

DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM EFLUENTE POR PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR FERRIOXALATO E A CONTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS DE OXIGÊNIO

I. N. DIAS^{1,3}, B. SOUZA², V. J. P. VILAR³, M. DEZOTTI¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia Química

² Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Engenharia Ambiental

³ Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: isabelli@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – A degradação de antibióticos por processo foto-Fenton em água livre de matéria orgânica pode não ser útil para prever a degradação desses contaminantes presentes em matrizes mais complexas. Esse trabalho avaliou a degradação de sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP), em efluente doméstico, por processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato e baixa concentração de ferro (2 mg/L), em pH próximo da neutralidade. Observou-se que a degradação realizada em efluente doméstico apresentou uma queda em relação à realizada em água destilada, com redução na constante de degradação de 102 e 85 vezes para SMX e TMP, respectivamente, mostrando que a matéria orgânica pode afetar negativamente na degradação dos antibióticos. Além disso, verificou-se a contribuição de duas espécies oxidantes intermediárias, radical $\bullet\text{OH}$ e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e concluiu-se que a degradação dos antibióticos foi atribuída principalmente ao ataque por $\bullet\text{OH}$, enquanto o oxigênio singlete desempenhou um papel secundário, porém importante no processo.

1. INTRODUÇÃO

Compostos farmacêuticos são, diariamente, lançados no meio ambiente após o seu uso, ou até mesmo nas etapas associadas a sua produção, sendo que, o tratamento desses compostos pode ser uma tarefa difícil. As estações de tratamento de águas residuárias (ETAR) no Brasil são, comumente, projetadas para remover matéria orgânica, fazendo uso de técnicas simples de tratamento, como os processos biológicos convencionais, aeróbios ou anaeróbios. Contudo, os micropoluentes, como os antibióticos, são onipresentes em matrizes como esgoto doméstico e industrial, usualmente em concentrações de ng/L e µg/L, e não são eliminados pelas rotinas convencionais de tratamento de esgoto, demandando, assim, estudos sobre novas técnicas e processos de tratamento (Yoon *et al.*, 2007; Zhang & Zhou, 2008).

Dentro desse contexto, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), dentre eles o processo foto-Fenton, os quais, fundamentados na geração do radical hidroxila, espécie fortemente

oxidante, permite a degradação de poluentes resistentes a outros tipos de tecnologias, permitindo a sua completa mineralização ou produção de formas não bioativas.

Nos POA, as principais espécies oxidativas envolvidas na degradação do poluente orgânico são o oxigênio e as espécies radicalares derivadas do oxigênio ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$, $^3\text{O}_2$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{HO}_2\bullet$) (Oppenländer, 2007). O método mais utilizado para definir a contribuição de cada espécie no processo oxidativo avançado é a captura de radical, no qual se utiliza um reagente, conhecido como *scavenging*, que sequestra um radical específico, deixando apenas os demais atuarem na degradação.

Entretanto, os resultados da oxidação por foto-Fenton em água livre de matéria orgânica (água destilada) podem não ser úteis para prever a degradação de contaminantes presentes em matrizes mais complexas, que contenha matéria orgânica e outros compostos. Como a matéria orgânica é um dos principais componentes em amostras de águas residuárias domésticas, seu efeito sobre a degradação dos antibióticos utilizando o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato foi examinado, a fim de fazer comparação com a degradação realizada em água destilada.

O presente estudo avaliou a influência da matéria orgânica na eficiência de degradação de soluções aquosas individuais de SMX e TMP, em efluente e água destilada, com uma concentração inicial de 20 mg/L, por um processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato. Além disso, foram examinadas as contribuições de duas espécies oxidantes intermediárias, radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), na degradação dos antibióticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de foto-Fenton foram realizados em um foto-reator em escala laboratorial com um simulador de luz solar, instalado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). O sistema fotocatalítico é composto por (Figura 1): i) um simulador de radiação solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+) com 1100 cm² de área de exposição, uma lâmpada de xenônio de 1700 Watts, um filtro de luz solar e um filtro de quartzo; ii) um coletor parabólico composto (CPC) com 0,023 m² de área iluminada com refletor de alumínio anodizado e tubo de borossilicato (Schott-Duran, tipo 3.3, cut-off 280 nm, diâmetro interno 46,4 mm, comprimento 160 mm, largura 1,8 mm); iii) um recipiente de vidro (capacidade de 1,5 litros) encamisado acoplado a um banho termostático (Lab. Companion, modelo RW-0525G) para o controle da temperatura durante a reação; iv) um agitador magnético (Velp Scientifica, modelo ARE) para assegurar a homogeneização completa da solução no interior do recipiente de vidro; v) uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II) para promover a recirculação de água entre o CPC e o recipiente de vidro; vi) medidor de pH e temperatura (VWR symphony - SB90M5). A radiação foi medida através de um radiômetro UV de banda larga (Kipp & Zonen B.V., modelo CUV5) que foi colocado no interior do reator solar no mesmo nível do centro do fotoreator.



