

II-392 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA EM MEIO AQUOSO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO HOMOGÊNEO SOLAR (UV/H₂O₂)

Arthur Marinho Cahino⁽¹⁾

Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER/UFPB).

Elizabeth Sousa de Araújo⁽²⁾

Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM/UFPB).

Mariana Maciel Almeida de Andrade⁽³⁾

Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Erika Lima Silva⁽⁴⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Elisângela Maria Rodrigues Rocha⁽³⁾

Graduação em Engenharia Sanitarista pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Eng. Civil/Geotecnia Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Doutora em Eng. Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professora do Depto. Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Membro Efetivo do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM/UFPB).

Endereço⁽⁴⁾: Cidade Universitária, S/N - Castelo Branco - João Pessoa - Paraíba - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: arthur_jpa@hotmail.com.

RESUMO

Fármacos residuais são encontrados com frequência em ambientes aquáticos acarretando em problemas ambientais. Um destes fármacos é a tetraciclina (TC), utilizada de forma indiscriminada devido a sua eficácia. O presente trabalho teve como objetivo utilizar esse tipo de processo oxidativo avançado, em particular, a fotocatalise solar homogênea UV/H₂O₂ para degradar o antibiótico Tetraciclina. Os experimentos realizados investigaram a influência de duas variáveis no sistema H₂O₂/UV Solar: tempo de exposição e concentração de H₂O₂, buscando garantir as melhores condições de operação. Para isso, realizou-se planejamento fatorial 2² para um experimento em nível de bancada e, posteriormente, aplicou-se a melhor condição em escala piloto, empregando fotorreator solar. A remoção de Tetraciclina em nível de bancada foi de 98% e, para o experimento em escala piloto, a remoção máxima encontrada foi de 89%, em 120 minutos, evidenciando o alto potencial do processo fotocatalítico estudado e em particular usando a radiação UV proveniente do sol, fonte limpa, abundante e disponível na região nordeste do Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise solar, H₂O₂/UV Solar, tetraciclina.

INTRODUÇÃO

As tetraciclinas constituem um importante grupo de antibióticos, eficazes no tratamento de diversos tipos de infecções, como acne, bronquite e úlcera, podem também ser utilizadas na produção animal como promotor de crescimento. Devido à sua eficiência, essas substâncias são usadas indiscriminadamente provocando o aumento da resistência bacteriana (BUTH, 2009).

As formas de tratamento de água convencionais não são capazes de remover os fármacos em geral, visto que estes apresentam propriedades químicas persistentes, com alto potencial de bioacumulação e baixa biodegradabilidade (PINTO et al, 2014). Ao serem descartadas no ambiente, essas substâncias podem provocar alterações nos ciclos biogeoquímicos, interferir nas cadeias alimentares, além de, no caso de alguns antibióticos, favorecer o surgimento de bactérias resistentes (EICKHOFF et al, 2009).

Como alternativa, têm-se estudado os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que através da geração de radicais altamente reativos, em especial o radical livre hidroxila ($\bullet\text{OH}$), podem mineralizar as moléculas orgânicas (TEXEIRA & JARDIM, 2004).

Dentre os processos oxidativos avançados, um que vem ganhando destaque é a fotocatalise. Na fotocatalise heterogênea, é usado um catalizador semiconductor, que constitui uma fase diferente dos reagentes e produtos. Na fotocatalise homogênea, a degradação fotoquímica ocorre em uma única fase. Entre os reagentes oxidantes usados nesse processo podem ser citados o peróxido de hidrogênio, o ozônio, e ainda o Reagente de Fenton como geradores de radicais (HIGARASHI *et al.*, 2000).

Na fotocatalise homogênea que utiliza a radiação UV e o peróxido de hidrogênio, os principais responsáveis pela oxidação são os radicais hidroxila resultantes da fotólise do H_2O_2 . O comprimento de onda de absorção máxima do peróxido ocorre em 220 nm (DOMENECH *et al.*, 2001). O tempo necessário para a fotodegradação depende da intensidade de radiação utilizada. A velocidade de oxidação depende da velocidade com a qual os radicais hidroxila são formados, portanto, a concentração do contaminante e o pH são parâmetros determinantes da eficiência do processo (HASSEMER, 2006).

A eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação da tetraciclina, foi estudada por autores, como LOPEZ-PENALVER *et al.* (2010), CUNHA (2011), YAMAL-TURBAY *et al.* (2011). Nesses trabalhos é possível observar a influência de variáveis como pH, concentração inicial e radiação recebida.

O uso da energia solar em detrimento da química apresenta potencial para resolver os problemas ambientais causados por esta, além de reduzir os custos gerados. Os processos fotocatalíticos solares já se mostraram eficientes para o tratamento de águas subterrâneas, águas residuais industriais e água potável. A aplicação em escala industrial da fotocatalise requer um fotoreator responsável por colocar os fótons solares e reagentes químicos em contato com o fotocatalisador de forma eficiente. A principal diferença entre fotoreatores solares e químicos está na importância deles para que a radiação solar seja captada de forma eficiente. Assim alguns parâmetros convencionais, como temperatura, pressão e mistura, apresentam menor relevância para a operação em condições ótimas (SPASIANO *et al.*, 2015).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do fármaco Tetraciclina realizando experimentos em nível de bancada e, posteriormente, em escala piloto, visando a redução dos impactos que o lançamento desse poluente nos corpos hídricos a saúde humana e as comunidades animais e vegetais. Para isso, utilizou-se o processo oxidativo homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Solar), utilizando como fonte de radiação a luz solar.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Utilizou-se tetraciclina na forma de cloridato ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$), em solução de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ preparada com água destilada. Como agente oxidante, foi utilizado H_2O_2 (30% p/v). A acidificação das amostras foi executada com H_2SO_4 $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Etapa I – Teste em escala de bancada

Inicialmente foi realizado um experimento, em escalada de bancada, aplicando planejamento fatorial 2^2 com ponto central em triplicata, totalizando sete experimentos. As variáveis de entrada foram: a concentração de H_2O_2 e o tempo de exposição à radiação solar, cujos níveis inferior, central e superior estão apresentados na Tabela 1. A variável-resposta do estudo foi à concentração final da Tetraciclina.

Tabela 1: Níveis do planejamento fatorial 2^2 para a degradação da Tetraciclina (Concentração $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Variável	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Tempo (minutos)	60	90	120
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	51	272	493

Foram utilizados 50 mL da solução de Tetraciclina em cada amostra, que tiveram seu pH ajustado para 3, com base em experimentos anteriores do grupo de pesquisa de fotocatalise solar. Em seguida, foi feita a adição do H₂O₂ e as amostras foram expostas ao sol sob agitação constante de 100 rpm em uma mesa agitadora da marca Orbital SL 180/D (Figura 1).



Figura 1: Visualização das amostras em exposição solar na mesa agitadora

Determinações analíticas

Para quantificar a degradação da Tetraciclina, sua concentração foi determinada através da elaboração de curvas de calibração com a solução padrão, na faixa de 0-25 mg.L⁻¹, no comprimento de onda 356 nm, definido através da varredura da solução padrão, realizada no espectrofotômetro da Agilent 8453. O tratamento estatístico foi realizado pelo software Statistica 7, a partir do gráfico de Pareto, a fim de determinar os efeitos dos das variáveis de entrada na variável resposta, que foi a remoção da Tetraciclina.

Etapa II – Aplicação em fotorreator solar

Após o experimento em escala de bancada, optou-se em utilizar no fotorreator, a condição que apresentou melhor resultado, ou seja, aquele que utilizou maior concentração de H₂O₂, pois o mesmo demonstrou ser mais eficiente (Tabela 2). Os experimentos de fotólise e H₂O₂/UV Solar foram realizados no espaço externo ao Laboratório de Energia Solar (LES), na Universidade Federal da Paraíba.

Tabela 2: Condições do processo H₂O₂/UV Solar no fotorreator

Condições de Reação	
pH	3
Número de doses de adição de peróxido	Única
Tempo de reação	120 minutos
Concentração H ₂ O ₂	493 mg.L ⁻¹

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Etapa I – Teste em escala de bancada

Os resultados obtidos para o experimento estão representados na tabela 3.

