

II-112 - AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO DO PARACETAMOL EM MEIO AQUOSO PELO PROCESSO H_2O_2/UV

Felipe Rosa do Nascimento

Graduando do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Bárbara Karoline Soares Fernandes Dantas

Graduanda do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Alagoas.

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor Associado do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora Associada do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Endereço⁽¹⁾: Campus A. C. Simões, Av. Lourival de Melo Mota S/N - Tabuleiro do Martins - Maceió - AL - CEP: 57072-900 - Tel: (82) 3214 - 1661 - e-mail: swn@ctec.ufal.br.

RESUMO

A mineralização do paracetamol foi investigada em reator em batelada, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (HPL-N/Philips) sem o seu invólucro, e operado a temperatura controlada e igual a 25 °C. A avaliação experimental da degradação/mineralização do fármaco foi feita mediante a obtenção do decaimento da concentração inicial deste ao longo do tempo, medida através da determinação do carbono orgânico total (COT). As variáveis do processo objeto de estudo foram o pH inicial do meio e as concentrações do peróxido de hidrogênio e do fármaco. Dentre os resultados obtidos, observou-se que o pH ácido foi o que mais favoreceu a mineralização do paracetamol, sendo a influência da concentração do peróxido, nas condições estudadas irrelevante. A máxima mineralização obtida foi de aproximadamente 57%, demonstrando ser o processo H_2O_2/UV um possível método de eliminação deste fármaco em matrizes aquosas, entretanto faz-se necessário ampliar a faixa de estudo para identificar os níveis das variáveis que garantam uma completa mineralização do fármaco.

PALAVRAS-CHAVE: H_2O_2/UV , fármaco, paracetamol.

INTRODUÇÃO

Os fármacos são compostos importantes e imprescindíveis na vida moderna. Nas últimas décadas, vários estudos têm demonstrado que os mesmos estão sendo encontrados nas águas residuárias, nos ambientes aquáticos naturais e até mesmo nas águas servidas pelas companhias responsáveis pelo abastecimento de água (Aherne e Briggs, 1989; Heberer, 2002; Mompelat *et al.*, 2009; Huerta-Fontela *et al.*, 2011; Jongh *et al.*, 2012). O principal motivo apontado para a presença cada vez mais comum destes contaminantes no meio aquático se deve, principalmente, ao fato do tratamento convencional, em geral, aplicado nas estações de tratamento de efluentes e de água não conseguir abater de forma eficiente todas as classes desses contaminantes.

Embora estes produtos sejam detectados no ambiente em baixas concentrações, o fato dos mesmos serem biologicamente ativos e poder desencadear efeitos dinâmicos em organismos aquáticos são fatores preocupantes, do ponto de vista da saúde ambiental, haja vista que a presença destes compostos nos meios aquáticos pode comprometer a qualidade dos mesmos, a biodiversidade, além de alterar o equilíbrio destes ecossistemas.

A principal rota de aporte deste tipo de contaminante em águas superficiais é o lançamento de esgoto *in natura*, visto que em muitas localidades há um grande *déficit* de infraestrutura em saneamento. Outra rota importante é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos domésticos, uma vez que os fármacos são resistentes aos processos de tratamento comumente utilizados nestas estações (Melo *et al.*, 2009). Uma vez que a principal fonte da água utilizada para fins de abastecimento público são os corpos d'água superficiais, a presença de fármacos na água afluente das estações de tratamento de água é cada vez mais

frequente. Assim, faz-se necessário um tratamento eficiente que remova esses contaminantes, para que haja a garantia da qualidade da água de abastecimento.

Os analgésicos e antipiréticos são fármacos adquiridos muito facilmente sem prescrição médica, sendo os mais conhecidos o acetaminofeno (paracetamol), o ácido acetilsalicílico (aspirina) e a dipirona sódica. O paracetamol, droga de ação analgésica e antipirética, é considerado seguro em doses terapêuticas, sendo utilizada em todo o mundo para alívio de febre e dores. Zhang *et al.* (2012) comentam que vários estudos têm observado que o acetaminofeno é, dentre os fármacos, o mais frequentemente detectado em ambientes aquáticos, chegando em alguns casos a valores da ordem de dezenas de $\mu\text{g/L}$.

