

ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE OXITETRACICLINA PELO PROCESSO FENTON: VERIFICAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO INICIAL DO FÁRMACO

VINICIOS TORREZAN ALVES, MAURI SÉRGIO ALVES PALMA

Universidade de São Paulo/Faculdade de ciências farmacêuticas

Vinicios.alves@usp.br

Resumo

Neste trabalho foi estudada a degradação da oxitetraciclina pelo processo Fenton. A concentração residual do antibiótico foi determinada por método espectrofotométrico. Testou-se uma solução aquosa de oxitetraciclina (100 ppm), solução de Fe^{2+} (5 ppm) e peróxido de hidrogênio (100 ppm). Nesta etapa do estudo foram testadas diferentes temperaturas e concentrações iniciais do fármaco à ser degradado a fim de verificar a influência sobre a concentração residual de oxitetraciclina.

Introdução

O uso de antibióticos tem aumentado significativamente ao longo dos anos, este aumento gera um reflexo nos efluentes que recebem dejetos animais e humanos, visto que de 25% até 75% do antibiótico pode ser eliminado sem metabolização (Watkinson et. al., 2009). Com o acúmulo de fármacos na natureza, ocorre uma seleção de bactérias resistentes aos antibióticos. Assim, surge a necessidade de estudar processos de degradação de tais moléculas por processos oxidativos avançados (POA), dentre os quais se inclui o processo Fenton que degrada tais moléculas, resultando normalmente em água, CO_2 e outros sais inorgânicos. A oxitetraciclina (OTC) é um antibiótico da classe das tetraciclinas (Borghi, 2013), apresenta ação de largo espectro e aplicável a uma ampla gama de bactérias gram-positivas e gram-negativas. A fórmula estrutural da oxitetraciclina é mostrada na Figura 1. Como o trabalho se baseia no estudo do tratamento de efluentes contaminados com a OTC, surgiu a necessidade de estudar a influência de ânions comuns em ambientes naturais, que podem reduzir a eficiência do processo. Os ânions testados no processo Fenton até o momento foram fosfato, cloreto e sulfato. Os experimentos foram realizados inicialmente para determinação da condição ideal de oxidação, as variáveis estudadas foram as concentrações de íons ferroso e de peróxido de hidrogênio, a fim de determinar a condição ótima da degradação. Após a determinação desta condição, iniciou-se o estudo da influência de ânions, possivelmente presentes em efluentes industriais, assim, variou-se a concentração dos ânions com o objetivo de determinar se havia interferência positiva ou negativa na oxidação do fármaco.

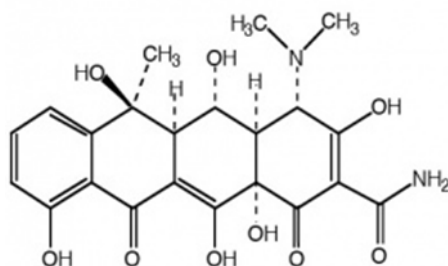


Figura 1 – Fórmula estrutural da oxitetraciclina.

O processo Fenton é um Processo Oxidativo Avançado (POA) de fácil uso e baixo custo, portanto é frequentemente utilizado no tratamento de efluentes (Mota et al., 2005). O processo é seguro por utilizar íon

ferroso que apresenta baixa toxicidade e peróxido de hidrogênio que em sua decomposição forma água e O₂. O peróxido, na ausência de luz tem sua decomposição catalisada pelo íon ferroso, formando radicais hidroxila que degradarão o fármaco (Coelho et al., 2005). Neste trabalho o fármaco estudado foi a oxitetraciclina.

Reações que descrevem a degradação pelo processo Fenton:



Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral, analisar a eficiência da degradação da oxitetraciclina de soluções aquosas por meio de reações oxidativas promovidas pelo processo Fenton e avaliar a influência de todas as variáveis envolvidas no processo, iniciando por temperatura e concentração inicial do fármaco, caracterizando a reação do ponto de vista cinético.