Tabela 3: Dados das variáveis de entrada: tempo e concentração de H₂O₂ e o percentual de remoção de Tetraciclina no processo H₂O₂/UV Solar.

Amostra	Tempo	[H ₂ O ₂]	Remoção [TC] (%)
M1	60 minutos	51 mg.L ⁻¹	39,14
M2	120 minutos	51 mg.L ⁻¹	64,84
M3	60 minutos	493 mg.L ⁻¹	83,29
M4	120 minutos	493 mg.L ⁻¹	98,29
M5	90 minutos	272 mg.L ⁻¹	85,78
M6	90 minutos	272 mg.L ⁻¹	83,61
M7	90 minutos	272 mg.L ⁻¹	89,61

Nesse teste, a maior percentagem de remoção (98,29%), foi obtida com tempo de exposição de 120 minutos, e [H₂O₂]= 272 mg.L⁻¹. Observou-se baixa remoção de tetraciclina quando utilizada concentrações de H₂O₂ da ordem de 51 mg.L⁻¹. O gráfico de Pareto mostra os efeitos observados das variáveis de entrada na variável resposta (Figura 2).

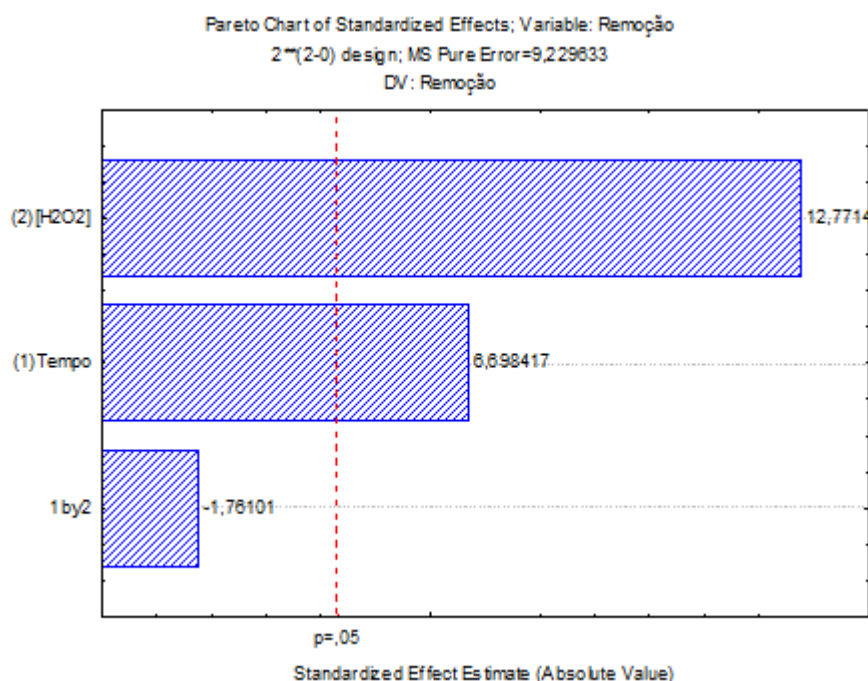


Figura 2: Diagrama de Pareto do processo H₂O₂/UV Solar na degradação da tetraciclina em escala de bancada

Para a etapa I, a concentração de [H₂O₂] e o tempo foram estatisticamente significativos com efeito positivo (12,77 e 6,69%), ou seja, a degradação de TC aumentou nas respectivas porcentagens quando se passou do nível inferior para o superior. O erro puro estimado foi de 9,22%.

Nesta etapa, realizou-se também, a varredura das amostras (Fig. 3) observou-se que houve uma diminuição da banda de absorção da Tetraciclina inicial (200-400 nm), indicando a redução do referido fármaco,. Verificou-se também que não houve formação de outros compostos que pudessem absorver a energia ao longo da varredura, visto que nenhum outro pico foi identificado pelo espectro das amostras fototratadas.

