

IV-120 – AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CEFALOSPORINA POR PROCESSO OXIDATIVO FENTON ASSOCIADO A RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Maristela Silva Martinez⁽¹⁾

Bacharel em Química pela USP Ribeirão Preto. Doutora em Físico Química pelo IQ de São Carlos/USP Docente nos Cursos de Engenharia Química e Programa de Mestrado e Doutorado em Tecnologia Ambiental da Universidade de Ribeirão Preto.

Matheus Torelli Martin

Engenheiro Químico pela Universidade de Ribeirão Preto.

Manoel Henrique Cintra Gabarra

Engenheiro Civil pela Escola Politécnica da USP, mestre em tecnologia nuclear (USP/IPEN) e aluno de doutorado em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Ribeirão Preto.

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

RESUMO

A presença de fármacos em efluentes de ETE, em águas superficiais e até em água de abastecimento traz a necessidade de aplicações de tecnologias que eliminem a presença desses compostos. Esses compostos são excretados pelos seres humanos no esgoto doméstico, são lançados nos efluentes das empresas que os produzem e muitas vezes descartados inadequadamente quando perdem validade. Mesmo que a concentração de alguns fármacos encontrados no meio ambiente seja baixa, a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido aos mecanismos de ação sinérgica, trazendo muitos malefícios ao meio ambiente e ao Homem. Dessa forma, a avaliação de metodologias para a degradação desse composto é relevante. O desenvolvimento de técnicas que levam à completa mineralização das moléculas orgânicas é interessante nesses casos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) que utilizam fortes agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2) associados ou não a catalisadores (Fe, Mn, TiO_2), na presença ou ausência de uma fonte de irradiação ultravioleta é uma das tecnologias que vem sendo aplicadas. Os mecanismos de destruição das moléculas orgânicas pelos POA 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. Este trabalho apresenta o estudo da degradação do antibiótico Ceftriaxona presente em água através de processo oxidativo avançado utilizando-se peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} (5:1) associado à radiação ultravioleta (Fenton/UV). Os estudos foram realizados em um sistema de fluxo contínuo com lâmpada UV de 95W por 120 minutos. Foi utilizada solução aquosa de ceftriaxona 30 mg/L (10 mg/L de COT) e as dosagens de oxidante aplicadas foram de 50, 70, 100 e 150 mg/L de H_2O_2 . Foram monitorados pH, COT, residual de H_2O_2 e espectro UV-VIS. Os espectros apontaram a destruição da molécula de ceftriaxona nos primeiros minutos de ensaio. A maior porcentagem de mineralização obtida foi de 67,7% para o ensaio com 150 mg/L de H_2O_2 e 30 mg/L de Fe^{2+} .

PALAVRAS-CHAVE: Processo Oxidativo Avançado, Fenton/UV, Antibiótico, Ceftriaxona.

INTRODUÇÃO

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse devido ao fato de muitas dessas substâncias como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, meios de contraste de raios-X, anti-inflamatórios entre outros, serem frequentemente encontradas em Efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu g.L^{-1}$ e $ng.L^{-1}$.

Após a administração, uma parte significativa dos fármacos é excretada por humanos no esgoto doméstico. Deve-se considerar também o lançamento do efluente das empresas produtoras desses medicamentos. Essas substâncias são desenvolvidas para que sejam persistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante

para servir ao propósito terapêutico. Estudos demonstram que várias dessas substâncias parecem ser persistentes no meio ambiente e não são removidas nas tecnologias aplicadas nas ETEs.

Mesmo que a concentração de alguns fármacos encontrados no meio ambiente seja baixa, a combinação deles pode ter efeitos pronunciados devido aos mecanismos de ação sinérgica. (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).

As cefalosporinas pertencem ao grupo dos antibióticos β -lactâmicos, como as penicilinas e as utilizadas para fins terapêuticos são produtos semi-sintéticos (SEVERO, DÉBORA, 2012). A Ceftriaxona, é um antibiótico beta lactâmico de terceira geração e possui um espectro de ação muito mais alargado para os gram negativos do que as cefalosporinas da 1.^a e 2.^a geração.

Dessa forma, a avaliação de metodologias para a degradação desse composto é relevante. O desenvolvimento de técnicas que levam à completa mineralização das moléculas orgânicas é interessante nesses casos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) que utilizam fortes agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2) associados ou não a catalisadores (Fe, Mn, TiO_2), na presença ou ausência de uma fonte de irradiação ultravioleta é uma das tecnologias que vem sendo aplicadas. Os mecanismos de destruição das moléculas orgânicas pelos POA 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 Ceftriaxona presente em água através de processo oxidativo avançado utilizando-se peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} associado à radiação ultravioleta (Fenton/UV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos de degradação do antibiótico Ceftriaxona foram realizados em um sistema de fluxo contínuo composto por um fotoreator 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 14 L (Figura 1).