Vários estudos são realizados para avaliar a remoção dos fármacos em meio aquoso por diferentes processos de tratamentos. Os processos oxidativos avançados (POA) apresentam significativas taxas de degradação/mineralização/remoção. Os POA são caracterizados pela formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais exibem alta reatividade e eficiência na oxidação de uma grande variedade de poluentes orgânicos, inclusive os fármacos (Xekoukoulotakis *et al.*, 2011).

Entre os diferentes POA, a oxidação química usando radiação ultravioleta na presença de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) é uma técnica de tratamento promissora e vem sendo bastante estudada no tratamento de efluentes em geral, incluindo os efluentes contaminados por compostos farmacêuticos, conforme exemplificado nos recentes trabalhos de Yuan *et al.* (2009), Rosario-Ortiz *et al.* (2010), Baeza e Knappe (2011) e Lekkerkerker-Teunissen *et al.* (2012).

Neste estudo, o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi aplicado na remoção do fármaco paracetamol em matriz aquosa. O objetivo principal desse estudo foi identificar a influência de algumas variáveis do processo, tais como concentração do fármaco, concentração do oxidante e pH inicial do meio de modo a se identificar quais as respectivas condições do processo que maximizam a eficiência de mineralização do referido fármaco.

MATERIAIS E MÉTODOS

Fármaco/meio aquoso:

O meio aquoso contendo o fármaco foi produzido no próprio laboratório a partir da dissolução do paracetamol em água servida pela Companhia de Saneamento de Alagoas (CASAL), na concentração desejada. Quando necessário, o pH desse meio aquoso era ajustado utilizando-se soluções concentradas de NaOH ou H_2SO_4 .

Testes de degradação/mineralização:

O desenho esquemático do sistema experimental usado está apresentado na Figura 1. Todos os ensaios foram realizados em batelada e o sistema reacional mantido em constante agitação magnética e temperatura controlada e igual a 25°C . No processo fotoassistido ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (250 W, HPN-L Philips), sem o seu bulbo exterior foi utilizada como fonte de radiação UV.

