

II-501 - ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA OXIDAÇÃO COM RADIAÇÃO UV COMBINADA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DE AZITROMICINA EM ÁGUA

Maristela Silva Martinez⁽¹⁾

Química pela USP –Ribeirão Preto. Mestre e Doutora pelo IQ da USP- São Carlos. Docente no Programa de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP.

Franciele Caroline Neves

Aluna da 7ª Etapa do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP. Bolsista PIBIC/CNPq.

Hellen Zuccherato Camerero

Aluna da 7ª Etapa do Curso de Engenharia Química da Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP. Bolsista PIBIC/UNAERP.

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

RESUMO

Vários estudos realizados em todo o mundo revelam a presença de resíduos de medicamentos em efluente de ETE e até mesmo em água superficial. Este fato ocorre, pois as moléculas dos medicamentos chegam através do esgoto bruto até as estações de tratamento de esgotos (ETE) onde são submetidos a tratamentos convencionais que muitas vezes não são capazes de remover por completo os fármacos residuais. A Azitromicina pertence ao grupo dos antibióticos diversos, denominados Macrolídeos e trata-se de um medicamento de fácil acesso à população. Dessa forma a avaliação de metodologias para a degradação desse composto é de grande relevância. 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 na presença ou ausência de uma fonte de radiação ultravioleta. O mecanismo de destruição das moléculas orgânicas pelos POAs são baseados na formação de um poderoso e não seletivo oxidante, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que com um potencial de oxidação de 2,80V, pode oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos. Este trabalho apresenta o estudo da degradação do antibiótico azitromicina presente em água através de processos oxidativos avançados, utilizando o oxidante peróxido de hidrogênio na presença de radiação ultravioleta. O ensaio oxidativo combinando com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi realizado em um sistema de batelada com reciclo de uma solução aquosa contendo 10 mg/L de azitromicina. Foi variada a dose de oxidante em 0 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 60 mg/L e 100 mg/L de H_2O_2 . Para a recirculação no reator UV foi utilizada uma bomba peristáltica com vazão de 34 L/h. Os parâmetros controlados foram o pH, COT e residual de H_2O_2 . Os resultados mostraram que o POA $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresenta remoção acima de 70% do COT em todos os ensaios realizados. Os melhores resultados foram obtidos para as dosagens de 30 e 60 mg/L de H_2O_2 que apresentaram uma remoção de COT da ordem de 80%.

PALAVRAS-CHAVE: Antibiótico, COT, POA, mineralização.

INTRODUÇÃO

A presença de fármacos em ambientes aquáticos vem se tornando cada vez mais preocupante.

Vários estudos realizados em todo o mundo revelam a presença de resíduos de medicamentos em efluente de ETE e até mesmo em água superficial (MELO et al., 2009). Este fato ocorre, pois as moléculas dos medicamentos chegam através do esgoto bruto até as estações de tratamento de esgotos (ETE) onde são submetidos a tratamentos convencionais que muitas vezes não são capazes de remover por completo os fármacos residuais. Além disso, mesmo que a concentração de alguns fármacos encontrados no meio ambiente seja baixa, a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido os mecanismos de ação sinérgicas. (REIS FILHO e BARRETO, 2007). Dessa forma, por mais que a concentração dos fármacos seja indetectável, poderão exercer efeitos em organismos aquáticos e plantas de modo despercebido por um determinado tempo,

entretanto estes efeitos podem progredir para estágios irreversíveis, alterando a sucessão natural e ecológica (BARTHA RUBER, 2010).

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 desoaçúcares, ainda possui um átomo de nitrogênio metil-substituído no anel de lactona (GOODMAN & GILMAN, 2007). Tratando-se de um medicamento de fácil acesso à população, ao término de um tratamento, ocorre o descarte dos comprimidos que não foram utilizados, como resíduo de medicamentos, diretamente no meio ambiente por meio do lançamento direto na rede de esgotos domésticos tratados ou não. Também devem ser considerados os efluentes de indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, a presença de fármacos no esterco animal utilizado para a adubação do solo e a disposição inadequada de fármacos após a expiração do prazo de validade (MELO et al., 2009).

