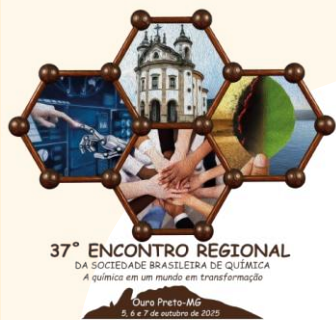




Degradação de fármacos em efluentes sanitários utilizando processos oxidativos avançados

Ana Vitória A. Oliveira (G)*, Gabriel F. Vieira (G), Gabrielly M. Santos (PG), Lucas G. Costa (PG), Alam G. Trovó (PQ)

Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de química, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 38400-902.

*e-mail: anavitoriaalmeida461@gmail.com

RESUMO

Este estudo avaliou a eficiência dos oxidantes H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, aplicados isoladamente, na degradação de colchicina, nitazoxanida e sulfametoxazol, em efluente sanitário terciário, utilizando o processo foto-Fenton mediado pelo complexo FeNTA sob radiação UVA ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$). Os experimentos demonstraram que H_2O_2 , na concentração de 12 mmol L^{-1} , promoveu degradação superior a 90% em 20 minutos, enquanto $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ precisou de 60 minutos para desempenho semelhante. A maior eficiência do H_2O_2 está associada à maior reatividade dos radicais $\text{HO}^\bullet$ frente aos $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Como trabalho futuro, propõe-se avaliar a combinação dos oxidantes sob condições otimizadas, visando explorar a ação sinérgica e a seletividade dos radicais gerados.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados, foto-Fenton, efluente sanitário, contaminantes de interesse emergente.

Introdução

Atualmente, observa-se um aumento significativo no consumo de fármacos pela população mundial (1). Esse aumento resulta na detecção desses compostos em corpos hídricos, uma vez que, após a ingestão, os medicamentos não são completamente metabolizados pelo organismo e são excretados, sendo lançados no ambiente aquático (2). Essa situação gera uma preocupação ambiental, pois as estações convencionais de tratamento de água e esgoto não foram projetadas para remover esses contaminantes emergentes de forma eficaz. Dessa forma, surge a necessidade de processos complementares ao tratamento convencional (3). Entre as tecnologias promissoras, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se destacado devido à capacidade de gerar espécies radicalares, que são eficientes na degradação de poluentes orgânicos (4). O processo foto-Fenton, em particular, é eficaz na oxidação de diversos compostos em meios aquosos e solos contaminados, sendo atraente para aplicações ambientais devido à sua simplicidade operacional e alta eficiência (5). Este estudo tem como objetivo avaliar a eficiência do uso isolado dos oxidantes peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), na degradação de uma mistura de colchicina (COL), nitazoxanida (NTZ) e sulfametoxazol (SMX), cada um na concentração de 325 nmol L^{-1} , em efluente sanitário terciário, a pH 5,0, utilizando o processo foto-Fenton mediado pelo complexo FeNTA (1:1) na presença de radiação UVA ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$).

Experimental

Fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram conduzidos em um reator de vidro âmbar, com profundidade de 5,5 cm, diâmetro de 15,5 cm e caminho óptico de 4,3 cm, sob agitação magnética constante. O efluente utilizado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto localizada em Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, após passar por tratamento preliminar (telas de barras e desarenadores), primário e secundário (reator UASB – manta de lodo anaeróbio ascendente), além de tratamento terciário (coagulação-floculação com cloreto férrico – FeCl_3 e flotação). Um volume de 500 mL desse efluente ($\text{pH} = 6,7 \pm 0,2$) foi fortificado com uma mistura dos compostos-alvo (COL, NTZ e SMX), ajustando-se a concentração final para 325 nM de cada fármaco. Em seguida, a solução foi acidificada com ácido sulfúrico (H_2SO_4) até pH 5. A irradiação foi realizada com duas lâmpadas UVA ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$), posicionadas a 1 cm acima da superfície do reator e separadas entre si por 3,5 cm, resultando em uma irradiância total de $20,7 \text{ W/m}^2$. A eficiência do processo foi avaliada utilizando diferentes concentrações dos oxidantes H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, aplicados isoladamente nas concentrações de 1, 4, 8 e 12 mM. Adicionalmente, foi empregado o complexo ferro(III)-NTA na razão molar 1:1, com concentração de ferro ajustada para 0,1 mM.

Monitoramento da concentração dos compostos-alvo

O decaimento da concentração dos contaminantes foi monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada a um

detector UV-Vis do tipo DAD, no comprimento de máxima absorção de cada composto: SMX = 261 nm, NTZ; = 346 nm e COL = 353 nm. A separação foi realizada em uma coluna C18 de fase reversa, utilizando como fase móvel uma mistura de solução aquosa de ácido ortofosfórico ajustada para pH 3,0 (fase A) e acetonitrila grau HPLC (fase B), operando sob um gradiente de eluição programado da seguinte forma: 0 min – 25% de B; 3,3 min – 40% de B; 3,5 min – 45% de B; 5,2 min – 80%; 6,1–12,0 min – 100% de B; e 12,5–15,0 min – 25% de B.

