

## I-027 - DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTE EMERGENTE (ÁCIDO ACETILSALICÍLICO) UTILIZANDO PROCESSO FOTO-FENTON

**Daniella Carla Napoleão<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, DEQ-UFPE

**Rogério Ferreira da Silva**

Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Química, DQF-UFPE

**Paula Tereza de Souza e Silva**

Doutora em Química pela UFPE, Pesquisadora da Embrapa Semiárido

**Mohand Benachour**

Pós-Doutor pela Université Henry Poincaré, Professor Associado 2 do Departamento de Engenharia Química da UFPE

**Valdinete Lins da Silva**

Doutora em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas, Professora Titular do Departamento de Engenharia Química da UFPE

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego s/n, Cidade Universitária, Recife, Pernambuco, Brasil, CEP: 50670-420. e-mail: danicarlan@gmail.com

### RESUMO

Alguns micropoluentes conhecidos como contaminantes emergentes vem despertando o interesse da comunidade científica mundial. Isso se deve ao fato de que essas substâncias são capazes de provocar danos a saúde de animais e seres humanos. Dentre os diversos grupos que compõem essa classe de contaminantes estão os fármacos, os quais são encontrados em matrizes ambientais, como estações de tratamento de efluentes e rios. A utilização de processos oxidativos avançados (POA) é uma das tecnologias capaz de remover estes micropoluentes dos meios contaminados. O presente trabalho tem como objetivo avaliar, quantificar e tratar soluções aquosas do contaminante emergente (CE): Ácido Acetilsalicílico. Foi utilizado um Planejamento Fatorial  $2^3$  com ponto central para determinar a melhor condição de operacionalização. Soluções aquosas foram preparadas com o princípio ativo do fármaco em estudo, quantificadas antes e após a aplicação do POA, através de análise por LC/MS IT-TOF. Para que fossem obtidos resultados consistentes, a metodologia utilizada foi previamente validada utilizando normas exigidas pelos órgãos competentes (ANVISA E INMETRO). O processo de degradação estudado obteve 100% de degradação do fármaco estudado, sendo possível determinar o ponto ótimo de degradação do fármaco (pH entre 3 e 4, adição de 4 $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sem adição de ferro).

**PALAVRAS-CHAVE:** Ácido Acetilsalicílico, Contaminante Emergente, Degradação, Foto-Fenton.

### INTRODUÇÃO

A partir da década de 90 cientistas de todo mundo começaram a estudar os fármacos como poluentes em matrizes ambientais. A indústria farmacêutica aparece como uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, tendo em vista o largo consumo de água para limpeza e manutenção de seus equipamentos. A detecção desses compostos em águas provenientes de estações de tratamento de efluentes urbanos e industriais vem aumentando gradativamente.

Fármacos fazem parte de um grupo de substâncias denominadas Contaminantes Emergentes (CE). São micropoluentes capazes de afetar à saúde de seres humanos provocando desde a redução na contagem de espermatozoides nos homens a aumento no risco de câncer de mama nas mulheres. Muitos desses compostos são capazes de provocar alterações no sistema endócrino de animais e seres humanos, sendo este o motivo de inicialmente essas substâncias serem denominadas como interferentes endócrinos ou desreguladores endócrinos.

Com base nos efeitos causados à saúde de animais e humanos é importante estudar a presença desses contaminantes emergentes em matrizes ambientais, verificando sua persistência após estações de tratamento de

efluentes. Sendo assim, é importante empregar técnicas capazes de identificar e quantificar estes compostos, bem como buscar e utilizar processos capazes de degradar esse tipo de poluente.

A Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massa (LC/MS) surge como uma técnica capaz de identificar e quantificar substâncias, pois possui sensibilidade e seletividade capazes de determinar a sua presença em nível de traços presentes, por exemplo, em alimentos e amostras ambientais. É importante que a metodologia utilizada garanta a confiabilidade dos resultados e para tal é importante empregar a validação de métodos conforme exigido pelos órgãos credenciadores (ANVISA e INMETRO, no Brasil).