Dessa forma a avaliação de metodologias para a degradação desse composto é de grande relevância. 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 POAs são baseados 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).

Este trabalho apresenta o estudo da degradação do antibiótico azitromicina presente em água através de processos oxidativos avançados, utilizando o oxidante peróxido de hidrogênio na presença de radiação ultravioleta.

MATERIAIS E MÉTODOS

O ensaio oxidativo combinando com H_2O_2 /UV foi realizado em um sistema de batelada com reciclo composto por um fotorreator Sibrape[®] de volume útil de 650 mL com lâmpada UV Philips[®] modelo PL-L de 95W; uma bomba peristáltica, um misturador mecânico com 06 pás planas e um reservatório com capacidade para 14 litros (Figura 1).

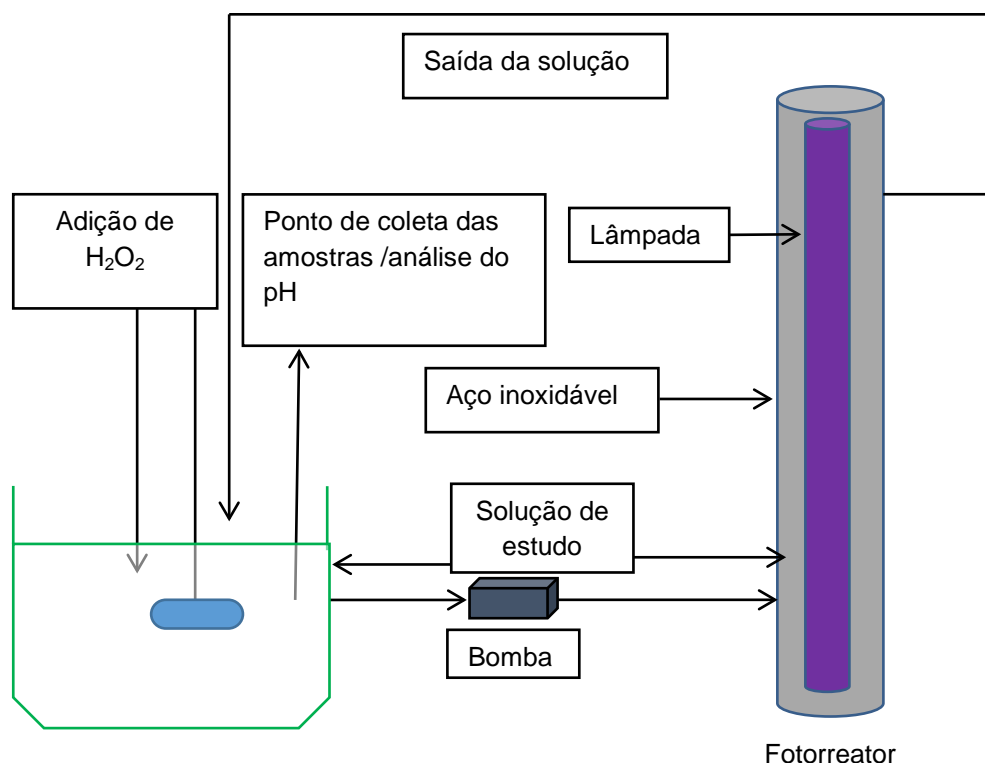


Figura 1: Fluxograma simplificado do sistema de tratamento aplicado.

Para os ensaios de oxidação foram utilizados 8 litros de solução de estudo, sendo esta preparada com água destilada e o antibiótico puro, de modo que a solução obtivesse uma concentração de 10 mg/L de azitromicina. A solução contida no reservatório foi recirculada no fotorreator com vazão de 34 L/h.

Foram realizados ensaios com aplicação de UV isolado, peróxido isolado e com a combinação de peróxido de hidrogênio com a radiação UV. Todos os ensaios oxidativos foram realizados no mínimo em duplicata, com dosagem de H_2O_2 de 20, 30, 60 e 100 mg L^{-1} de H_2O_2 .