Materiais e Métodos

Os equipamentos utilizados durante os ensaios foram: banho termostaticado, balança semi-analítica, espectrofotômetro, agitadores mecânicos, termopares, medidor de pH, béqueres, balões volumétricos, filtros e buretas. Um esquema simplificado é indicado na Figura 2. Inicialmente, preparou-se uma solução de 100 ppm de oxitetraciclina. Em uma balança semi-analítica, foram pesados 25 mg de oxitetraciclina e homogeneizados com 250mL de água destilada, em um balão volumétrico. Transferia-se 200 mL dessa solução para um béquer (A) coberto por papel alumínio, a fim de evitar a incidência de luz UV. O béquer era imerso em um banho termostaticado (B), onde se podia controlar a temperatura entre 0°C a 100°C. Era utilizado um termopar (D), a fim de verificar a real temperatura da solução ao longo da reação. A solução era homogeneizada por meio de um agitador mecânico (C). Uma vez atingido o valor desejado da temperatura, era adicionada a solução de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio. Esses volumes eram pré-estabelecidos. Assim que ambos os componentes eram adicionados, iniciava-se a cronometragem do tempo. Então, eram coletadas amostras em determinados intervalos de tempo. Com as amostras, era possível determinar quantitativamente a concentração do fármaco residual e de peróxido de hidrogênio no meio, por espectrofotometria e titulação, respectivamente.

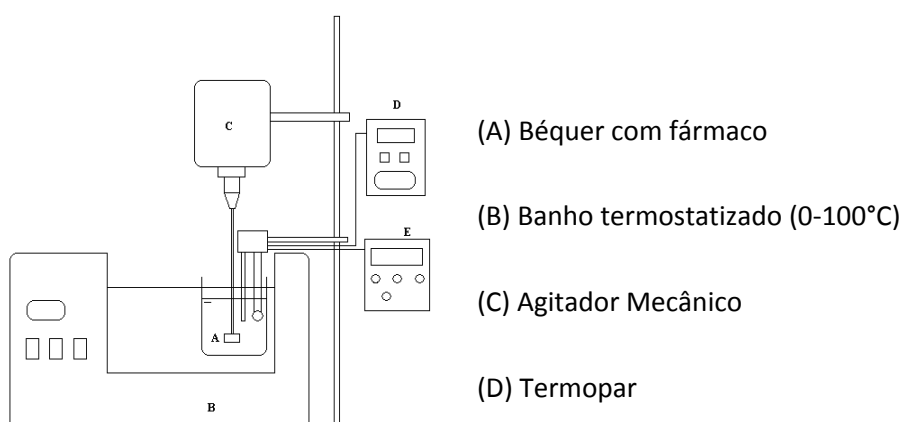


Figura 02 – Equipamento experimental para os ensaios de oxidação da oxitetraciclina por processo Fenton.

Para determinação da concentração residual de oxitetraciclina e do peróxido de hidrogênio eram necessárias as seguintes soluções: Solução inibidora de sistema Foto-Fenton (dissolve-se 16,6g de iodeto de potássio, 25,2g de sulfito de sódio e 4g de hidróxido de sódio, completando o volume de 1L com água destilada); Solução de ácido sulfúrico 1:5 (em um balão de 1L, adiciona-se 200ml de ácido sulfúrico concentrado e completa-se o volume com água destilada); Solução de molibdato de sódio $5 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$ (dissolve-se 1,21g de molibdato de sódio diidratado em balão volumétrico de 1L, completando o volume com água destilada); Solução de nitrato de sódio 1mol.L^{-1} (dissolve-se 85 g de nitrato de sódio em balão volumétrico de 1L e completa-se com água destilada); Solução tampão acetato $0,01 \text{mol.L}^{-1}$ pH 5,0 (dissolve-se 0,820g de acetato de sódio anidro, 0,57mL de ácido acético glacial em balão volumétrico de 1L, completando o volume com água destilada) (Morita e Assumpção, 1976). Para quantificar a oxitetraciclina residual (Stankov e Veselinovic, 1988), analisa-se, na verdade, o complexo formado entre a oxitetraciclina e o íon molibdato. Para isso, adicionava-se 2mL da solução inibidora de sistema Foto-Fenton a 5mL de amostra do meio, esta amostra era centrifugada para evitar interferência de íons ferro na leitura, 1mL do sobrenadante era colocado em um balão de 5mL. Eram adicionados 1mL de solução Na_2MoO_4 $5 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$, 0,5mL de NaNO_3 1mol.L^{-1} e 0,5mL de solução tampão acetato $0,01 \text{mol.L}^{-1}$ pH 5,0 e completa-se o volume com água destilada. Essa solução era lida no espectrofotômetro com comprimento de onda 390nm. O método espectrofotométrico baseia-se na lei de Beer-Lambert, onde a concentração é determinada por uma curva de calibração (Absorbância versus concentração de fármaco). Então era calculada a concentração de oxitetraciclina residual pela equação (7):

$$C_{Oxi} = K \cdot Abs \quad (7)$$

Onde: C_{Oxi} = Concentração de Oxitetraciclina residual (ppm)

Abs = Absorbância da amostra

K = Constante de proporcionalidade obtida por regressão linear.

