

INFLUÊNCIA DO PH NA DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA POR PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR FERRIOXALATO

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 – Antibióticos como sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP), são lançados em corpos hídricos e, devido à ineficiência do tratamento convencional, buscam-se tecnologias mais avançadas para remoção desses compostos. Neste trabalho, a redução de SMX e TMP (20 mg/L) foi avaliada por processo foto-Fenton solar, utilizando ferrioxalato. A concentração de ferro foi 5 mg/L e o pH variou de 4,0 a 6,5. Observou-se que a degradação dos antibióticos diminuiu com o aumento do pH devido a diminuição do complexo mais fotoativo, mas, o processo foi capaz de degradar SMX e TMP em pH próximo da neutralidade. Além disso, apesar da eficiência de degradação dos antibióticos, a pH 4,0 ter sido muito semelhante, a degradação de SMX foi mais afetada pelo aumento do pH, uma vez que as principais espécies de SMX presente em solução são neutras ou carregadas negativamente, podendo formar complexos estáveis com as espécies de ferro, limitando a foto-redução de Fe^{3+} , diminuindo a eficiência do processo.

1. INTRODUÇÃO

A presença de micropoluentes em corpos hídricos constitui hoje uma grande preocupação ambiental (Richardson, 2006; Le-Minh *et al.*, 2010). Os antibióticos merecem uma atenção especial devido à sua ampla utilização e persistência no meio ambiente, mesmo em concentrações vestigiais. O sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP) são antibióticos muito utilizados, sendo que os resíduos desses compostos são lançados nos corpos d'água de diferentes formas: através de despejos industriais (indústria farmacêutica), esgoto doméstico e hospitalar. Esses compostos são frequentemente detectados no efluente final de instalações de tratamento, mostrando que eles não são eliminados durante o processo biológico convencional, podendo ocasionar o crescimento de microrganismos resistentes. Assim, os processos oxidativos avançados (POA) consistem em um método alternativo e eficiente na degradação de fármacos. Os POA baseiam-se na geração de espécies químicas altamente reativas como $\bullet\text{OH}$ (Homem e Santos, 2011). Um dos POA amplamente utilizado na degradação de micropoluentes é o processo foto-Fenton, no entanto, as maiores limitações desse processo aplicado ao tratamento dos efluentes finais estão associadas à necessidade de acidificação, a fim de evitar a precipitação de ferro, e a necessidade de remoção de ferro a fim de obedecer aos limites de descarga. Uma maneira de tornar a oxidação por processo foto-Fenton mais atraente e conduzi-la em valor de

pH neutro é alterando a fonte fotocatalisador .

O uso de complexos, tais como ferrioxalato, que são mais solúveis, permite trabalhar a valores de pH neutros, evitando as necessidades de acidificação e neutralização. Além disso, estes complexos têm i) rendimentos quânticos muito mais elevados do que os complexos de ferro e água; ii) podem usar uma fração superior do espectro da radiação solar, até 580 nm; iii) são fotod Descarboxilados sob radiação visível; e iv) proporcionam uma via mais rápida para regeneração de Fe^{3+} , acelerando assim o processo.

O presente estudo avaliou a eficiência de degradação de soluções aquosas individuais de SMX e TMP, com uma concentração inicial de 20 mg/L, por um processo foto-Fenton solar, próximo da neutralidade, utilizando complexo de ferro. Em particular, o uso de ácido de oxálico como um agente quelante para o ferro aumenta a atividade fotocatalítica do sistema foto-Fenton, permitindo que a reação ocorra em pH próximo da neutralidade (Cheng *et al.*, 2011).

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).