Figura 1 – Fotoreator com simulador de luz solar (SUNTEST).

A fim de avaliar a reação de foto-Fenton modificada na degradação dos fármacos, utilizou-se 1,3 L da solução de antibiótico (20 mg/L), preparada em água destilada e efluente doméstico secundário. A solução foi bombeada para a unidade de CPC e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 minutos, no escuro. Em seguida, foi adicionado ácido oxálico, (razão molar: 1Fe^{3+} : 3 oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)), com o qual o pH foi ajustado na faixa de 4-5 para água destilada e 5-6 para o efluente doméstico. Amostras foram retiradas após homogeneização da solução e correção do pH. Cloreto férrico foi adicionado para se obter as concentrações de 2,0 mg Fe^{3+} /L. Após 15 min, foi feita mais uma amostragem para controle da concentração de ferro. O banho termostático foi utilizado para controlar e manter a temperatura em 25 °C. O SUNTEST foi ligado e a intensidade da radiação foi definida como 500 W/m², o que é equivalente a 44 W_{UV} /m², medida na gama de comprimentos de onda de 280-400 nm. Finalmente, uma dose de peróxido de hidrogênio foi adicionada, equivalente à quantidade estequiométrica necessária para mineralizar completamente a solução de antibiótico. O pH foi controlado durante todas as reações. Em todos os casos, as amostras foram colhidas em intervalos de tempo sucessivos para avaliar o progresso da reação foto-Fenton modificada. Para avaliar a contribuição espécies reativas de oxigênio o experimento utilizando água destilada foi realizado utilizando d-manitol (50 mM) e azida de sódio (10 mM) como capturadores dos radicais hidroxila e oxigênio singleto, respectivamente.

A eficiência do processo foi avaliada em termos de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), medido em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-V_{CSN}, seguindo os métodos 5310 A e B padronizados (APHA, 2005) e degradação do antibiótico, utilizando um cromatógrafo líquido VWR Hitachi LaChrom ELITE HPLC (Merck-Hitach, Tóquio, Japão) com coluna de fase reversa Purospher® RP-18e, 125 x 4mm (5 um) (Merck). Os limites de quantificação e detecção foram 0,079/0,024 e 0,013/0,004 mg/L para TMP e SMX, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Comparando-se as duas condições analisadas observou-se que a degradação realizada em efluente doméstico apresentou uma queda em relação a realizada em água destilada (Figura 2). Para uma dose de energia acumulada menor que 0,5 kJ/L, a degradação dos antibióticos em água destilada

chegou, praticamente, aos 100% enquanto que na presença de efluente doméstico, para a mesma dose de energia, a degradação alcançou apenas 40 e 60% para SMX e TMP, respectivamente. Além disso, pode-se observar uma estabilização na degradação dos antibióticos em efluente doméstico após 1 kJ/L, aproximadamente. Esta estabilização ocorre no momento em que a concentração de ferro atinge o menor valor nas reações de SMX e TMP.