Figura 1: Imagem do sistema utilizado para realização POA

Para os ensaios de oxidação foram utilizados 8 L de solução de estudo, preparada com água ultrapura e o antibiótico padrão Sigma Aldrich, de modo que a solução resultasse em uma concentração de 30 mg.L⁻¹ de Ceftriaxona, o que corresponde a cerca de 10 mg/L de Carbono Orgânico. 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.

Para os ensaios oxidativos foram aplicadas as concentrações de 50, 70, 100 e 150 mg.L⁻¹ de H₂O₂ com proporção de 1:5 de Fe²⁺/H₂O₂ para as respectivas concentrações do oxidante e recirculação em fotorreator com dose de 62,56 W/m² de radiação.

A solução foi mantida em agitação mecânica por 120 min, sendo o pH monitorado *in situ*, com potenciostato digital e eletrodo combinado. Coletou-se amostras em vários intervalos de tempo, destinadas às análises de Carbono Orgânico Total (COT) e residual de peróxido de hidrogênio.

O residual de peróxido de hidrogênio foi determinado por método espectrofotométrico com oxalato de titânio em equipamento DR3900 Vis Hach. O pH foi monitorado com peagâmetro analion digital e eletrodo combinado previamente calibrado com soluções tampão pH 4 e pH 7.

O COT foi determinado em equipamento de TOC Shimadzu pelo método NPOC. Os ensaios tiveram duração de 120 minutos e amostras foram coletadas nos tempos 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100 e 120 minutos. Foram realizados espectros de varredura Ultravioleta Visível de 200 a 800 nm em um espectrofotômetro Varian Modelo Carry em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico da solução de ceftriaxona em 3 concentrações e das soluções coletadas durante o ensaio com o POA Fenton/UV.

RESULTADOS

A Figura 2 mostra o decaimento do COT em função do tempo de ensaio para as concentrações de 50, 70, 100 e 150 mg.L⁻¹ do oxidante.

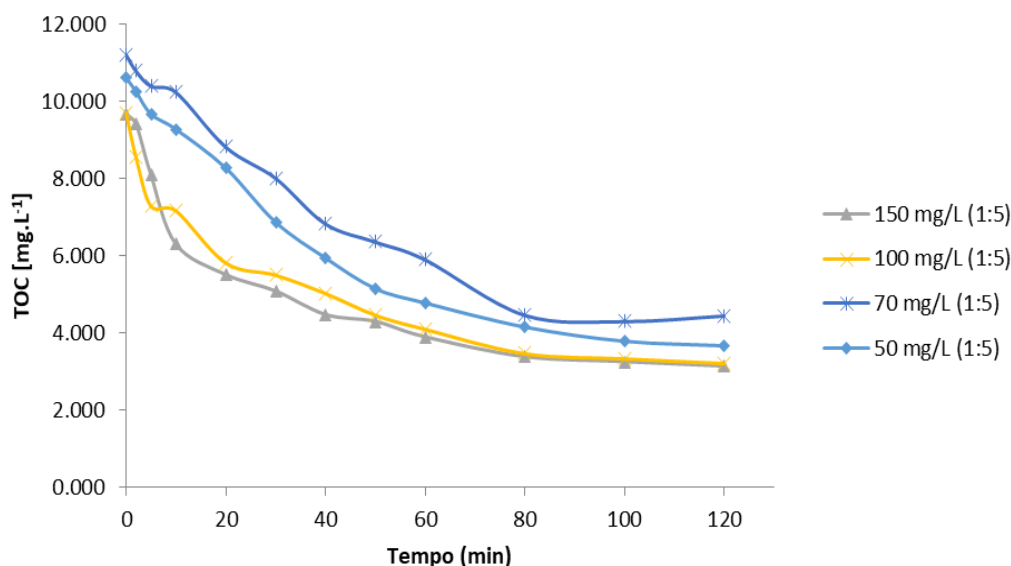
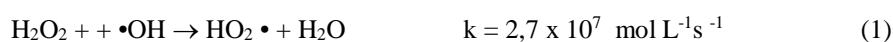


Figura 2: Concentração de Carbono Orgânico Total em função do tempo nos ensaios de oxidação H₂O₂/UV nas diversas concentrações de oxidante

Para as concentrações de 50, 70, 100 e 150 mg.L⁻¹ as mineralizações obtidas foram de 65.4%, 60.4%, 66.9% e 67.6%, respectivamente.

A maior dosagem de oxidante não elevou a mineralização significativamente de forma a justificar o maior gasto de reagente e com isso o aumento do custo do processo. Para as concentrações empregadas a mineralização foi praticamente independente da concentração do oxidante, evidenciando um limite de degradação para o processo empregado, Fenton/UV, na oxidação da molécula de Ceftriaxona. Pode-se observar também, pelo comportamento do decaimento, que para as concentrações de 100 e 150 mg.L⁻¹ do oxidante a cinética da reação é mais rápida pela inclinação mais aguda das tangentes às curvas, utilizando-se do método das velocidades iniciais.

