo<sup>(2)</sup>

Discente do 7º Período do curso de Química Industrial da Universidade Federal de Pernambuco. Atualmente bolsista de iniciação científica (PIBIC) no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade desde do período 2023.2, também na UFPE.

### Rayany Magali da Rocha Santana<sup>(3)</sup>

Engenharia Química pelo Centro Universitário Maurício de Nassau (2017). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2020). Doutora em Engenharia Química, também pela Universidade Federal de Pernambuco (2024). Possui experiência na área química, com ênfase em cromatografia líquida, validação de metodologia, análise físico-química de efluentes, tratamento de efluentes através de processos oxidativos avançados, bem como produção de biopolímeros.

### Marta Maria Menezes Bezerra Duarte<sup>(4)</sup>

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) (1991), Mestrado (1996) e Doutorado (2001) em Química pelo Departamento de Química Fundamental da UFPE. Trabalhou no Instituto de Tecnologia de Pernambuco/ITEP de 1998 a agosto de 2007. Atualmente é Professora do magistério superior do Departamento de Engenharia Química (DEQ) e membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE

### Daniella Carla Napoleão<sup>(5)</sup>

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2008), mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2011) e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (2015). Atualmente é professora Adjunta C II da Universidade Federal de Pernambuco e membra permanente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Tratamento de Efluentes e Processos Oxidativos Avançados.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Major João Ribeiro Pinheiro, 245 - Várzea - Recife - Pernambuco - CEP: 50740-170 - Brasil - Tel: +55 (84) 9-9926-4909 - e-mail: [lucenaalex3@gmail.com](mailto:lucenaalex3@gmail.com)

## RESUMO

O presente trabalho visou o tratamento do contaminante farmacêutico atenolol, em solução aquosa, a partir da utilização do processo oxidativo avançado eletroquímico, oxidação anódica. Com estudo da cinética de degradação e toxicidade frente a 3 espécies de sementes (alface – *Lactuca sativa*, cenoura – *Daucus carota* e tomate – *Solanum lycopersicum*) antes e após o tratamento. O sistema utilizado consistiu em bastões de cobre e grafite como par de eletrodos anódico e catódico, respectivamente. Estes eletrodos foram dispostos em béqueres de 400 mL, nos quais foram adicionadas as soluções aquosas contendo o atenolol, em concentração inicial de 15 mg.L<sup>-1</sup> e cloreto de potássio (KCl) como eletrólito do sistema, em concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A identificação e quantificação do fármaco estudado, antes e após degradação, foi realizada via espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta/visível (UV/Vis), nos comprimentos de onda de 224 e 273 nm. Testes iniciais de degradação em 60 min, utilizando as voltagens de 4V, 5V, 10V e 18V, separação entre os eletrodos de 3 cm e profundidade de imersão dos mesmos em solução de 6,51 cm para o cobre e 2,5 cm para o grafite, indicaram uma degradação de 92,19% 224 nm e de 65,94% em 273 nm. Os ensaios cinéticos, a 150 min, mostraram um aumento nos valores de degradação, para respectivamente 98,73% e 82,86%, com os dados experimentais se ajustando bem ao modelo de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu (2003), com valores de R<sup>2</sup> superiores a 0,93. Já para os ensaios de toxicidade mostraram valores do índice de crescimento relativo (ICR) inferiores a 0,8 (menores que 80% da referência do controle negativo), o que indica inibição para as 3 sementes estudadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Atenolol; Oxidação Anódica; Cinética; Fármacos

## INTRODUÇÃO

Os fármacos são produtos biologicamente ativos, que em grande maioria, uma vez utilizados, não são completamente absorvidos pelos organismos e consequentemente atingem as redes de coleta de esgoto. Nestas seguem até as estações de tratamento de efluentes (ETE), cujos processos convencionais (biológicos, físico-químicos) apresentam uma baixa eficiência na remoção completa destes poluentes (HUSSAIN *et al.* 2023).

Ao passarem pelas ETE e atingirem as matrizes aquáticas, podem ocasionar diferentes impactos sobre a fauna e flora mesmo em baixas concentrações (MACULEWICZ *et al.* 2022). Além da possível bioacumulação que pode levá-los a atingir fauna e flora terrestres, e consequente ingestão por populações humanas (VAUDIN *et al.* 2022).