Resultados

Os resultados de concentração residual de oxitetraciclina em função da temperatura e da concentração inicial do fármaco estão mostrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

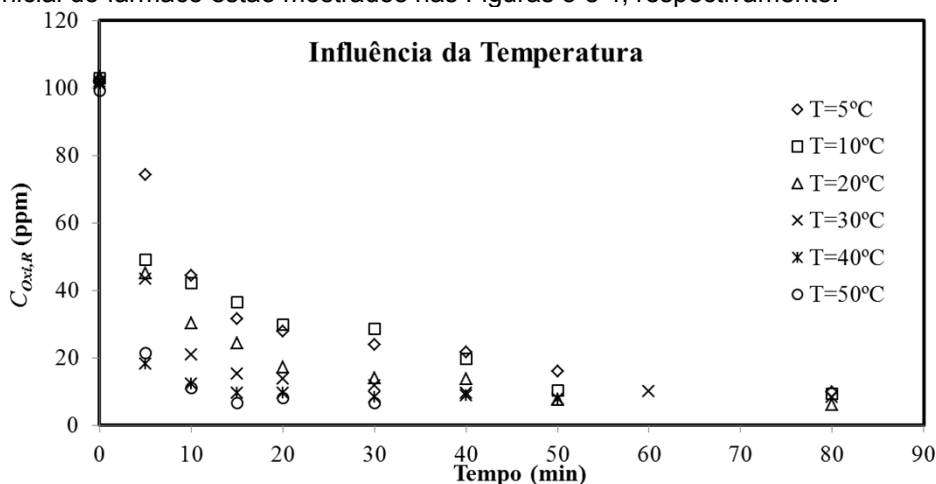


Figura 03 – Influência da temperatura na concentração residual de oxitetraciclina ($C_{Oxi,R}$) para concentração inicial de oxitetraciclina $C_0=100\text{ppm}$, $C_{Fe^{2+}} = 5 \text{ ppm}$ e $C_{H_2O_2} = 100 \text{ ppm}$.

A Figura 3 mostra que a temperatura influencia significativamente o processo Fenton na faixa de valores estudada. Observa-se um nítido aumento da velocidade inicial da reação com o aumento da temperatura. No intervalo de 0 a 10 min a velocidade da reação foi de 5,8, 6,1, 7,3, 8,1, 8,9 e 8,8 ppm/min para $T = 5, 10, 20, 30, 40$ e 50°C , respectivamente. No entanto a concentração residual final do fármaco não teve variação significativa, que variou de 6,0 a 9,8 ppm. A Figura 4 mostra que a velocidade inicial de degradação do fármaco cresce com a concentração inicial do fármaco para temperaturas de até 20°C . A concentração residual final normalizada do fármaco diminui com o aumento da temperatura. Também se pode observar que a concentração inicial do fármaco (C_0) influencia mais o processo a baixas temperaturas e não e

significativa para $T = 40^{\circ}\text{C}$. Estes resultados demonstram que a constante da taxa da reação é bastante sensível à temperatura na faixa de valores estudada.