O fato do ensaio com aplicação de maiores concentrações de H₂O₂ não refletir em aumento da mineralização da solução pode ser explicada pela reação do excesso de peróxido com o radical hidroxila, que funciona como um agente sequestrante do radical conforme equação 1.



O pH médio durante os ensaios foi de 3,55; sendo o mesmo mantido praticamente constante ao longo do tempo. As concentrações de H₂O₂ residual durante os ensaios estão apresentadas na Figura 3.

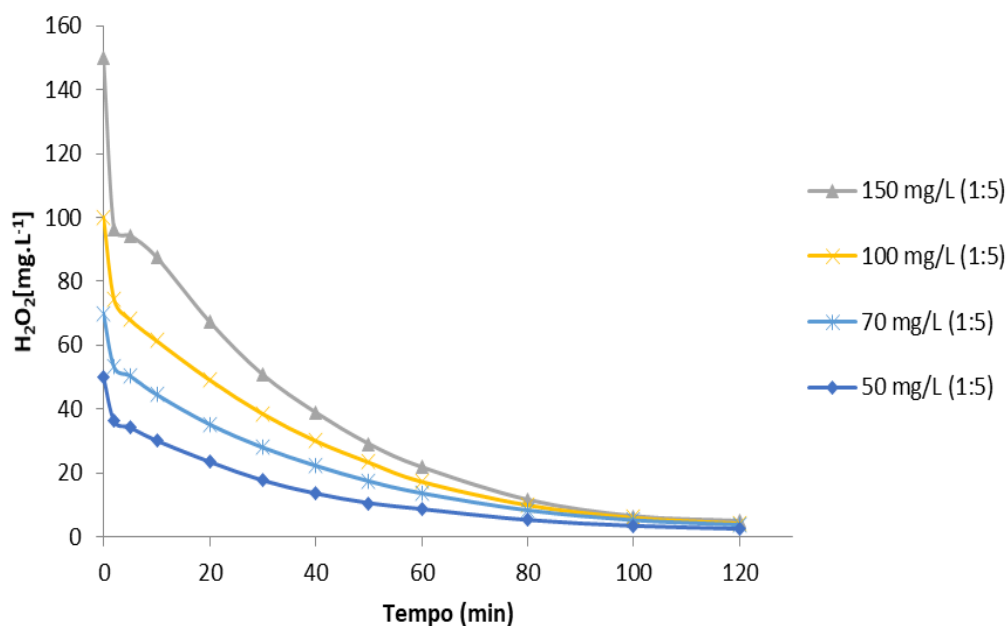


Figura 3: Concentração residual de peróxido de hidrogênio em função do tempo nos ensaios de oxidação Fenton/UV nas diversas concentrações de oxidante.

Em todos os casos observa-se a presença de um baixo residual de H₂O₂ ao final do processo. A concentração final do peróxido de hidrogênio foi de 2,42 mg/L, 3,74 mg/L, 4,24 mg/L e 4,83 mg/L para os ensaios com concentrações iniciais de H₂O₂ de 50 mg/L, 70 mg/L, 100 mg/L e 150 mg/L respectivamente. O efeito sequestrante do radical hidroxila é evidenciado pelo residual de peróxido de hidrogênio nos ensaios com 100 e 150 mg/L ser da mesma ordem de grandeza aos dos ensaios com 50 e 70 mg/L não sendo convertido em maior grau de mineralização. O residual de peróxido maior reage com o radical produzido não convertendo em melhoria no processo.

Na Figura 4 estão apresentados os espectros de varredura UV-Visível de soluções de ceftriaxona 30 mg/L(1), 15 mg/L(2) e 1 mg.L⁻¹ (3).

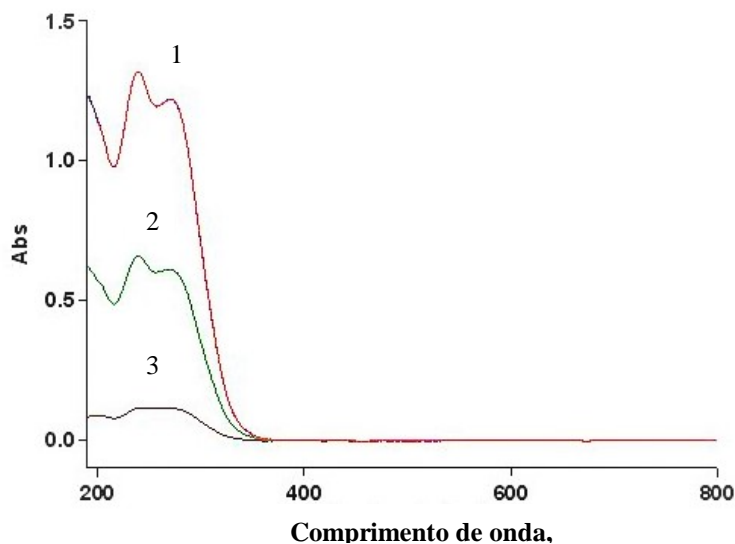


Figura 4: Espectro de varredura da solução aquosa de ceftriaxona 30mg/L (1), 15 mg/L(2) e 1 mg/L (3)