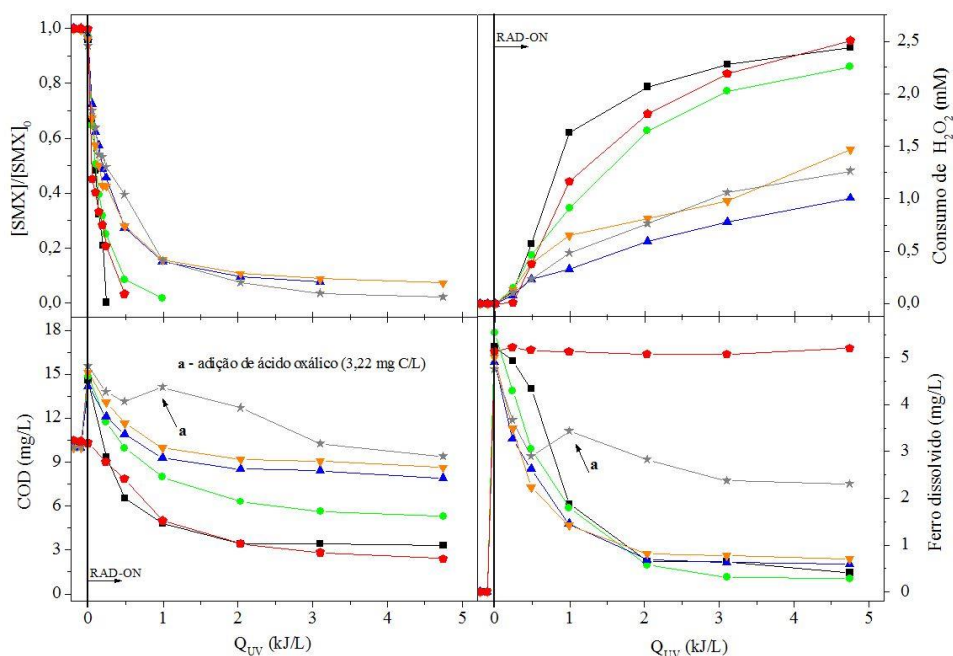
A fim de avaliar a reação de foto-Fenton modificada na degradação dos fármacos, utilizou-se 1,3 L da solução de antibiótico (20 mg/L). A solução foi bombeada para a unidade de CPC e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 minutos, no escuro. Em seguida, foi adicionado ácido oxálico, (razão molar: 1Fe^{3+} : 3 oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)), com o qual o pH foi ajustado (4,0, 4,5, 5,0 ou 5,5). Amostras foram retiradas após homogeneização da solução e correção do pH. Cloreto férrico foi adicionado para se obter as concentrações de 5,0 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/m^2 , o que é equivalente a $44 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$, 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.

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 µm) (Merck). Os limites de quantificação e detecção foram 0,079/0,024 e 0,013/0,004 mg L^{-1} para TMP e SMX, respectivamente.

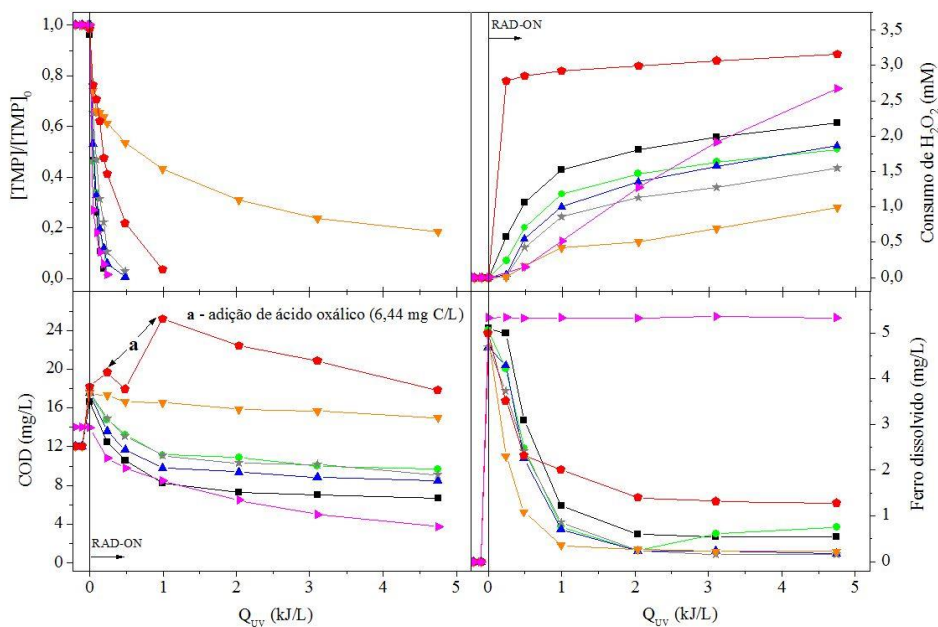
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O pH ótimo para a reação de foto-Fenton é de 2,8, não só porque a espécie predominante de ferro em solução é FeOH^{2+} , que é o complexo de íon férrico em água mais fotoativo, mas também porque se evita a precipitação de ferro. No entanto, as maiores limitações do processo foto-Fenton estão associadas à necessidade de acidificação e posterior neutralização. O uso de complexos, tais como ferrioxalato, permite trabalhar a valores de pH próximo da neutralidade, evitando a necessidade de acidificação.