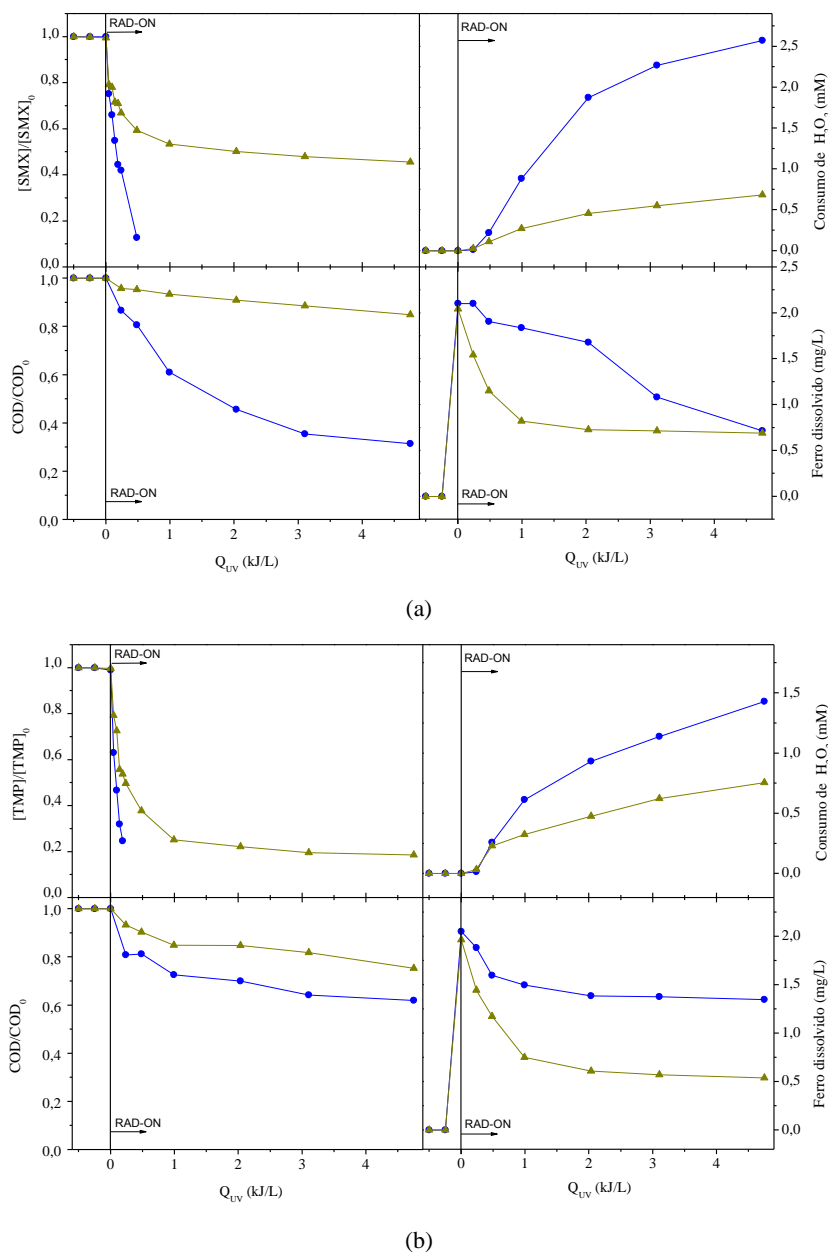


Figura 2 – Processo foto-Fenton assistido por ferrioxalato em soluções ($C_0 = 20$ mg/L) de SMX (a) e TMP (b) utilizando simulador de UV-solar – Suntest, em água destilada, pH 4-5 (●) e efluente doméstico, pH 5-6 (▲).

Estudos cinéticos mostraram que as constantes de degradação dos antibióticos foram muito reduzidas quando se trabalhou com efluente doméstico, em torno de 102 e 85 vezes para SMX e TMP, respectivamente. De acordo com Wenk e colaboradores (2011) a matéria orgânica dissolvida pode afetar negativamente na degradação de micropoluentes, pois ela pode estar envolvida em fenômenos como a extinção das espécies reativas, filtragem/blindagem da luz fotoquimicamente ativa e limitação da oxidação devido a geração de produtos intermediários. Bautitz e Nogueira (2007) sugerem que a matéria orgânica presente no efluente secundário pode atenuar a radiação, impedindo a fotólise e, consequentemente, a regeneração de íons ferrosos e a geração de $\bullet\text{OH}$, impedindo a degradação.

Em termos de mineralização, o tratamento foi modesto. Após uma dose de energia acumulada de 4,7 kJ/L ocorreu apenas 15 e 25% de remoção de COD para as amostras de SMX e TMP na presença de efluente doméstico, respectivamente. Klammerth e colaboradores (2010) e Michael e colaboradores (2012) verificaram que compostos farmacêuticos são degradados sem que haja uma grande redução no COD. Segundo Chi e colaboradores (2011), apesar da remoção de COD ser baixa durante a oxidação de compostos farmacêuticos, a oxidação dos poluentes orgânicos geralmente resulta na formação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, que é facilmente biodegradável. A baixa remoção de carbono orgânico dissolvido pode ser explicada devido a complexidade da matriz da água residuária doméstica, contendo, especialmente, carbono orgânico formado por matéria orgânica natural ou compostos provenientes da oxidação biológica. Essa matriz complexa pode reagir de diferentes maneiras durante o processo foto-Fenton, em alguns casos, ligantes orgânicos quelantes como policarboxilatos (Chaudhuri & Wei, 2009), citrato ou ácido glucônico (Lewis *et al.*, 2009) podem complexar com Fe(III) mantendo-o solúvel e reagindo com a luz UV para promover radicais $\bullet\text{OH}$.