Certas classes de fármacos apresentam riscos maiores quanto a sua presença, em especial aquelas que possuem a capacidade de intervir de forma significativa nos sistemas endócrino e hormonal dos organismos, caso dos betabloqueadores utilizados para tratamento de doenças cardiovasculares, como o atenolol. Este tem a capacidade de afetar o crescimento de células embrionárias humanas, além de causar efeito tóxico em animais, tendo recebido cada vez mais atenção nos últimos anos (GONG *et al.* 2023).

O desenvolvimento e aplicação de tratamentos capazes de degradar estes tipos de contaminantes é de suma importância, merecendo destaque os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE). Nestes ocorre a formação de radicais hidroxila de forma eletroquímica, a partir da formação de uma diferença de potencial entre eletrodos. Estes radicais reagem de forma rápida e não seletiva com os contaminantes farmacêuticos, sendo capazes de degradá-los completamente (GARCÍA-ESPINOZA *et al.* 2021).

Diferentes tipos de processos oxidativos avançados eletroquímicos podem ser utilizados como tratamento de efluentes, como a oxidação anódica ou eletroquímica. Neste tipo de POAE os compostos ou poluentes orgânicos são oxidados na superfície de um ânodo a partir da formação de radicais hidroxila ou diferentes tipos de espécies reativas a partir da transferência de elétrons (GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE; OTURAN, 2021).

## OBJETIVO

Diante do exposto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a degradação do contaminante farmacêutico atenolol em solução aquosa frente ao processo de oxidação anódica. Além disso foi realizado o acompanhamento cinético do processo de degradação e um estudo de toxicidade com sementes de alface, cenoura e tomate.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### SISTEMA POAE

Para montagem de sistema de oxidação anódica, foram selecionados dois tipos de eletrodo, bastões de cobre comercial (0,2 cm de diâmetro x 10 cm de comprimento) e bastões de grafite comercial (0,5 cm de diâmetro x 10 cm de comprimento), dispostos como ânodo e cátodo, respectivamente. Sendo estes fixados e alinhados a um béquer de 400 ml, no qual a solução com o fármaco foi introduzida. Cloreto de potássio (KCl) foi utilizado como eletrólito, em uma concentração de 0,1 mol mg.L<sup>-1</sup>.

As condições operacionais utilizadas foram: 200 mL de uma solução aquosa contendo 15 mg.L<sup>-1</sup> de atenolol, 60 min de processo; 6,51 e 2,50 cm de profundidade para os eletrodos de cobre e grafite, nesta ordem (diferença considerada de forma a garantir uma mesma área superficial de contato com a solução para ambos os eletrodos, tendo em vista a diferença de diâmetro entre os mesmos), além de 3 cm de distância entre os mesmos. Além disso

foram avaliadas 4 diferentes voltagens no sistema, sendo estas 4 V, 5 V, 10 V e 18 V, utilizando uma fonte de alimentação ICEL PS6000.

A identificação e quantificação do fármaco antes e após o tratamento foi feita via espectrofotometria de ultravioleta/visível (UV/Vis) em comprimentos de onda previamente determinados (224 nm e 273 nm). A metodologia empregada utilizou uma curva analítica na faixa de 1 a 30 mg.L<sup>-1</sup>, com limites de detecção e quantificação iguais a 0,313 mg.L<sup>-1</sup> e 0,948 mg.L<sup>-1</sup> para 224 nm e de 0,455 mg.L<sup>-1</sup> e 1,380 mg.L<sup>-1</sup> para 273 nm.

## ANÁLISE CINÉTICA E DE TOXICIDADE

Verificada a voltagem que gerou maior eficiência de degradação em 60 min, o tempo de tratamento foi estendido até 150 min. Com alíquotas sendo retiradas para verificação da degradação do atenolol nos tempos de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120 e 150 min. Os dados da cinética reacional foram analisados frente ao modelo de pseudo-primeira-ordem de Chan e Chu (2003).

Após a análise cinética foram realizados ensaios de toxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca Sativa*), cenoura (*Daucus carota*) e tomate (*Solanum lycopersicum*) conforme Lucena *et al.* (2022). Ao final dos ensaios foram calculados os índices de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG), conforme as Equações 1 e 2 (YOUNG *et al.* 2012).

$$\text{ICR} = \text{CRA}/\text{CRC}$$

Equação (1)

$$\text{IG} = \text{ICR} * (\text{SGA})/(\text{SGC})$$

Equação (2)

Em que, CRC e CRA são os comprimentos da raiz total no controle negativo e na amostra, respectivamente e SGC e SGA são os números de sementes germinadas no controle negativo e na amostra, nesta ordem.