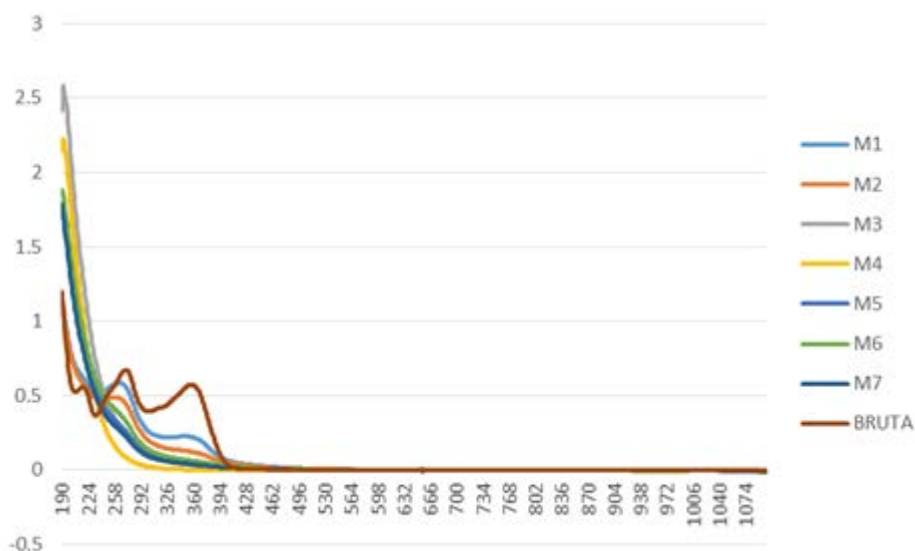


Figura 3: Espectro de varredura da tetraciclina padrão em pH 3 e das amostras fototratadas por H₂O₂/UV Solar em escala de bancada.

Etapa II – Aplicação em fotorreator solar

Os perfis de degradação da tetraciclina ao longo do tempo (Figura 4), durante o experimento de fotólise direta e pelo processo H₂O₂/UV Solar.

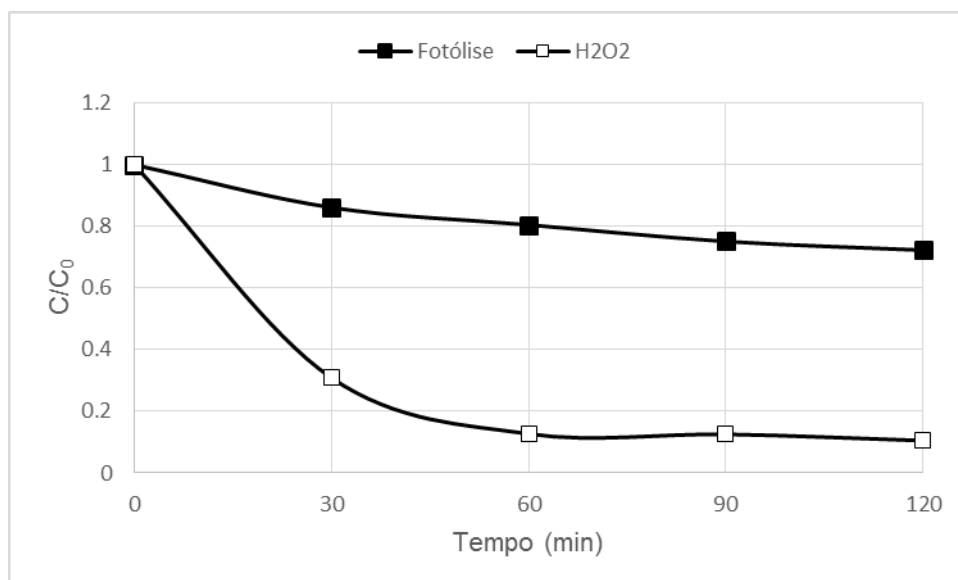


Figura 4: Perfil de degradação da tetraciclina pelo processo H₂O₂/UV Solar; ([H₂O₂]= 493 mg.L⁻¹) e fotólise ao longo de 120 minutos

Pode-se observar (Figura 4) que o decaimento da concentração ao longo do tempo no processo de fotólise direta apresentou comportamento constante, enquanto no processo H₂O₂/UV Solar o decaimento foi mais significativos nos primeiros 30 minutos do processo, mantendo-se constante nos minutos finais. .