Foram monitorados pH, residual de peróxido de hidrogênio e a concentração de carbono orgânico total (COT). O pH foi monitorado in situ com potenciostato digital e eletrodo combinado previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e pH 7. O residual de peróxido de hidrogênio foi determinado por método espectrofotométrico utilizando oxalato de titânio e espectrofotômetro Carry UV da Varian. O COT foi determinado em equipamento de TOC Shimadzu pelo método NPOC.

Os ensaios tiveram duração de 60 minutos e amostras foram coletadas em tempos variados.

RESULTADOS

O cálculo referente a exposição da luz UV foi realizado através das equações

$$T_r = T_{rec} * \frac{V_{reator}}{V_{total}}$$

Sendo que T_r (s) é o tempo de contato com a luz UV, T_{rec} (s) é o tempo de recirculação, V_{reator} é o volume total do reator e V_{total} é o volume do efluente sintético usado.

$$D_t = I * T_r$$

Sendo que D_t (mWs/cm²) é a dosagem total.

Como o radiômetro apresentou intensidade de radiação UV de $6,122 \text{ mW/cm}^2$, o tempo de recirculação foi de 3600s, o volume do reator UV é de 650 mL e o volume total de 8 L tem-se que $D_t = 1791 \text{ mWs/cm}^2$.

O pH do efluente em todos os casos permaneceu durante os ensaios entre 3,00 e 3,80.

A tabela 1 apresenta os resultados do ensaio com peróxido de hidrogênio 20 mg/L combinado com a radiação UV.

Tabela 1 Resultados da média da concentração do carbono orgânico total e desvio padrão da média no ensaio com 20 mg/L de H_2O_2 combinado com radiação UV com vazão de 34 L/h

Tempo, min	Média COT, mg/L	Desvio Padrão
0	5,39	0,08
2	5,24	0,08
5	5,10	0,13
10	5,03	0,22
20	4,53	0,07
30	3,77	0,24
40	2,79	0,09
50	1,99	0,04
60	1,48	0,17

Analisando os resultados apresentados verifica-se que ocorreu remoção de 72,6% do COT inicial.

A tabela 2 apresenta os resultados do ensaio com peróxido de hidrogênio 30 mg/L combinado com a radiação UV.

Tabela 2 Resultados da média da concentração do carbono orgânico total e desvio padrão da média no ensaio com 30 mg/L de H_2O_2 combinado com radiação UV com vazão de 34 L/h

Tempo, min	Média COT, mg/L	Desvio Padrão
0	4,97	0,19
2	4,93	0,12
5	4,80	0,10
10	4,50	0,18
20	3,83	0,17
30	2,87	0,21
40	2,07	0,18
50	1,42	0,20
60	0,96	0,21

Analisando os resultados apresentados verifica-se que ocorreu remoção de 80,7% do COT inicial.

A tabela 3 apresenta os resultados do ensaio com peróxido de hidrogênio 30 mg/L combinado com a radiação UV.

Tabela 3 Resultados da média da concentração do carbono orgânico total e desvio padrão da média no ensaio com 60 mg/L de H_2O_2 combinado com radiação UV com vazão de 34 L/h

Tempo, min	Média COT, mg/L	Desvio Padrão
0	5,36	0,30
2	5,26	0,31
5	5,01	0,58
10	4,48	0,30
20	3,67	0,41
30	2,89	0,42
40	1,96	0,32
50	1,37	0,32
60	1,06	0,46

Analisando os resultados apresentados verifica-se que ocorreu remoção de 80,2% do COT inicial.

A tabela 4 apresenta os resultados do ensaio com peróxido de hidrogênio 100 mg/L combinado com a radiação UV.