## RESULTADOS OBTIDOS OU ESPERADOS

Os ensaios iniciais utilizando oxidação anódica durante 60 min e voltagem de 18 V apresentaram valores de degradação de 92,19% para 224 nm e de 65,94% para 273 nm. Em seguida, foram verificados os efeitos da variação da voltagem do sistema, sendo mantida a corrente máxima possível da fonte elétrica utilizada. Os resultados obtidos estão presentes na Tabela 1.

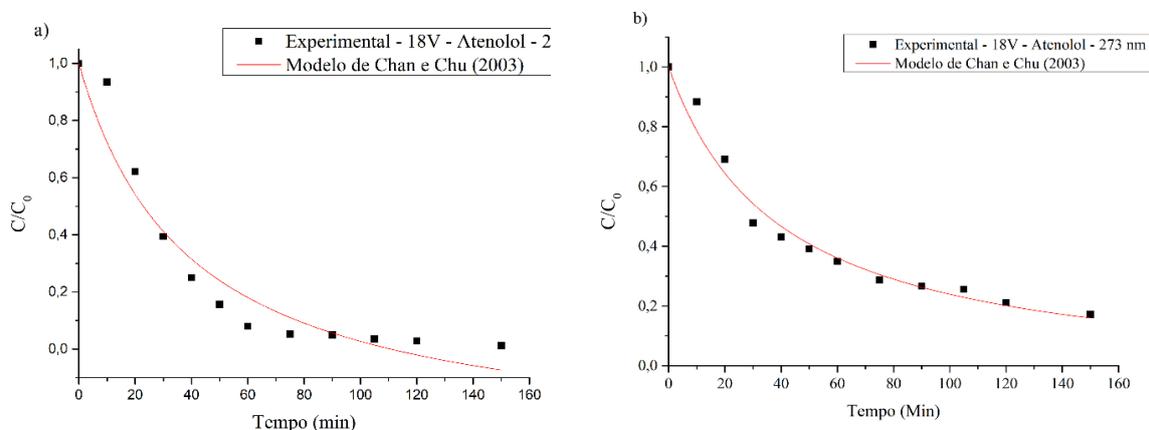
**Tabela 1: Efeito da voltagem dos eletrodos na degradação do Atenolol após 60 min de tratamento por oxidação anódica.**

Voltagem (V)	Degradação (%)	
	224 nm	273 nm
18	92,19 ± 0,306	65,94 ± 1,234
10	44,55 ± 3,793	33,08 ± 3,121
5	21,58 ± 2,335	7,15 ± 1,188
4	7,09 ± 2,514	0

A partir da Tabela 1 percebe-se que ao diminuir a voltagem do sistema de 18 V para 5 V a um decréscimo considerável na eficiência de degradação do contaminante farmacêutico em 60 min de tratamento. Com a degradação cessando ao utilizar 4 V para o comprimento de onda de 273 nm, e com valores inferiores a 10% para 224 nm.

Em seguida, foram realizadas as avaliações cinéticas, com o fármaco tendo atingido valores de degradação de 98,73% para 224 nm e de 82,86% para 273 nm após 150 min de tratamento. Os resultados para análise cinética estão expostos na Figura 1 a) (224 nm) e b) (273 nm), em conjunto com o ajuste ao modelo de pseudo-primeira

ordem de Chan e Chu (2003). De posse desses dados foram obtidos os valores dos parâmetros cinéticos, os quais estão dispostos na Tabela 2.