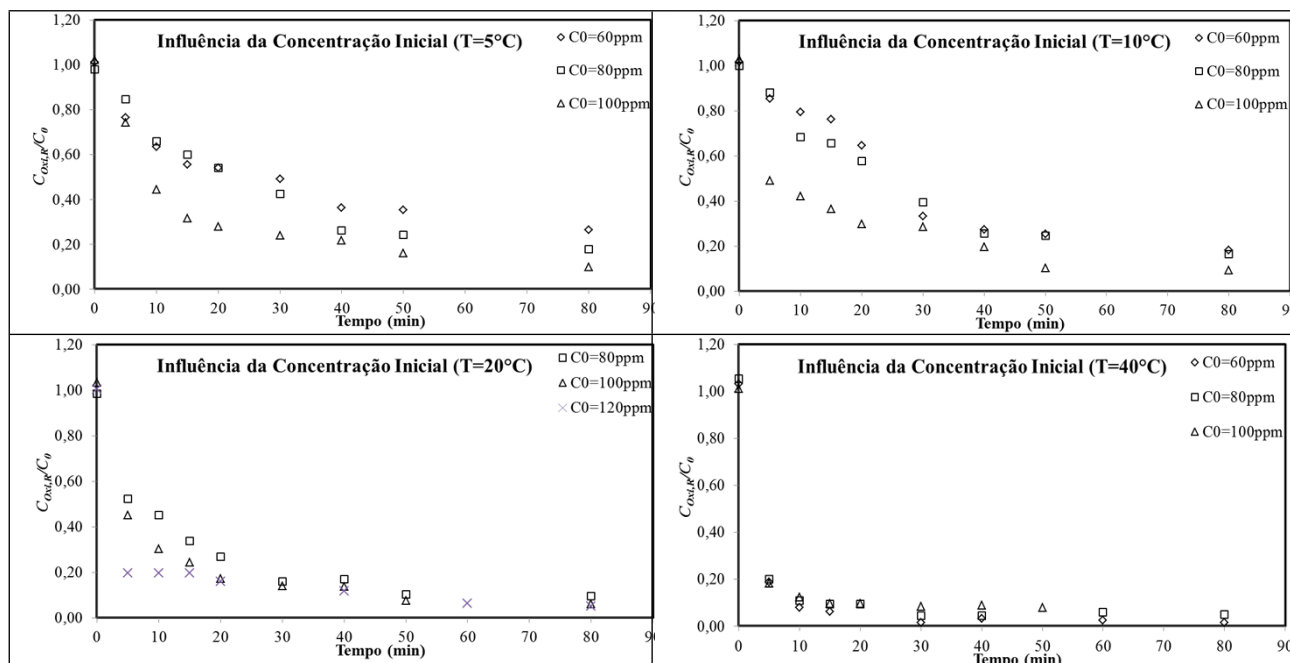


Figura 04 – Influência da concentração inicial de oxitetraciclina (C_0) e da temperatura na concentração residual normalizada de oxitetraciclina ($C_{Oxi,R}/C_0$) para $C_{Fe^{2+}} = 5$ ppm e $C_{H_2O_2} = 100$ ppm.

Conclusões

O estudo teve como objetivo avaliar a influência das variáveis do processo Fenton na concentração residual final de oxitetraciclina, a fim de estudar a eficiência do processo em diversas condições e avaliar a possibilidade de aplicação em larga escala do processo, os resultados mostram que a alteração de variáveis da reação apenas influencia em sua cinética, ou seja, a velocidade da reação é a alteração mais notável, enquanto a concentração final do fármaco se mantém e a eficiência do processo ainda é mantida por volta dos 90%. A análise mais interessante é a da variação de concentração inicial do fármaco, a eficiência também foi mantida neste estudo, mostrando assim que o processo oxidativo é muito favorável para degradação deste fármaco em amostras de efluentes possivelmente contaminadas com diferentes concentrações de oxitetraciclina.

Referências Bibliográficas

- BORGHI, A.A. Degradação de cloridrato de doxiciclina pelo processo Fenton. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, 169p., 2013.
- COELHO, A.; CASTRO, A.V.; DEZOTTI, M. SANT'ANNA JUNIOR.; G.L. Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos Fenton e Foto-Fenton combinados. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande-MS. 2005.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. Manual de soluções, reagentes e solventes. Ed. Edgard Blucher LTDA. 2ª edição, 1976. p.106.
- MOTA, A.L.N.; MURANAKA, C.T.; MORAES, J.E.F.; NASCIMENTO, C.A.O.; CHIAVONE-FILHO, O. Aplicação do processo Foto-Fenton na fotodegradação do fenol em meio aquoso utilizando lâmpadas de luz negra como fonte de radiação. XXI Congresso Interamericano de Ingeniería Química – Peru, 2005.
- STANKOV, M.J.; VESELINOVIC, D. Spectrophotometric methods for determination of doxycycline in pharmaceutical preparations. Pharmazie, v.43, Nº 1, 1988. p. 49-50.
- WATKINSON, A.J.; MURBYD, E.J.; KOLPING, D.W.; COSTANZO, S.D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. Sci. Tot. Environ., v.407 (8), 2009.p.2711–2723.