Tabela 4 Resultados da média da concentração do carbono orgânico total e desvio padrão da média no ensaio com 100 mg/L de H₂O₂ combinado com radiação UV com vazão de 34 L/h

Tempo, min	Média COT, mg/L	Desvio Padrão
0	5,28	0,04
2	4,80	0,61
5	4,46	0,38
10	4,19	0,40
20	3,44	0,14
30	2,83	0,28
40	2,22	0,25
50	1,52	0,34
60	1,21	0,39

Analisando os resultados apresentados verifica-se que ocorreu remoção de 77,1% do COT inicial.

A Figura 2 apresenta o gráfico da concentração de COT em função do tempo de reação nos ensaios com concentrações variáveis de peróxido de hidrogênio.

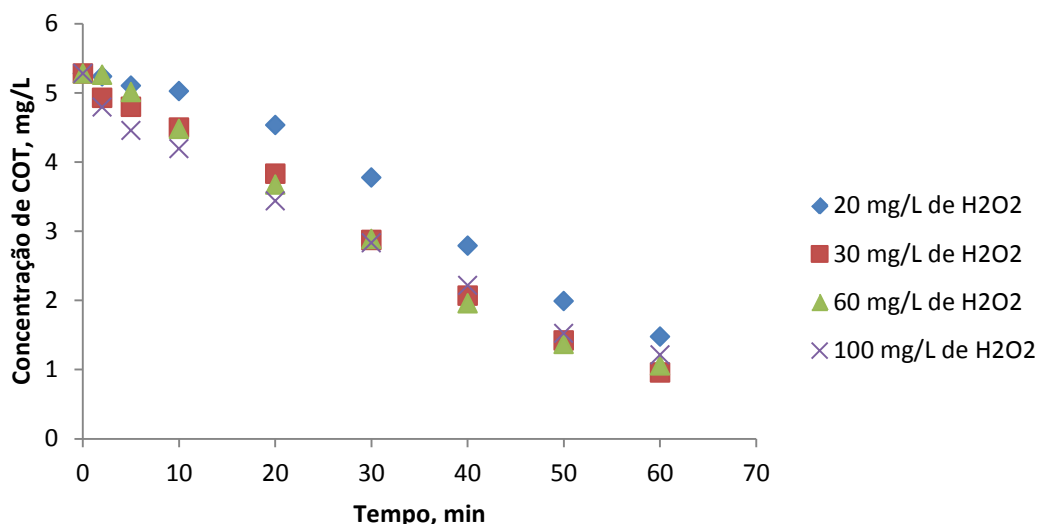


Figura 2 Gráfico da concentração de carbono orgânico total em função do tempo de aplicação do Processo oxidativo H₂O₂ combinado com radiação ultravioleta com diferentes concentrações do oxidante.

Observa-se que não há variação na degradação do TOC quando foram aplicadas as dosagens de 30, 60 me 100 mg/L de H₂O₂. Já a concentração de 20 mg/L apresentou resultados inferiores as outras concentrações.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios onde foi aplicada apenas a radiação ultravioleta.

Tabela 5 Resultados da média da concentração do carbono orgânico total e desvio padrão da média no ensaio solução 10 mg/L de azitromicina submetida a radiação UV com vazão de 34 L/h

Tempo, min	Média COT, mg/L	Desvio Padrão
0	5,0	0,1
2	4,9	0,3
5	5,0	0,2
10	4,9	0,2
20	4,9	0,2
30	5,0	0,2
40	5,1	0,2
50	5,2	0,4
60	5,1	0,2

Pode-se observar que não ocorre alteração significativa na concentração do Carbono orgânico mostrando que apenas a radiação UV não é eficiente para a mineralização do efluente como fica evidenciado na Figura 03.

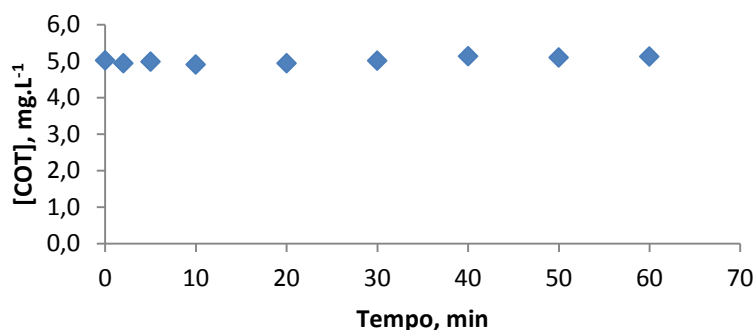


Figura 3 Gráfico da concentração de carbono orgânico total em função do tempo de aplicação de radiação ultravioleta

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos nos ensaios com aplicação do oxidante peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações sem aplicação de radiação UV.