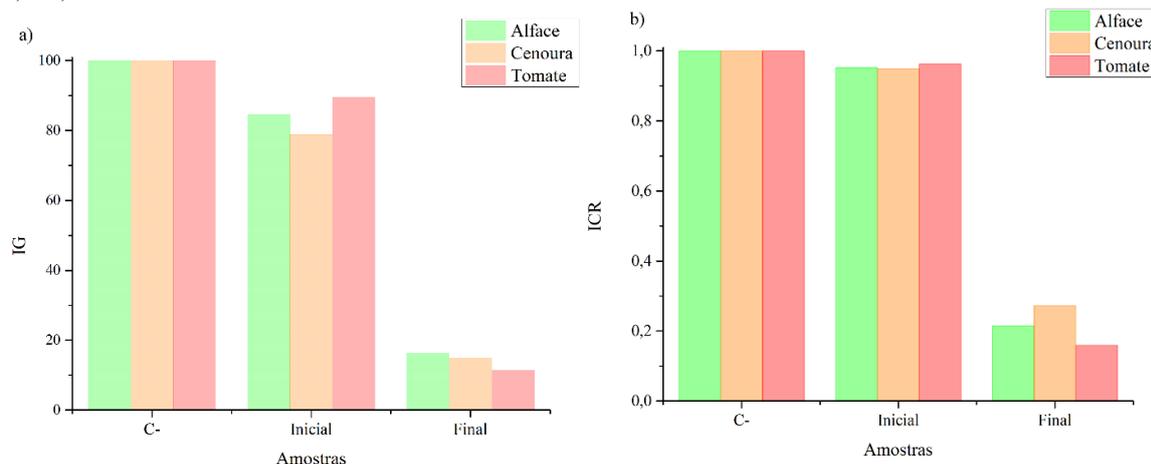
**Figura 1: Ajuste ao modelo proposto por Chan e Chu (2003) para a degradação do fármaco atenolol frente ao processo de oxidação anódica.**

**Tabela 2: Parâmetros para os modelos cinéticos de Chan e Chu (2003) para a degradação do fármaco atenolol por oxidação anódica.**

Comprimento de onda (nm)	Degradação após 150 min (%)	1/ρ	1/σ	R <sup>2</sup>	Sr <sup>2</sup>
224 nm	98,73	0,0347	1,3512	0,93	0,0086
273 nm	82,86	0,0267	1,0632	0,97	0,0188

Analisando a Figura 1 e Tabela 2 observa-se que o processo de oxidação anódica, após 150 min de tratamento, atinge valores de degradação próximos a totalidade para 224 nm e superiores a 82% para 273 nm, um indicativo claro da eficiência do processo para eliminação do atenolol.

Por fim, foram realizados os ensaios de toxicidade, com os resultados para IG e ICR estando expostos nas Figuras 2 a) e b).



**Figura 2: a) Índices de germinação (IG) e b) Índices de crescimento relativo (ICR) para as sementes de *Lactuca sativa* (alface), *Daucus carota* (cenoura) e *Solanum lycopersicum* (tomate).**

A partir da Figura 2 nota-se o impacto da realização do POAE frente a germinação e crescimento das sementes estudadas.

## ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os ensaios de degradação para o contaminante farmacêutico foram realizados com condições fixadas para certas variáveis de processo que afetam eficiência da oxidação anódica, sendo estas a profundidade dos eletrodos e a distância entre eles. De uma maneira geral, distâncias maiores conduziram a um aumento do consumo de energia no processo, enquanto distâncias menores geram perda de eficiência, a partir da presença de um excesso de corrente e geração de evolução oxigênio/nitrogênio na superfície do ânodo, afetando sua eficiência (ORIMOLADE *et al.*, 2020).

Já a profundidade dos eletrodos está relacionada a área de superfície eletroativa para a oxidação anódica. Assim, quanto maior a área em contato com a solução de fármaco, maior será a região disponível para ocorrência das reações eletroquímicas e consequentemente a produção de  $H_2O_2$  pelo processo e formação de radicais hidroxila que irão agir na degradação dos contaminantes (ORIMOLADE *et al.*, 2020).

Os ensaios alterando a voltagem indicaram um comportamento comum para a relação entre a energia presente no sistema de oxidação anódica e a eficiência de degradação do contaminante. Com o decréscimo da voltagem e consequentemente a corrente máxima que passa pelo sistema, a taxa de reação eletroquímica se reduz, não havendo energia suficiente no sistema a 4 V para que o fármaco seja degradado.

A análise do acompanhamento cinético permitiu observar que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de Chan e Chu (2003), com valores de  $R^2$  iguais ou superiores a 0,93 e valores da  $S_R^2$  0,0188. Ambos indicam que o modelo descreve bem a degradação do atenolol frente o POAE.

## TOXICIDADE

A partir da Figura 2 percebe-se comportamentos similares para os valores de IG e ICR para as 3 sementes avaliadas. Em todos os casos houve um decréscimo acentuado no valor de ambas as variáveis para as amostras após o tratamento via POAE.

Segundo Young *et al.* (2012), valores de ICR inferiores a 0,8 (menores do que 80% do valor referente do controle negativo) indicam uma inibição do crescimento das sementes, o que foi observado para as 3 sementes.