Uma vez que se possui um método confiável para detectar e quantificar a substância em estudo, pode-se estudar a degradação da mesma e avaliar a capacidade de remoção de determinado composto frente aos processos utilizados. Para os contaminantes emergentes tratamentos a utilização de nanofiltração e osmose reversa vêm sendo empregados. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam-se como uma tecnologia promissora capaz de remover micropoluentes no tratamento de água potável ou de outros sistemas aquosos.

Dentre os POA, merece destaque o processo Foto-Fenton, que apresenta como principal vantagem uma maior sensibilidade à luz num comprimento de onda de até 600 nm. Esse processo consegue ainda promover redução de custos, quando se substitui a luz artificial pela luz solar, energia de baixo custo dependendo da localização, como ocorre no nordeste brasileiro. Como desvantagens o sistema necessita operar em condições ácidas ( $\text{pH} < 3$ ), para que seja evitada a precipitação de óxidos férricos hidratados.

Diversos fatores influenciam no que diz respeito à eficiência da reação Fenton. Dentre os principais fatores podem ser citados: pH, temperatura, concentração de ferro (tipo de ferro), concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tempo de reação, efeito dos radicais hidroxilas. Para que se possa verificar a melhor condição para o processo em estudo é importante empregar o planejamento fatorial, que consegue estudar todas as possíveis combinações dos fatores estudados, ou seja, todos os fatores que contribuem diretamente para o processo Fenton.

O presente trabalho teve por objetivo avaliar e propor tratamento do Contaminante Emergente (Ácido Acetilsalicílico) em água empregando respectivamente análise por LC-MS/IT-TOF e degradação através do Processo Foto-Fenton.

## METODOLOGIA

**Preparação da amostra:** Foi preparada uma solução aquosa a partir de uma água de abastecimento contaminada com 1 mg/L de Ácido Acetilsalicílico.

**Extração e concentração do Ácido Acetilsalicílico (AAS):** Cerca de 50 mL de Ácido Acetilsalicílico em água de abastecimento foi extraído pela técnica de Extração líquido-líquido (ELL), os quais foram transferidos para um funil de separação de 250 mL, adicionou-se 10 mL de diclorometano p.a (Merck) e foi realizada agitação por cerca de 2 min. Esta última fase foi repetida por mais duas vezes; o extrato obtido foi concentrado e rota-evaporado a  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . O extrato concentrado foi transferido para um balão de 5 mL e o volume foi aferido com metanol p.a.(Merck).

**Degradação do fármaco frente ao processo Foto-Fenton:** Realizou-se um planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central (em triplicata) para avaliar a degradação da água contaminada. As variáveis escolhidas para verificar a influência na degradação do contaminante foram: pH, concentração de Ferro e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cerca de 50 mL do fármaco estudado foi degradado utilizando um reator de bancada de luz UV-C (Philips 30 W) por um período de 2 horas, utilizando béquer com capacidade para 100 mL.

**Análise por LC/MS – IT – TOF:** Esta etapa teve por objetivo identificar a presença na água contaminada antes e após a degradação, com base na curva analítica numa faixa linear de concentração de 0,01 a 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Foi utilizada coluna ODS 50 x 2 mm e 3  $\mu\text{m}$ . A fase móvel empregada foi metanol, com utilização de acetato de amônio como padrão interno.

**Planejamento Fatorial:** O planejamento fatorial foi montado utilizando três fatores, cada um analisado em dois níveis, mais análise de ponto central em triplicata, totalizando 11 experimentos. Foram escolhidos como variáveis: pH; Adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Adição de  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . A descrição do planejamento fatorial completo (com detalhamento dos níveis dos fatores estudados) encontra-se apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1: Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> + Ponto Central (análise em triplicata)**

Ensaio	pH	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (µL)	Adição de FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (mg)
1	- (3-4)	- (2)	- (sem adição)
2	+ (6-7)	- (2)	- (sem adição)
3	- (3-4)	+ (4)	- (sem adição)
4	+ (6-7)	+ (4)	- (sem adição)
5	- (3-4)	- (2)	+ (21,6)
6	+ (6-7)	- (2)	+ (21,6)
7	- (3-4)	+ (4)	+ (21,6)
8	+ (6-7)	+ (4)	+ (21,6)
9	0 (4-5)	0 (3)	0 (10,8)
10	0 (4-5)	0 (3)	0 (10,8)
11	0 (4-5)	0 (3)	0 (10,8)

## RESULTADOS OBTIDOS

A degradação do AAS através do processo Foto-Fenton foi avaliada após Extração Líquido-Líquido com diclorometano e concentração em rotaevaporador para 1 mg.L<sup>-1</sup> conforme descrito na metodologia. As amostras concentradas foram submetidas à análise através do LC/MS – IT-TOF. O percentual de degradação obtido para os diversos ensaios realizados estão dispostos na Tabela 2.