Tabela 6 Resultados da média da concentração do carbono orgânico total e desvio padrão da média no ensaio com solução 10 mg/L de azitromicina submetida peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações.

Tempo, min	20 mg/L H ₂ O ₂		30 mg/L H ₂ O ₂		60 mg/L H ₂ O ₂		100 mg/L H ₂ O ₂	
	COT, mg/L	Devio padrão	COT, mg/L	Devio padrão	COT, mg/L	Devio padrão	COT, mg/L	Devio padrão
0	5,3	0,1	5,1	0,1	5,1	0,2	5,3	0,2
2	5,4	0,2	5,8	0,1	5,2	0,2	5,5	0,2
5	5,4	0,2	5,5	0,1	5,2	0,1	5,3	0,2
10	5,3	0,1	5,6	0,2	5,1	0,2	5,4	0,1
20	5,5	0,3	5,4	0,0	5,1	0,1	5,3	0,1
30	5,4	0,0	5,4	0,1	5,3	0,1	5,4	0,1
40	5,4	0,2	5,5	0,2	5,2	0,1	5,6	0,1
50	5,5	0,1	5,5	0,1	5,3	0,1	5,5	0,2
60	5,5	0,3	5,5	0,1	5,4	0,1	5,9	0,1

A Figura 4 mostra o gráfico das concentrações de COT em função do tempo para os ensaios com peróxido de hidrogênio isolado (sem radiação ultravioleta).

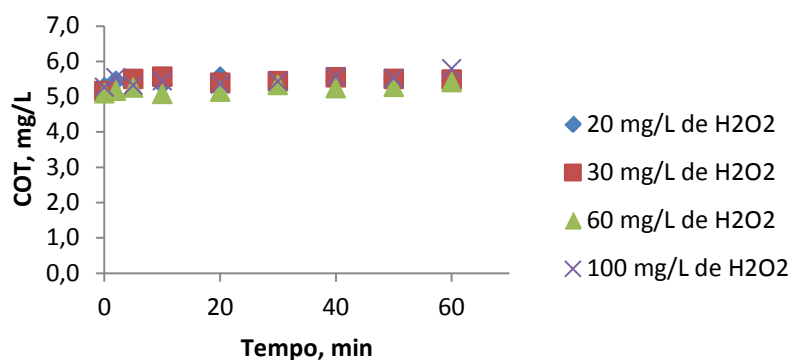


Figura 4 Gráfico das concentrações de carbono orgânico total em função do tempo após aplicação de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio

Nesses resultados ficou evidenciado que não ocorre oxidação química com a presença do oxidante H₂O₂.

Este fato mostra que a redução da concentração de carbono orgânico total apresentada nos ensaios onde foi aplicado o POA H₂O₂/UV é decorrente da reação do radical hidroxil.

Modelo Cinético da Degradação de COT

Foi aplicado o modelo de pseudo primeira ordem para avaliar a cinética de degradação do carbono orgânico total.

A Figura 5 apresenta os gráficos obtidos e Tabela 7 as respectivas equações de reta.