Observa-se bandas na região UV entre 250 e 350 nm que decaem com a concentração mantendo o perfil de absorvidade mesmo em baixas concentrações de ceftriaxona.

Na Figura 5 são apresentados os espectros de varredura das soluções coletadas durante o ensaio Fenton/UV na dosagem de 150 mg.L⁻¹ de peróxido de hidrogênio.

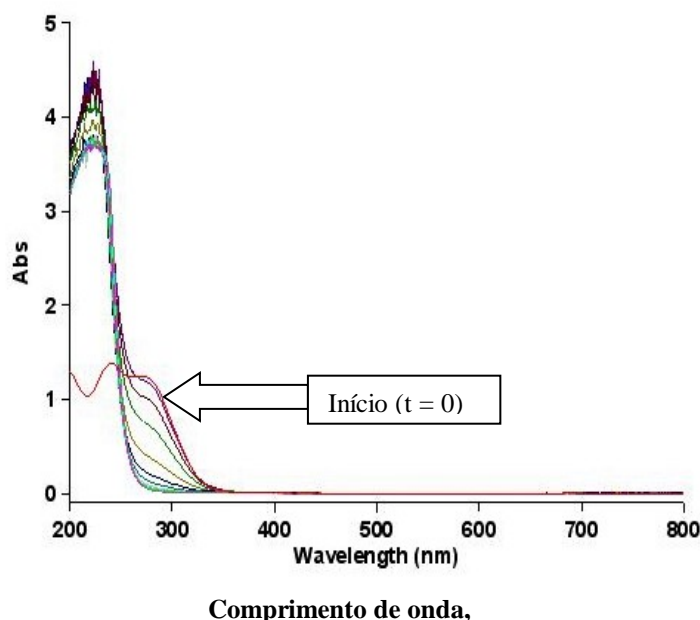


Figura 5: Espectro de varredura das soluções de ceftriaxona 30 mg/L submetida ao POA fenton/UV com 150 mg/L de H₂O₂ e 30 mg/L de Fe²⁺ e dose de radiação de 62,56 W/m² nos tempos 0; 2; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 100 e 120 minutos

Analisando o espectro de varredura das soluções submetidas ao processo oxidativo avançado Fenton/UV observa-se o desaparecimento da banda que caracteriza a ceftriaxona. Este fato indica que a molécula de ceftriaxona é degradada dando origem a outros compostos orgânicos que não absorvem na região, apenas no comprimento de onda próximo a 200 nm., que é comum a compostos orgânicos alifáticos.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A molécula de ceftriaxona é destruída pelo POA Fenton/UV conforme foi evidenciado pelos espectros de varredura na região do UV.

O maior grau de mineralização foi 67,7% observado na aplicação de 150m/L de H₂O₂

A mineralização da solução aquosa de Ceftriaxona pelo POA Fenton/UV foi pouco afetada pela presença de excesso do oxidante. Para a dosagem de 50 mg/ de H₂O₂ que corresponde a cinco vezes a concentração de COT da solução a mineralização foi de 65,4%, já para a dosagem de 150 mg/L de H₂O₂ (15 vezes a concentração de COT) a mineralização foi de 67,7%.

Os subprodutos da oxidação não apresentam grupos cromóforos, sendo possivelmente compostos orgânicos alifáticos de menor complexidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARTHA,B.; HUBER.C. Effects of Acethominophen in Brassica juncea L. Czern.:investigation of uptake, translocation,detoxification,and the induces defenses pathways. Environmental Science and Pollution Research, v.17, n.09, Nov, p.1553-1562
2. GOODMAN & GILMAN. As Bases Farmacológicas da Terapêutica . 11ª Ed., Editora Mc Graw Hill, p.1065-1067, 2007.
3. MELO. S. A. S; TROVÓ A. G.; BAUTITZ I. R.; NOGUEIRA R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova. 2009, v. 32, n.1, pp. 188-197. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>, acesso em 05 de abril de 2012.
4. REIS FLIHO, R.W; BARREIRO J.C. **Fármacos ETEs e Corpos Hídricos**. Revista Ambi-Água, Taubaté, v.2, p.54-61,2007.
5. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.