A Figura 2 apresenta os perfis de degradação e mineralização dos antibióticos para o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato em diferentes valores de pH, a temperatura constante (25°C) e concentração de ferro de 5 mg Fe^{3+} /L. É importante mencionar que o aumento súbito inicial no valor de COD está relacionado a adição de ácido oxálico (cerca de 5 mg C/L). Pode ser observado que a taxa de degradação de ambos os antibióticos diminui com o aumento do pH de trabalho, de modo que, a remoção completa de antibióticos, tendo em vista o limite de detecção do método analítico, só foi alcançada após uma dose de energia UV acumulada de 0,24/0,24 kJ/L, 1,0/0,25 kJ/L, 3,1/0,5 kJ/L e 5,0/1,0 kJ/L para soluções de SMX/TMP em pH 4,0, 4,5, 5,0 e 5,5, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 2 – Efeito do pH na degradação as soluções ($C_0 = 20$ mg/L) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar mediado por complexo ferrioxalato (razão molar de ferro: oxalato de 1:3) ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UV}$): (a) SMX: (♦) – pH 2,8 (foto-Fenton clássico com $5,0$ mg Fe^{2+} /L); (■) – pH 4,0; (●) – pH 4,5; (▲) – pH 5,0; (▼) – pH 5,5; (★) – pH 5,5*; (b) TMP: (◆) – pH 2,8

(foto-Fenton clássico com 5,0 mg Fe^{2+} /L); (■) – pH 4,0; (●) – pH 4,5; (▲) – pH 5,0; (★) – pH 5,5; (▼) – pH 6,5; (◆) – pH 6,5*. * Experimento realizado com adição de ácido oxálico em diferentes tempos de reação. Condições de processos: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] \sim 5 \text{ mg/L}$.

Segundo Faust e colaboradores (1993), o complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ tem um rendimento quântico mais elevado (1,0) para a formação de Fe^{2+} (regeneração do ferro) do que o complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, que apresenta rendimento de 0,6 a 436 nm. Considerando-se o diagrama de especiação (Figura 3), a fração molar de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ diminuiu de 61,3 em pH 4,0 para 30,8% em pH 6,5. Por outro lado, a fração molar de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ aumentou de 37,8 % em pH 4,0 para 55,1% em pH 6,5, o que pode explicar a menor eficiência da reação foto-Fenton na degradação do antibiótico para valores de pH mais elevados.

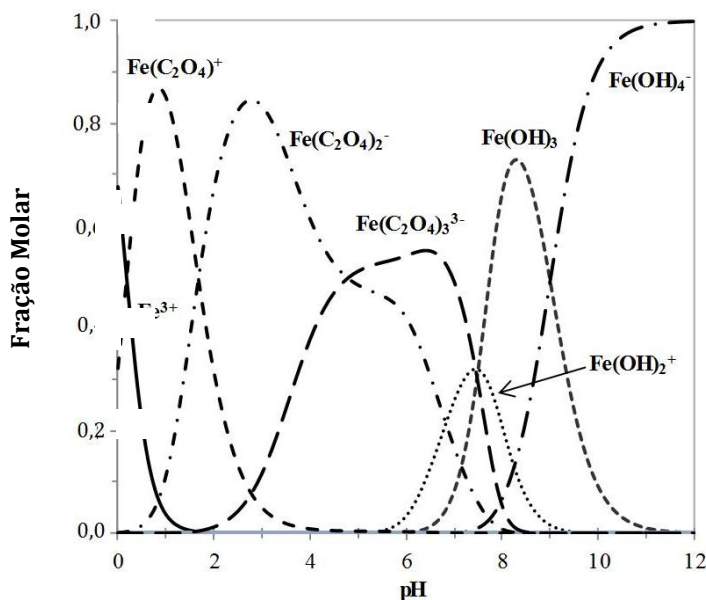


Figura 3 – Diagrama de especiação dos complexos ferri-oxálicos em função do pH para uma solução contendo $2,69 \times 10^{-1} \text{ mM}$ (24,2 mg/L) de ácido oxálico e $8,95 \times 10^{-2} \text{ mM}$ (5 mg/L) de ferro (Balmer & Sulzberger, 1999).