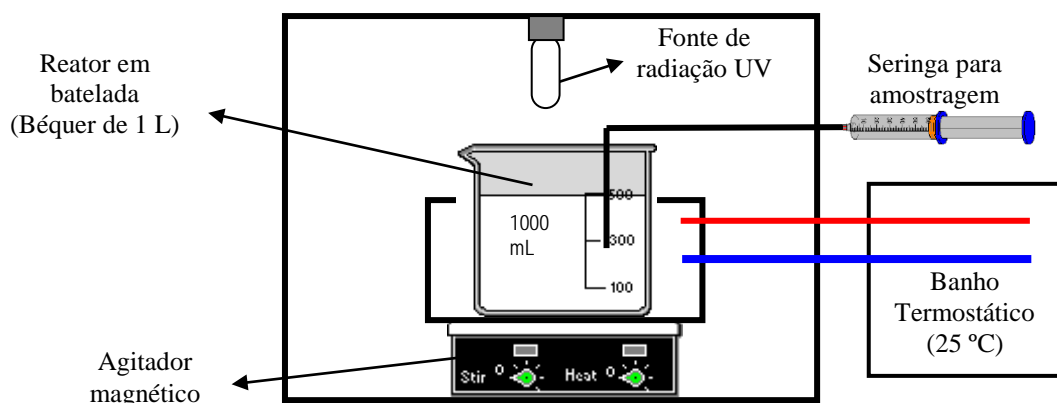


Figura 1: Desenho esquemático da unidade experimental

Nos ensaios de degradação fotoquímica realizados em fase homogênea (UV/H₂O₂) a concentração do peróxido de hidrogênio P.A. (35%), o pH inicial do meio e a concentração do fármaco foram variadas, segundo um planejamento experimental do tipo composto central. Nestes ensaios, o acompanhamento da cinética de mineralização/degradação do fármaco foi feito coletando-se amostras do meio reacional, em tempos pré-estabelecidos ao longo de 4 h, para posterior determinação do carbono orgânico total (COT) remanescente nas mesmas. O COT foi determinado utilizando-se um analisador de carbono total, Modelo TOC – V_{CSN} da Shimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de dar início à remoção do paracetamol pelo processo H₂O₂/UV, inicialmente foram realizados testes objetivando avaliar se o uso isolado do oxidante e da irradiação UV eram capazes de provocar a mineralização do referido fármaco. Os resultados destes testes demonstraram que tanto o H₂O₂ quanto a irradiação UV, aplicados de forma isolada, não são capazes de provocar mineralização do paracetamol, e desta forma a combinação H₂O₂/UV passou a ser avaliada. Nestes testes a concentração do oxidante, o pH inicial do meio e a concentração do fármaco foram variados.

Para avaliar a influência das variáveis mencionadas na degradação/mineralização do paracetamol uma série de experimentos foi montada, seguindo um planejamento experimental do tipo composto central, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental e resultados experimentais da mineralização do paracetamol pelo processo H₂O₂/UV.

Teste	pH _{inicial}	CH ₂ O ₂ (mM)	C _{paracetamol} (mg/L)	Mineralização (%)
1	5	40	35	57,5
2	5	40	60	39,8
3	5	60	35	57,2
4	5	60	60	41,1
5	9	40	35	48,8
6	9	40	60	36,9
7	9	60	35	46,0
8	9	60	60	42,2
9	3,64	50	50	49,6
10	10,36	50	50	32,7
11	7	33,2	50	45,0
12	7	66,8	50	51,8
13	7	50	33,2	55,6
14	7	50	66,8	39,5
15	7	50	50	50,4
16	7	50	50	53,5
17	7	50	50	54,6

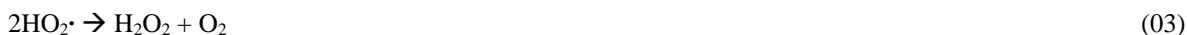
Os resultados destes ensaios, em termos de mineralização do fármaco ao final de quatro horas de irradiação, estão apresentados na última coluna da Tabela 1. Dentre todos os testes, aqueles que resultaram na maior mineralização do paracetamol foram os testes 1 e 3, cujo valor obtido foi de aproximadamente 57% ao final de quatro horas de reação.

A partir de uma análise estatística dos dados, observou-se que apenas as variáveis pH do meio e concentração do fármaco apresentaram influência sobre o processo, para as condições estudadas.

A baixa mineralização obtida nesses testes (< 58%) após 4 horas de reação pode estar relacionada, entre outros fatores, segundo Melo *et al.* (2009), ao fato deste fármaco apresentar alta absorvância ($\lambda_{\text{máx}} = 243 \text{ nm}$) nas proximidades do comprimento de máxima absorvância do H_2O_2 ($\lambda_{\text{máx}} = 220 \text{ nm}$).

Observando-se os resultados da Tabela 1, vê-se que de um modo geral o pH básico foi o menos favorável à mineralização do paracetamol. Segundo Kalra *et al.* (2011), a menor eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH alcalino pode ser atribuído ao fato de uma parte do H_2O_2 ser utilizado na oxidação de bases, gerando oxigênio molecular e água em vez de produzir radicais hidroxila.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados da cinética de mineralização do paracetamol pelo processo oxidativo avançado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, para todas as condições testadas. Observando as curvas dessas figuras é possível constatar que o processo de mineralização do referido fármaco é lento, não atingindo o equilíbrio ao final de 4 h de reação, além de apresentar um retardo, especialmente em pH básico (Testes 5, 6, 7, 8 e 10). Esta inibição inicial pode ser explicada pelo fato do H_2O_2 estar em excesso no meio reacional, pois segundo Domenèch *et al.* (2006), com o peróxido de hidrogênio em excesso e altas concentrações de $\text{HO}\cdot$, reações competitivas ocorrem produzindo um efeito inibitório sobre a degradação. O radical $\text{HO}\cdot$ é suscetível de recombinar ou reagir de acordo com as seguintes reações (Equações 1 a 4):



As reações acima consomem $\text{HO}\cdot$ e diminuem a probabilidade de oxidação. Logo, deve-se determinar em cada caso a quantidade ideal de H_2O_2 para evitar um excesso que possa retardar a degradação do fármaco.