Resultados e Discussão

Os experimentos demonstraram que o uso de H_2O_2 na concentração de 12 mM apresentou a maior eficiência na degradação média dos fármacos avaliados (Figura 1a). Em apenas 20 minutos de irradiação, foi possível atingir o limite de quantificação (LQ) de 33 nM, o que corresponde a uma taxa de degradação superior a 90%. De forma semelhante, o $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, também na concentração de 12 mmol L^{-1} (Figura 1b), promoveu degradação acima de 90%; contudo, esse resultado foi alcançado apenas após 60 minutos de irradiação.

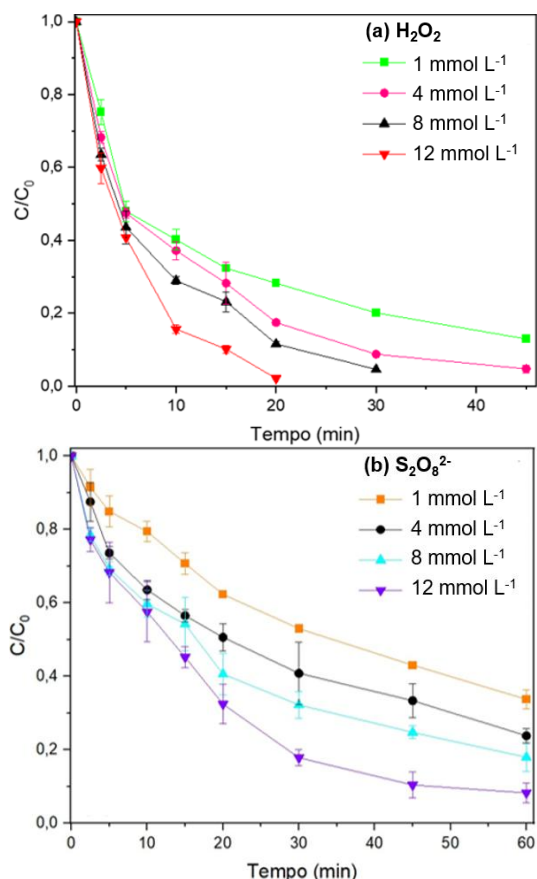


Figura 1. Influência da concentração de (a) H_2O_2 e (b) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ na degradação média da mistura dos compostos-alvo pelo processo foto-Fenton utilizando o complexo FeNTA em efluente sanitário terciário. **Condições iniciais:** [Contaminantes] = 325 nmol L^{-1} (para cada composto), $[\text{Fe}^{3+}]$ = 0,1 mmol L^{-1} , Fe:L = 1:1 e pH = 5.

Entre as concentrações testadas (1, 4, 8 e 12 mmol L^{-1}), 12 mmol L^{-1} foi a que proporcionou os melhores resultados para ambos os oxidantes, provavelmente devido à maior disponibilidade de radicais reativos gerados nessa condição, o que está de acordo com o maior consumo de oxidante observado para essa concentração. Assim, 12 mmol L^{-1} se destacou como a condição mais eficiente dentro do intervalo avaliado.

A maior eficiência observada com o uso de H_2O_2 , em comparação ao $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, está relacionada aos tipos de radicais gerados em cada sistema. O H_2O_2 , sob irradiação UVA, forma predominantemente radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que apresentam maior potencial padrão de redução ($E^0 = +2,80 \text{ V}$) do que os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) formados a partir do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E^0 = +2,60 \text{ V}$). Essa diferença confere aos radicais hidroxila maior poder oxidante frente aos compostos orgânicos, o que justifica o desempenho superior observado com o uso de H_2O_2 .

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que o H_2O_2 , na concentração de 12 mmol L^{-1} , apresentou maior eficiência na degradação dos fármacos estudados, alcançando mais de 90% de remoção em menor tempo de irradiação quando comparado ao $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Essa diferença está relacionada à maior reatividade dos radicais $\text{HO}^\bullet$ frente aos $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Como perspectiva futura, pretende-se investigar a combinação dos dois oxidantes sob as melhores condições identificadas, com o objetivo de explorar a ação sinérgica e a seletividade dos diferentes radicais gerados.

Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES, CNPq e RELAM.

Referências

1. A. Nandi; S. Pecetta; D. E. Bloom, *EClinicalMedicine* **2024**, 13, 100281.
2. C. A. Morales-Paredes; J. M. Rodríguez-Díaz; N. Boluda-Botella, *Sci. Total Environ.* **2022**, 814, 152691.
3. B. R. Gonçalves; A. Della-Flora; C. Sirtori et al., *Sci. Total Environ.* **2023**, 859, 160120.
4. B. A. Araújo; J. E. S. de Souza; K. K. F. Sarmiento et al., *Res. Soc. Dev.* **2021**, 10, 1–19.
5. I. A. Ricardo; E. O. Marson; C. E. Paniagua et al., *Chem. Eng. J.* **2024**, 487, 150505.