Além disso, comparando, na Figura 2, os perfis de degradação entre o processo foto-Fenton clássico (pH 2,8) e o processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato, para a mesma concentração de ferro (5,0 mg de Fe^{2+} ou $\text{Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$), observou-se que a degradação de SMX e TMP obtidos a pH 2,8 para o processo clássico foi semelhante a degradação obtida para o processo com ferrioxalato a pH 4,0 (SMX) e 5,0 (TMP). Esse resultado pode ser atribuído a presença de ácido oxálico e a consequente formação de complexos fortes, que são mais solúveis do que os complexos hidróxidos férricos.

Verificou-se, ainda, que embora a eficiência de degradação para ambos os antibióticos a pH 4,0 tenha sido muito semelhante, a degradação de SMX foi muito mais afetada pelo aumento

do pH da solução do que a de TMP. De acordo com o diagrama de especiação dos antibióticos (Figura 4), para valores de pH superiores a 4,0 a fração molar da espécie SMX carregada negativamente aumenta significativamente, sendo que esta espécie foi avaliada como a forma mais estável (Niu *et al.*, 2013). Por outro lado, de acordo com o diagrama de especiação do TMP, a espécie predominante na gama de pH estudada foi a espécie protonada (HTMP⁺) e esta espécie apresenta maior reatividade com os radicais hidroxila (González *et al.*, 2011).