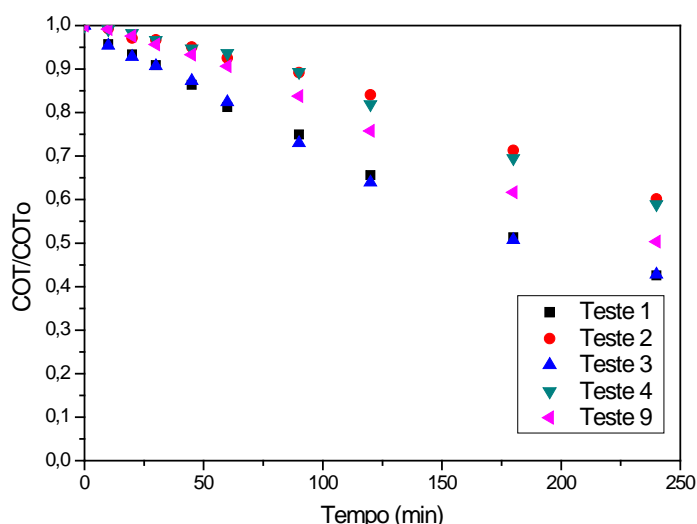


Figura 2: Cinética de mineralização do paracetamol pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH ácido e $T = 25^\circ\text{C}$

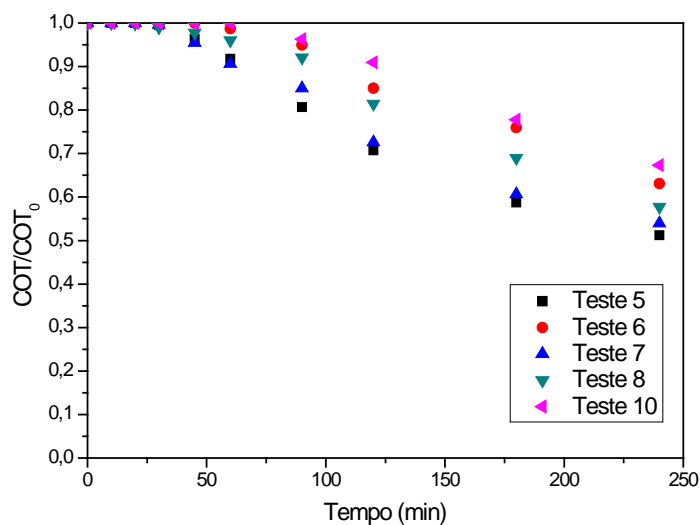


Figura 3: Cinética de mineralização do paracetamol pelo processo H_2O_2/UV em pH básico e $T = 25\text{ }^{\circ}C$

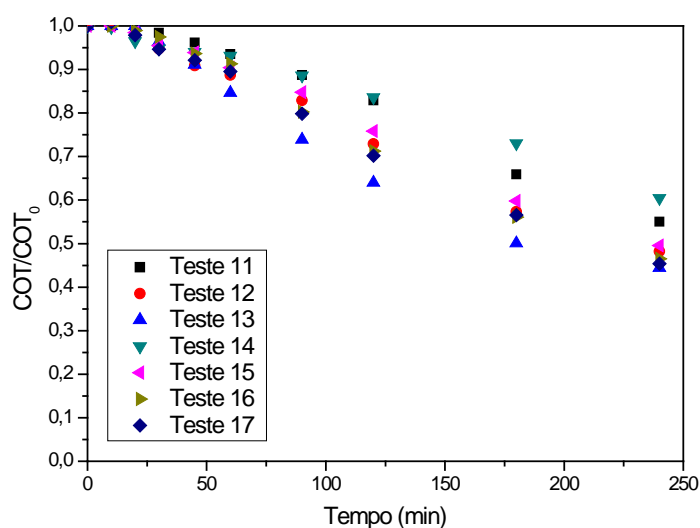


Figura 4: Cinética de mineralização do paracetamol pelo processo H_2O_2/UV em pH neutro e $T = 25\text{ }^{\circ}C$