**Tabela 2: Resultados dos ensaios realizados para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> visando à degradação do AAS**

Ensaio	% de Degradação do Ácido Acetilsalicílico
1	100,0
2	93,8
3	100,0
4	94,3
5	100,0
6	90,5
7	92,5
8	89,6
9	87,6
10	88,7
11	87,8

Com base na Tabela 2 foi possível realizar os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles, utilizando para isso o programa *Statistica* 6.0. Os resultados obtidos conseguiram identificar quais dos efeitos foram estatisticamente significativos para 95% de confiança nos níveis estudados, conforme mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3: Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para o AAS, com os seus respectivos erros padrão, expressos em %.**

Efeitos	Resultados
Média:	111,05 ± 0,34
Efeitos Principais:	
1-pH	<b>31,69 ± 0,34</b>
2- H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,21 ± 0,34
3- Fe	5,57 ± 0,34
Interação de dois fatores:	
1*2	0,48 ± 0,34
1*3	<b>12,31 ± 0,34</b>
2*3	<b>43,87 ± 0,34</b>
Interação de três fatores:	
1*2*3	<b>30,85 ± 0,34</b>

Uma melhor visualização dos resultados expostos na Tabela 3 pode ser observada através da análise da Carta Pareto (Figura 1).

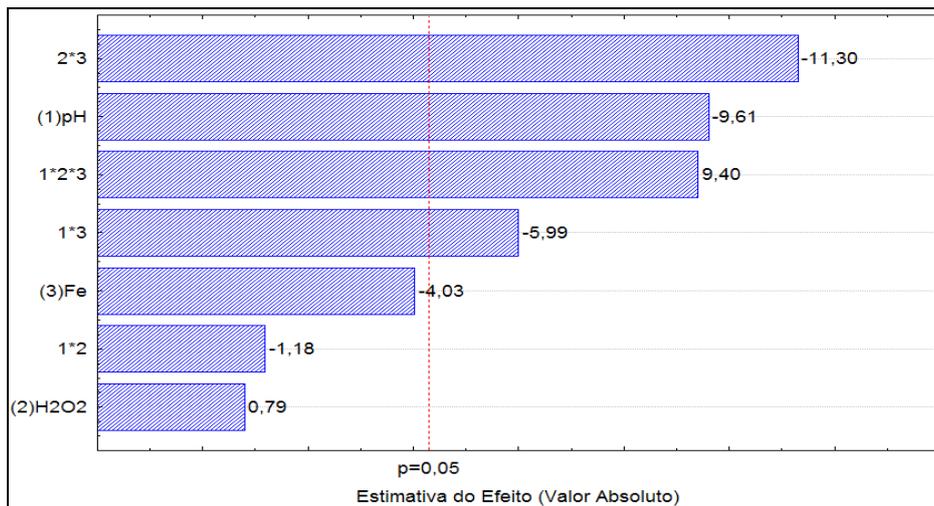


Figura 1: Carta de Pareto referente à degradação do Ácido Acetilsalicílico, com erro puro igual a 0,34.

A Carta de Pareto representada pela Figura 1 indica que o efeito principal pH foi estatisticamente significativo para 95% de confiança. Como o efeito apresentou valor negativo (-9,61), tem-se a indicação que do nível menor para o nível maior ocorre uma redução da degradação do fármaco. Observa-se ainda efeito de interação de dois fatores para: peróxido de hidrogênio-ferro e pH-ferro; e efeito de interação de três fatores. A análise do efeito de interação de dois fatores pode ser melhor compreendida através da análise das Figura 2.