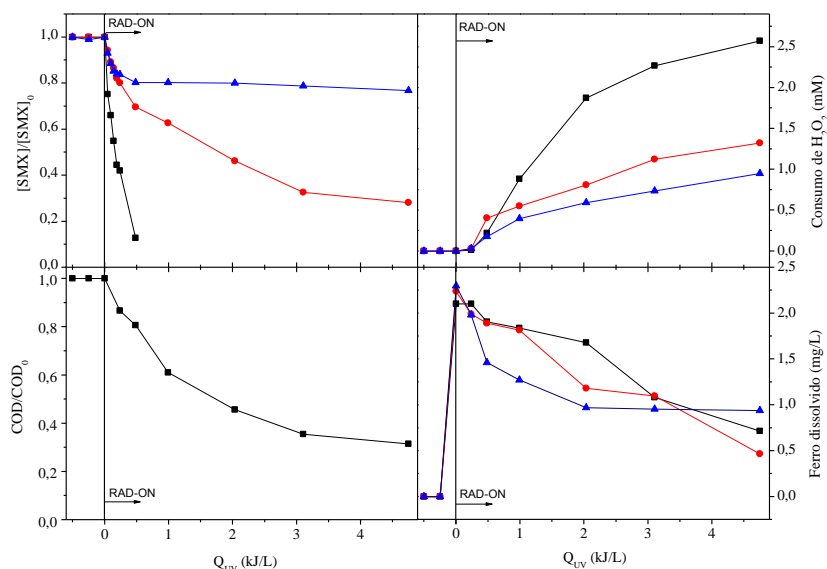
Entretanto, observou-se que no tratamento para degradação de ambos os antibióticos ocorreu, depois da adição inicial de ferro, uma queda drástica na concentração de ferro dissolvido, e, após as primeiras doses de energia, a concentração de ferro caiu de 2 para, aproximadamente, 0,6 mg Fe/L. Michael e colaboradores (2012), ao estudarem o decaimento de antibióticos de águas residuárias em pH ácido e neutro, também verificaram uma queda na concentração de ferro dissolvido quando se trabalhou com pH neutro. Como o oxalato é degradado durante a reação fotoquímica (Malato *et al.*, 2009), o complexo se decompõe, ficando Fe^{3+} livre em solução, porém, a pH próximo do neutro, os íons férricos tendem a precipitar, diminuindo, assim, a concentração de ferro dissolvido.

Papel das Diferentes Espécies Oxidantes Intermediárias

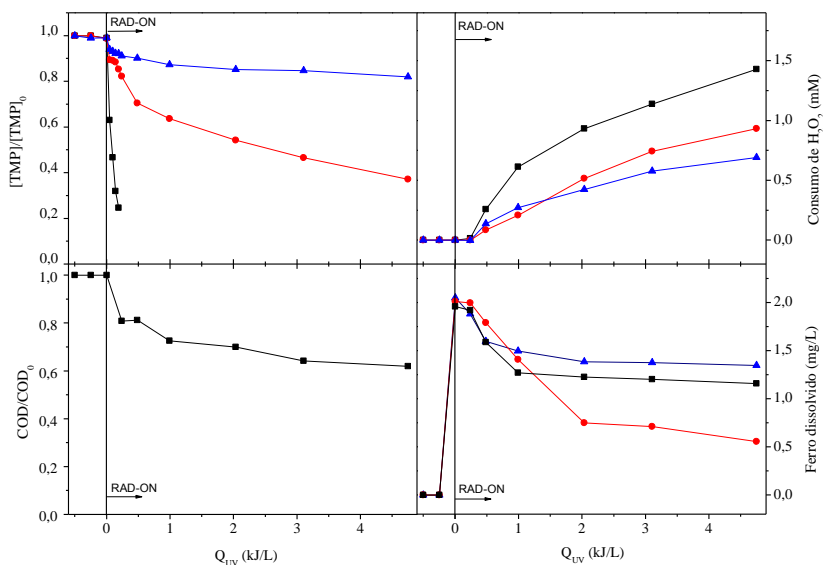
As contribuições de duas espécies oxidantes intermediárias, radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), na degradação dos antibióticos, utilizando um processo de foto-Fenton solar induzido por ferrioxalato, foram examinadas.

A eficiência de degradação de SMX e TMP foi marcadamente reduzida quando os agentes sequestrantes foram utilizados, como pode ser observado na Figura 3, mostrando que esses compostos atuam como capturador específico e forte de espécies oxidativas. Observa-se que o efeito negativo na degradação dos antibióticos foi mais proeminente quando se utilizou o D-manitol (sequestrador de

•OH). Esse resultado pode ser comprovado pelos parâmetros cinéticos, uma vez que a constante cinética atribuída ao ataque por radical hidroxila é maior do que a constante relacionada ao ataque por oxigênio singlete.