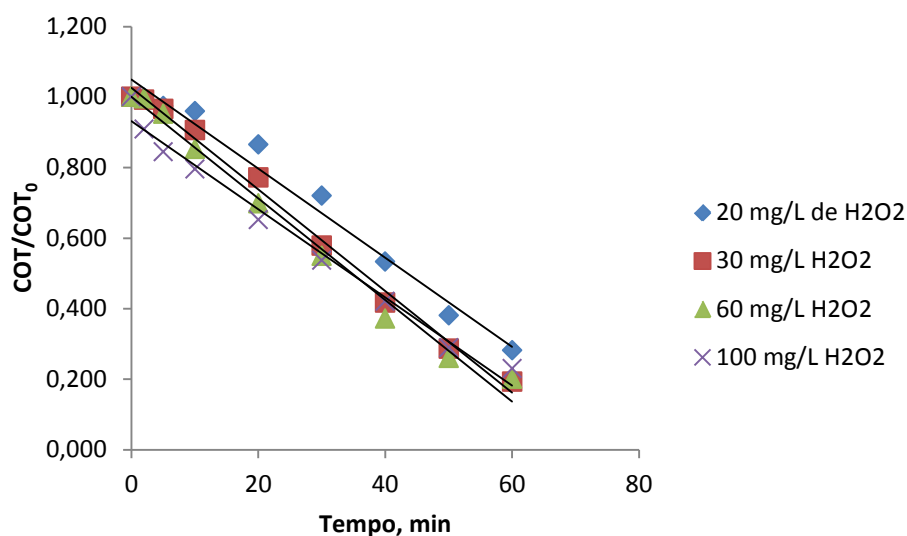


Tabela 7 Equações de velocidade da degradação de COT considerando modelo de pseudo primeira orden obtidas para cada dosagem de H_2O_2 aplicadas e coeficiente de correlação da reta

$[H_2O_2]$, mg/L	Equação de Velocidade	R^2
20	$y = -0,0126x + 1,0502$	0,98
30	$y = -0,0144x + 1,0259$	0,99
60	$y = -0,0144x + 1,0008$	0,99
100	$y = -0,0125x + 0,9318$	0,99

Os dados apresentados na Tabela 7 confirmam o modelo de pseudo primeira ordem na degradação do COT. Os valores da constante de velocidade é de $0,0144 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para as concentrações de 30 e 60 mg/L de oxidante H_2O_2 . Os valores menores da constante para 20 e 100 mg/L pode ser explicado no primeiro caso pela insuficiência de oxidante para formação do radical hidroxil e no segundo caso, pelo excesso de H_2O_2 funcionar como agente sequestrante do radical hidroxil prejudicando dessa forma o processo oxidativo avançado.

CONCLUSÕES

Pelos estudos até então realizados e sob as condições experimentais mostradas, conclui-se que:

O POA H_2O_2 combinado com radiação UV se mostrou eficiente para a mineralização de efluentes contendo azitromicina.

A concentração de peróxido de hidrogênio mostrou pouca influencia para a mineralização do efluente.

A degradação COT de uma solução 10 mg/L de azitromicina pelo processo oxidativo H_2O_2 /UV tem eficiencia acima de 70% em todas as dosagens de oxidante aplicadas.

As dosagens de 30 e 60 mg/L de H_2O_2 mostraram uma degradação de COT da ordem de 80%.

Já nas dosagens de 20mg/L a remoção de COT foi aproximadamente 73% e para 100 mg/L a remoção foi de 77%.

A degradação obedece o modelo cinético de pseudo primeira ordem com constante de velocidade de $0,0144 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para as concentrações de 30 e 60 mg/L de oxidante H_2O_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, Luiz A. do; FILHO, Antonio N.; JUNIOR, Oswaldo D. R.; FERREIRA, Fernanda L. A. BARROS, Ludmilla S. S. Água de consumo humano como fatos de risco à saúde em propriedades rurais. **Revista Saúde Pública**, v. 37 n. 4, p. 510-514, 2003.
2. [BRASIL] - Portaria no 2914/ GM - Ministério da Saúde 12 de dezembro de 2011.
3. NITSCHKE, L.; SCHÜSSLER, W. Surface water pollution by herbicides from effluents of waste water treatment plants. **Chemosphere**, v.36, p.35-41, 1998
4. TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático Volume 03**. Campinas: Unicamp/IQ/LQA, ago. 2004. 83p. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>>. Acesso em: 05 ago. 2009.