Diante destes resultados, podemos observar que a mineralização do paracetamol pelo processo oxidativo avançado UV/H_2O_2 é possível, entretanto faz-se necessário ampliar a faixa de valores das variáveis estudadas de modo a se identificar as condições ótimas de pH e da relação dose de peróxido/paracetamol que possam maximizar essa mineralização.

CONCLUSÕES

Com base nos experimentos realizados, podemos concluir que:

A máxima mineralização obtida para o fármaco em estudo, pelo processo H_2O_2/UV , foi de aproximadamente 57%, demonstrando ser o processo um possível método de eliminação deste fármaco em meio aquoso;

Verificou-se que na faixa investigada, de um modo geral, a mineralização foi mais eficiente em pH na faixa de 4,0 a 7,0, ou seja, em pH ácido, concordando com a literatura;

A concentração de peróxido de hidrogênio não apresentou influência na mineralização do paracetamol, haja vista que neste caso foi usada em excesso, considerando a estequiometria do processo;

De acordo com os resultados apresentados, a otimização do processo de tratamento é indispensável, sendo necessário ampliar a faixa de estudo para identificar os níveis das variáveis que garantam uma completa mineralização do fármaco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHERNE, G.W.; BRIGGS, R. The relevance of the presence of certain synthetic steroids in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, v.41, 1989, p.735-736.
2. BAEZA, C.; KNAPPE, D.R.U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV Photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Water Research*, v.45, 2011, p.4531-4543.
3. DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: CYTED, 2006.
4. HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, v.266, n.3-4, 2002, p.175-189.
5. HUERTA-FONTELA, M.; GALCERAN, M.T.; VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Research*, v.45, 2011, p.1432-1442.
6. JONGH, C.M.; KOOIJ, P.J.F.; VOOGT, P.; LAAK, T.L. Screening and human health risk assessment of pharmaceuticals and their transformation products in Dutch surface waters and drinking water. *Science of the Total Environment*, v.427-428, 2012, p.70-77.
7. KALRA, S.S.; MOHAN, S.; SINHA, A.; GURDEEP, S. Advanced oxidation process for treatment of textile and dye wastewater: a review. *2nd International Conference on Environmental Science and Development*, IPCBEE, v.4, 2011, p.271-275.
8. LEKKERKERKER-TEUNISSEN, K.; BENOTTI, M.J.; SNYDER, S.A.; VAN DIJK, H.C. Transformation of atrazine, carbamazepine, diclofenac and sulfamethoxazole by low and medium pressure UV and UV/H₂O₂ treatment. *Separation and Purification Technology*, v.96, 2012, p.33-43.
9. MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v.32, n.1, 2009, p.188-197.
10. MOMPÉLAT, S.; BOT, B.L.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, v.35, 2009, p.803-814.
11. ROSARIO-ORTIZ, F.L.; WERT, E.C.; SNYDER, S.A. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, v.44, 2010, p.1440-1448.
12. XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; DROSOU, C.; BREBOU, C.; CHATZISYMEON, E.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Kinetics of UVA/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, v.161, 2011, p.163-168.
13. YUAN, F.; HU, C.; HU, X.; QU, J.; YANG, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Research*, v.43, 2009, p.1766-1774.
14. ZHANG, H.; CAO, B.; LIU, W.; LIN, K.; FENG, J. Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: efficacy, influencing factors, and reaction mechanism. *Journal of Environmental Science*, v.24, n.2, 2012, p.314-319.