Durante o mesmo tempo de exposição, o processo de fotólise direta resultou em remoção de 27,74% do fármaco, enquanto que, com a aplicação do processo H₂O₂/UV Solar em fotorreator piloto, atingiu-se uma remoção de concentração da tetraciclina de 89,49%, utilizando [H₂O₂]= 493 mg.L⁻¹. A remoção encontrada, está um pouco abaixo do que foi encontrado por outros autores, que trabalharam com radiação artificial: López-Peñalver et al. (2010) conseguiu remoção de 100% da tetraciclina utilizando 68 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em

apenas 6 minutos, Cunha (2011) atingiu remoções de 92,60% com $[H_2O_2] = 204 \text{ mg.L}^{-1}$, em 15 minutos utilizando lâmpada com 250 W de potência. Ressalta-se, no entanto, no presente trabalho apesar do longo tempo de exposição utilizou radiação solar, de acordo com Niu et al. (2013) esse tipo de radiação resulta em menor velocidade de degradação mas apresenta-se vantajoso por ser uma fonte de luz UV natural, abundante e econômica em relação a luz artificial.

CONCLUSÕES

O processo de fotocatalise solar por UV/ H_2O_2 se mostrou eficiente, em nível de bancada, na degradação da tetraciclina, chegando a um percentual de remoção de aproximadamente 98%. A técnica se mostra promissora para o estudo da sua aplicação em escala real. Para o teste em escala piloto, obteve-se uma redução da concentração de tetraciclina da ordem de 89%, após duas horas de experimento. Vale destacar a importância da investigação das variáveis interferentes nos processos fotocatalíticos para que a partir daí possam ser encontradas melhores condições para fotodegradação de compostos recalcitrantes.

A utilização da luz solar como energia de ativação do processo fotocatalítico e a sua captação pelo emprego do fotorreator potencializou o tratamento e permitiu redução de custos operacionais desse processo, por ser uma fonte de energia limpa e de grande disponibilidade na região nordeste.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BUTH, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
2. CUNHA, C. O., Oxitetraclina no meio ambiente: sistema eletroanalítico de detecção; degradação e sorção em solução aquosa. Recife, 2011. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
3. DOMÉNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata: CYTED, v. 1, p. 3-26, 2001.
4. EICKHOFF, P.; HEINECK, I.; SEIXAS, L.J. Gerenciamento e destinação final de medicamentos: uma discussão sobre o problema. *Revista Brasileira de Farmácia*, v. 90, n. 1, p. 64-68, 2009.
5. HASSEMER, M. E. N., Oxidação fotoquímica - UV/ H_2O_2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
6. HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Química - Boletim SPQ*. Lisboa. n°79, p.16-20, 2000.
7. LOPEZ-PENALVER, J.J., SÁNCHEZ-POLO, M., GÓMEZ-PACHECO, C.V., RIVERA-UTRILLA, J. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/ H_2O_2 oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 1325-1333, Abr., 2010.
8. NIU, J., LI, Y., WANG, W. Light-source-dependent role of nitrate and humic acid in tetracycline photolysis: Kinetic and mechanism. *Chemosphere*, v. 92, p. 1423-1429, 2013.
9. PINTO, G. M. F.; SILVA, K. R.; PEREIRA, R. F. A. B.; SAMPAIO, S. I.; Estudo do descarte residencial de medicamentos vencidos na região de Paulínia (SP), Brasil. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 3, p. 219-224, 2014.
10. SPASIANO, D; MAROTTA, R; MALATO, S.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; SOMMA, I., Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171, p 90–123, 2015.
11. TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. Apostila do Laboratório de Química Ambiental. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
12. YAMAL-TURBAY, E.; JAÉN, E.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M., Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using eficiente hydrogen peroxide dosage. *Chemistry* 267, 11-16, 2013.