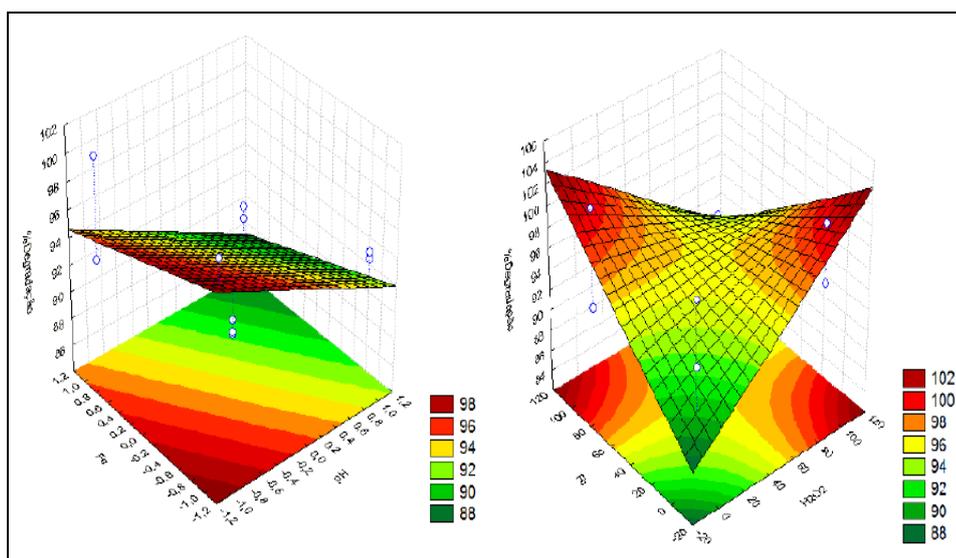


Figura 2: Análises dos Efeitos de Interação pH-Ferro (à esquerda) e pH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (à direita).

A análise da Figura 2 mostra que o percentual de degradação do Ácido Acetilsalicílico aumenta quando se combina o menor nível de pH com o menor nível de Ferro. Com relação à interação de pH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> observa-se uma relação inversamente proporcional entre esses fatores, ou seja, quanto maior a adição de ferro menor a adição de peróxido e quanto maior a adição de peróxido menor a adição de ferro.

Sendo assim a análise dos ensaios realizados levando-se em consideração as condições destacadas no parágrafo anterior indica que o melhor ensaio foi o de número 3, o qual foi realizado nas seguintes condições: pH (3-4), adição de 4 µL de peróxido de hidrogênio e sem adição de sulfato ferroso heptahidratado. Vale ressaltar que este ensaio obteve 100% de degradação do fármaco.

## CONCLUSÕES

O processo oxidativo avançado utilizando reator de bancada com lâmpada UV-C foi eficiente para a degradação do Ácido Acetilsalicílico em todos os níveis de fatores estudados, obtendo 100% de degradação desse composto. A análise do planejamento fatorial  $2^3$  demonstrou que o efeito principal pH e os efeitos de interação de dois fatores (pH-ferro e pH-  $H_2O_2$ ) foram estatisticamente significativos para 95% de confiança. A condição ótima encontrada para a degradação do composto estudado foi: controle de pH entre 3 e 4; adição de 4 $\mu$ L de  $H_2O_2$  e sem adição de sulfato ferroso heptahidratado, com obtenção de 100% de degradação do AAS.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, à FACEPE, Projeto CNPQ/INCTAA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos, 3ª Ed, Campinas, SP, Editora da UNICAMP, 2007.
2. BUSETTI, F. LINGE, K. L. HEITZ, A. Analysis of pharmaceuticals in indirect potable reuse systems using solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 5807-5818, 2009.
3. GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.; Interferentes endócrinos no ambiente, *Química Nova*, v. 30, n. 3, São Paulo, 2007.
4. NOGUEIRA, R. F. P. Technologies for the abatement of emerging contaminants in water, 1º Workshop sobre Contaminantes Emergentes em Águas para Consumo Humano, Campinas, SP, 2009.
5. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
6. ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. Avaliação e degradação do diclofenaco sódico utilizando  $H_2O_2$ /Fenton em reator eletroquímico, *Química Nova*, v. 32, n. 2, 2009.
7. ZAFRA-GÓMEZ, A., BALLESTEROS, O. NAVALÓN, A., VÍLCHEZ, J. L.; Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography-mass spectrometry, *Microchemical Journal*, v. 88, p. 87-94, 2008.