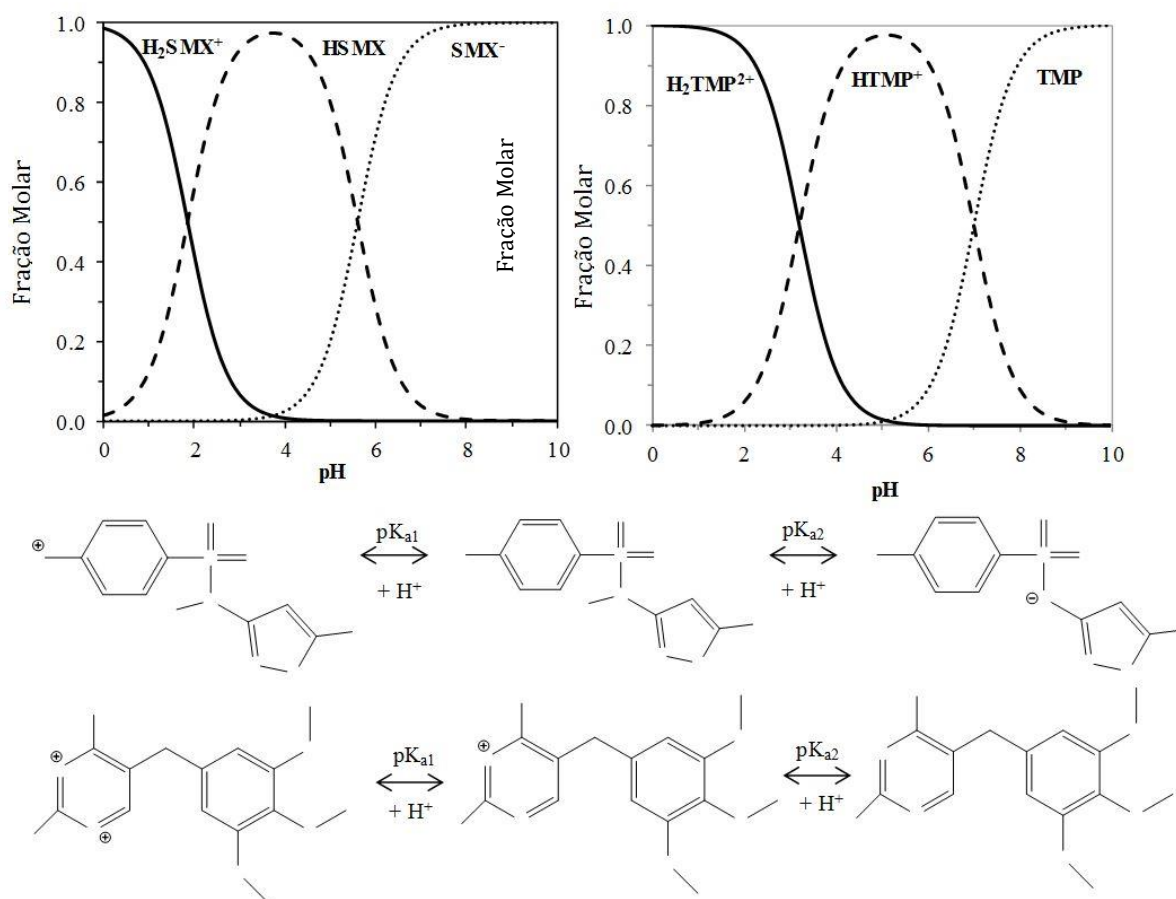


Figura 4 – Diagrama de especiação e estrutura química dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Trimetoprima (TMP) (Adaptado de Lin *et al.*, 1997; Qiang & Adams, 2004).

Dois experimentos adicionais foram realizados fazendo-se mais de uma adição de ácido oxálico ao longo da reação para SMX a pH 5,5 e TMP a pH 6,5. Embora a adição extra de ácido oxálico tenha evitado a precipitação de ferro, aumentando a degradação do antibiótico, principalmente para TMP, a mineralização foi substancialmente reduzida devido à adição de ácido oxálico como fonte de carbono orgânico.

4. CONCLUSÕES

A reação foto-Fenton mediada por ferrioxalato foi eficiente na degradação dos antibióticos SMX e TMP em solução aquosas mesmo em condições de pH neutro e baixa concentração de ferro. A eficiência de degradação dos antibióticos diminuiu significativamente com o aumento do pH, o que está associada a diminuição da espécie de complexo ferrioxalato mais fotoativo, além da precipitação de ferro, devido ao consumo de ácido oxálico. As espécies do antibiótico em solução afeta fortemente a eficiência da degradação, principalmente devido aos complexos formados entre as espécies de ferro carregados positivamente e as espécies carregadas negativamente antibióticos.

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.
- BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. *Environmental Science and Technology*, v. 33, pp. 2418-2424, 1999.
- CHENG, H. P.; HUANG, Y. H.; LEE, C. Decolorization of reactive dye using a photo-ferrioxalate system with brick grain-supported iron oxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, pp. 357-362, 2011.
- FAUST, B. C.; ZEPP, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environmental Science & Technology*, v. 27, pp. 2517-2522, 1993.
- GONZÁLEZ, T.; DOMÍNGUEZ, J. R.; PALO, P.; *et al.* Development and Optimization of the BDD-Electrochemical Oxidation of the Antibiotic Trimethoprim in Aqueous Solution, *Desalination*, v. 280, pp. 197-202, 2011.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices. A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, pp. 2304-2347, 2011.
- LE-MINH, N.; KHAN, S.; DREWES, J.; STUETZ, R. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*, v. 44, pp. 4295-4323, 2010.

LIN, C. E.; CHANG, C. C.; LIN, W. C. Migration Behavior and Separation of Sulfonamides in Capillary Zone Electrophoresis: III. Citrate Buffer as a Background Electrolyte, *Journal of Chromatography A*, v. 768, pp. 105-112, 1997.

NIU, J.; ZHANG, L.; LI, Y.; *et al.* Effects of Environmental Factors on Sulfamethoxazole Photodegradation Under Simulated Sunlight Irradiation: Kinetics and Mechanism, *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, pp. 1098-1106, 2013.

QIANG, Z.; ADAMS, C.; Potentiometric Determination of Acid Dissociation Constants (pKa) for Human and Veterinary Antibiotics, *Water Research*, v. 38, pp. 2874-2890, 2004.

RICHARDSON, S.D. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry-Columbus*, v. 78, pp. 4021-4046, 2006.