Tendo em vista que as análises de toxicidade após os processos de degradação via POA mostraram um maior impacto no crescimento das sementes avaliadas do que para as soluções iniciais, recomenda-se a avaliação de testes de toxicidade frente a outros tipos de organismos, como moluscos e microcrustáceos para compreender melhor os efeitos que podem ser causados ao meio ambiente.

## CONCLUSÃO

A aplicação do processo de oxidação anódica para degradação do fármaco atenolol de forma individual e numa solução aquosa apresentou resultados satisfatórios já nos ensaios iniciais de 60 min, com degradações de  $92,19 \pm 0,306$  % para 224 nm e  $65,94 \pm 1,234$  para 273 nm. Utilizando para tal um arranjo cátodo-ânodo composto por bastões de grafite e cobre respectivamente, cloreto de potássio como eletrólito.



Os ensaios cinéticos mostraram que ao se aumentar o tempo de tratamento para 150 min, atinge-se degradações superiores a 98% para 224 nm e a 81% para 273 nm. Além disso foi verificado que o modelo de Chan e Chu (2003) descreve bem o comportamento de degradação dos dados em ambos os comprimentos de onda, com de  $R^2$  iguais ou superiores a 0,93 e valores da  $S_R^2$  0,0188.

Para os ensaios de toxicidade foi observado uma inibição da germinação e crescimento das sementes para àquelas que foram submetidas em contato com a solução após o tratamento. Um indicativo que por mais que ocorra degradação do contaminante farmacêutico, os possíveis intermediários e produtos formados podem apresentar uma maior toxicidade do que o composto original. Sendo necessários testes adicionais com outros tipos de organismo a fim de confirmar tal comportamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAN, K. H.; CHU, W.; *Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. Chemosphere.* V. 51, N. 4, p. 305-311, 2003.
2. GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; OTURAN, M. A.; *Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms.* Curr. Opin. Electrochem. v. 27, 100678, 2021.
3. GONG, C.; HAN, J.; HE, C.; SHI, L.; SHAN, Y.; ZHANG, Z.; WANG, L.; REN, X.; *Insights into degradation of pharmaceutical pollutant atenolol via electrichemical advanced oxidation oricesses with modified  $Ti_4O_7$  electrode: Efficiency, stability and mechanism.* Environ. Res. V. 228aa, 115920.
4. HUSSAIN, A.; ASHIQUE, S.; HASSAN, M. Z.; AFZAL, O.; ASIRI, Y. I.; KUMAR, P.; DUA, K.; WEBSTER, T. J.; ALTAMIMI, A. S. A.; ALTAMIMI, M. A.; *Pharmaceutical contaminants in aquatic systems, conventional and gree strategies, recent updates, challenges and policies, and potential outcomes.* J. Mol. Liq. V. 389, 122905, 2023.
5. LUCENA, A. L. A.; SANTANA, R. M. R.; OLIVEIRA, M. A. S.; ALMEIDA, L. C.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C.; *Evaluation of combined radiation for the treatment of lamivudine and zidovudine via AOP.* Chem. Ind. Chem. Eng. Q. Online-First n. 00, p. 29, 2022.
6. MACULEWICZ, J.; KOWALSKA, D.; SWIACKA, K.; TONSKI, M.; STEPNOWSKI, P.; BIALK-BIELINSKA, A.; DOTZONEK, J.; *Transformation products of pharmaceuticals in the environment: Their fate, (eco) toxicity and bioaccumulation potential.* Sci. Total Environ. v. 802, (149916) 2022.
7. ORIMOLADE, B. O.; ZWANE, B. N.; KOIKO, B. A.; RIVALLIN, M.; BECHELANY, M.; MABUBA, N.; LESAGE, G.; CRETIN, M.; AROTIBA, O. A.; *Coupling cathodic electro-fenton with anodic photo-electrochemical oxidation: A feasibility study on the mineralization of paracetamol.* J. Environ. Chem. Eng. v. 8, 104394, 2020.
8. VAUDIN, P.; AUGÉ, C.; JUST, N.; MHAOUTY-KODJA, S.; MORTAUD, S.; PILLON, D.; *When pharmaceutical drugs become environmental pollutants: Potential neural effects and underlying mechanisms.* Environ. Res. v. 205, 112495, 2022.
9. YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. *Toxicity of the effluent from an anaerobic bio reactor treating cereal residues on Lactuta sativa.* Ecotoxicol. Environ. Saf. V. 76, p. 182-186, 2012.