(a)



(b)

Figura 3 – Papel das espécies intermediárias na degradação dos antibióticos SMX (a) e TMP (b) utilizando processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato, empregando (●) – azida de sódio, (▲) – D-manitol e (■) – livre de inibidor. Condições de processo: [antibiótico] = 20 mg/L, $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mg/L}$, pH entre 4-4,5.

Analisando a Figura 3 verificou-se que a degradação dos antibióticos foi atribuída principalmente ao ataque por radical $\bullet\text{OH}$, enquanto $^1\text{O}_2$ desempenhou um papel secundário, porém importante no processo, não podendo ser negligenciável. Esse resultado também foi observado por Li e colaboradores (2014) quando analisaram a influência das espécies oxidativas na degradação de catecol por processo foto-Fenton. Outras espécies de oxigênio como hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), oxigênio triplete ($^3\text{O}_2$) e radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) também são constituintes do processo foto-Fenton, porém não foram avaliadas nesse estudo.

4. CONCLUSÕES

A degradação dos antibióticos, por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato, realizada em efluente doméstico apresentou uma queda em relação à realizada em água destilada, devido à competição entre o composto e a matéria orgânica presente no efluente, entretanto, a degradação ocorreu de forma satisfatória, atingindo bons níveis, principalmente para TMP. Além disso, no estudo da contribuição das espécies reativas de oxigênio, concluiu-se que a degradação dos antibióticos foi atribuída principalmente ao ataque por radical $\bullet\text{OH}$ enquanto $^1\text{O}_2$ desempenhou um papel secundário.

5. AGRADECIMENTOS

Esse trabalho foi parcialmente financiado pelos projetos PEst-C/eqb/LA0020/2011 e PTDC/AAC-AMB/113091/2009, FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia. CAPES/FCT 308/11 (Concessão de pesquisa- Processo BEX: 8989/11-7) e FAPERJ (Processo n.º 100.268/2013).

6. REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA, 2005.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of Tetracycline by Phot-Fenton Process – Solar Irradiation and Matrix Effects, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 187, pp. 33-39, 2007.

CHAUDHURI, M.; WEI, T. Y. Decolourisation of Reactive Dyes by Modified Photo-Fenton Process under Irradiation with Sunlight, *Nature Environmental and Pollution Technology*, v. 8, pp. 359-363, 2009.

CHI, G. T.; CHURCHLEY, J.; HUDDERSMAN, K. D. Maleic Acid Oxidation using a Heterogeneous Modified Polyacrylonitrile (PAN) Fibrous Catalyst, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 14, pp. 235-243, 2011.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; *et al.* Degradation of Fifteen Emerging Contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ Initial Concentration by Mild Solar Photo-Fenton in MWTP Effluents, *Water Research*, v. 44, pp. 545-554, 2010.

LEWIS, S.; LYNCH, A.; BACHAS, L.; *et al.* Chelate-Modified Fenton Reaction for the Degradation of Trichloroethylene in Aqueous and Two-Phase Systems, *Environmental Engineering Science*, v. 26, pp. 849-859, 2009.

LI, W.; WANG, Y.; IRINI, A. Effect of pH and H_2O_2 Dosage on Catechol Oxidation in Nano- Fe_3O_4 Catalyzing UV-Fenton and Identification of Reactive Oxygen Species, *Chemical Engineering Journal*, v. 244, pp. 1-8, 2014.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; *et al.* Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends, *Catalysis Today*, v. 147, pp. 1-59, 2009.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; OSORIO, V.; *et al.* Solar Photocatalytic Treatment of Trimethoprim in Four Environmental Matrices at a Pilot Scale: Transformation Products and Ecotoxicity Evaluation, *Science of the Total Environment*, v. 430, pp. 167-173, 2012.

OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley-VCH, 2007.

WENK, J.; VON GUNTEN, U.; CANONICA, S. Effect of Dissolved Organic Matter on the Transformation of Contaminants Induced by Excited Triplet States and the Hydroxyl Radical, *Environmental Science and Technology*, v. 45, pp. 1334-1340, 2011.

YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S.A.; *et al.* Removal of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceuticals by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, v. 202, pp. 16-23, 2007.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L. Occurrence and Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater, *Chemosphere*, v. 73, n.5, pp.848-853, 2008.