



Eficiência de Mineralização do β -bloqueador Atenolol em soluções aquosas por O_3 e O_3 /UV

Fernanda Siqueira Souza¹, Cassandra Bonfante de Carvalho¹, Liliana Amaral Féris¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul (fesouza@enq.ufrgs.br)

Resumo

Os contaminantes emergentes – fármacos, agrotóxicos, hormônios, interferentes endócrinos, entre outros – são detectados em diversas matrizes ambientais e a eliminação destes é de extrema importância para minimização de impactos ambientais e à saúde humana. Entretanto, a remoção destes compostos não é eficiente quando realizada por tratamentos convencionais, uma vez que são compostos refratários e de difícil degradação. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência de mineralização de soluções aquosas contendo atenolol, um composto farmacêutico pertencente a classe dos β -bloqueadores, por O_3 e O_3 /UV. Avaliou-se a influência do pH, do tempo de reação e de luz ultravioleta (potência de 96W). Os experimentos em meio alcalino apresentaram os melhores resultados devido à maior geração de radicais hidroxila. O melhor sistema avaliado foi o O_3 combinado com radiação UV em meio alcalino, alcançando 44,0% de eficiência de mineralização. Entretanto, observa-se, pelo monitoramento do carbono orgânico total, que ocorre a formação de intermediários durante o tempo de reação.

Palavras-chave: Atenolol. Mineralização. Processo oxidativo avançado. Ozônio.

Área Temática: Águas Residuárias

Mineralization efficiency of β -blocker Atenolol in aqueous solution by O_3 e O_3 /UV

Abstract

Emerging contaminants – pharmaceutical compounds, pesticides, hormones, endocrine disruptors, and others - are detected in various environmental matrices and the elimination of these is critical to minimize environmental impacts and human health. However, the removal of these compounds is not effective when performed by conventional treatments, since they are refractory compounds and present difficult degradation. In this context, this study aims to evaluate the mineralization efficiency atenolol in aqueous solution. Atenolol is a pharmaceutical compound belonging to the class of β -blockers, by O_3 and O_3 /UV. The influence of pH, reaction time and ultraviolet light (power 96W) was evaluated. The experiments in alkaline solution showed the best results because the highest generation of hydroxyl radicals. The best system evaluated was O_3 combined with UV radiation in an alkaline medium, achieving 44.0% of mineralization efficiency. However, by the monitoring of total organic carbon, occurs the formation of reaction intermediate.

Key words: Atenolol. Mineralization. Advanced oxidative process. Ozone.

Theme Area: Wastewater



1 Introdução

A detecção de compostos farmacêuticos em diversas matrizes ambientais tem atraído cada vez mais atenção devido aos efeitos negativos que estes compostos podem causar na saúde humana e animal (Petrie et al., 2015). Após o consumo, estes compostos são excretados pela urina e fezes na forma inalterada ou como metabólitos, sendo que a introdução nos recursos hídricos ocorre de forma contínua (Evgenidou et al., 2015; Santos et al., 2013). Entre estes compostos, destaca-se a classe dos β -bloqueadores que são amplamente utilizados para o tratamento de distúrbios tais como a hipertensão (pressão arterial alta), angina e arritmias. Dentro desta classe, o Atenolol (ATL) é amplamente consumido e o mais grave para organismos aquáticos devido a sua alta toxicidade (Murugananthan et al. 2011).

O ATL é um composto orgânico aromático, de fórmula $C_{14}H_{22}N_2O_3$, amplamente utilizados em tratamentos cardiovasculares. Este composto pode ser detectado em inúmeras matrizes ambientais ao redor do mundo como água superficial, água subterrânea, efluentes de estações de tratamento e efluentes hospitalares, com uma concentração variando de ngL^{-1} a μgL^{-1} (Huerta-Fontela et al., 2011; Kasprzyk-Hordern et al., 2009; Santos et al., 2013; Verlicchi et al., 2012; Behera et al., 2011). Isto significa que este composto não é eficientemente removido pelas etapas convencionais das estações de tratamento, sendo essencial o estudo e a aplicação de tecnologias capazes de eliminá-lo totalmente (Jiang et al., 2013; Bila e Dezotti, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA) são métodos que têm se mostrado bastante promissores na degradação de compostos farmacêuticos (Bila et al., 2007). Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) em soluções, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (Benitez et al., 2011). Tem como objetivo degradar os poluentes e não só os transferir de fase como ocorre, por exemplo, nos processos de adsorção e filtração com membranas (Prieto-Rodríguez et al., 2013). Entre os POAs, a ozonização é considerada um processo bastante eficaz na degradação de compostos orgânicos e na desinfecção de efluentes hospitalares (Quiñones et al., 2015; Arslan et al., 2014; Lee et al., 2014; Márquez et al., 2014; Hou et al., 2013).

O processo de ozonização ocorre através dos mecanismos direto e/ou indireto. O mecanismo direto apresenta uma cinética relativamente baixa, visto que a reação ocorre via ozônio molecular, potencializada em pHs mais ácidos. O mecanismo indireto, por sua vez, apresenta uma cinética rápida, já que há geração de radicais hidroxila (Processo Oxidativo Avançado), potencializada em pHs alcalinos. O radical hidroxila possui um potencial de oxidação mais elevado do que o ozônio ($\cdot OH=2,80$ eV e $O_3=2,07$ eV) e, assim, atua de forma menos seletiva nas reações, mostrando-se mais efetivo no tratamento dos contaminantes emergentes, onde se busca a mineralização total (Jin et al, 2012). Além da influência do pH, é importante ressaltar que a eficiência do processo pode ser aumentada pelo uso combinado do ozônio com outros agentes oxidantes como radiação ultravioleta e catalisadores, por exemplo, promovendo uma maior geração de radicais hidroxila.

Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência de mineralização (concentração de carbono orgânico total) de soluções aquosas de Atenolol por O_3 e O_3/UV . Os efeitos do pH, do tempo de reação e da adição de luz ultravioleta foram avaliados.

2 Metodologia

2.1 Materiais

Atenolol foi fornecido pela Sigma- Aldrich (99 % de pureza). O pH da solução inicial foi ajustado por adição de soluções aquosas de Ácido sulfúrico 1M (fornecido por Synth) e/ou Hidróxido de sódio 1M (fornecido por Synth). Para os experimentos de degradação, oxigênio



puro foi utilizado para a geração de ozônio. Utilizou-se Iodeto de Potássio 2% (fornecido pela Dinâmica) para reagir com o ozônio residual.

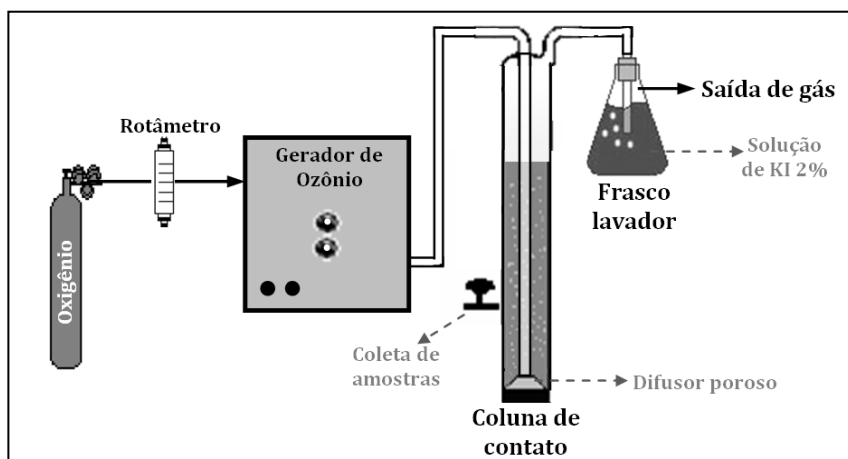
2.2 Experimentos de ozonização

Para os experimentos, foram preparadas soluções de volume 1,5L com concentração 20 mgL^{-1} de Atenolol, em pH 3, 7 e 11. A concentração de ATL ao longo da reação foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent modelo 1200 Infinity Series) conforme método de Wilde et al. (2014).

O sistema de ozonização utilizado nos experimentos é constituído de (1) gerador de ozônio, (2) coluna de transferência de ozônio com difusor poroso, (3) rotâmetro e (4) cilindro de gás oxigênio, segundo fluxograma da Figura 1. Um ozonizador marca *Ozonium Systems* foi utilizado para geração de ozônio a 60 Lh^{-1} , via descarga elétrica, a partir de oxigênio puro. Como medida de segurança um frasco lavador contendo solução de Iodeto de Potássio 2% foi utilizado para coletar o ozônio remanescente da coluna, promovendo a quebra da molécula.

Para os experimentos utilizando radiação UV, utilizou-se o mesmo sistema apresentado na Figura 1, porém, a coluna de contato era disposta no interior de um reator UV contendo 12 lâmpadas de UV-C de 8W de potência cada (marca Bravoluz; $\lambda=254\text{nm}$).

Figura 1 – Fluxograma ilustrativo do processo de ozonização



Para avaliar a eficiência do processo, coletaram-se as amostras nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos de reação, e quantificou-se através de análises de Carbono Orgânico Total (COT). Para o COT das amostras foi utilizado um analisador de carbono marca Shimadzu modelo TOC-VCSH. Esse sistema é baseado em uma oxidação via combustão catalítica usando um método de detecção por infravermelho não dispersivo. O gás de arraste utilizado foi ar sintético ultrapuro e a temperatura de combustão é de 680°C . Os resultados são expressos em mgCL^{-1} . A eficiência de mineralização é obtida através da Eq. (1).

$$\text{Eficiência de Mineralização } [\%] = \left(\frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \right) 100 \quad (1)$$

Onde COT_0 e COT_t representam o teor de carbono no tempo 0 e no tempo t, respectivamente.

3 Resultados e discussão

Os experimentos foram conduzidos em diferentes pHs (3, 7 e 11) sem a adição de radiação, caracterizando o processo O_3 ; e com a adição de radiação, caracterizando o processo



O₃/UV. Em todos os experimentos realizados, o ATL é totalmente removido. Com isso, a comparação dos experimentos ocorreu através do teor de carbono orgânico total - Eq. (1). As Figuras 2 e 3 apresentam a comparação das eficiências de mineralização em solução ácida, neutra e básica nos sistemas sem e com radiação UV, respectivamente.

Figura 2 – Eficiência de mineralização da ozonização para pH ácido, neutro e básico.

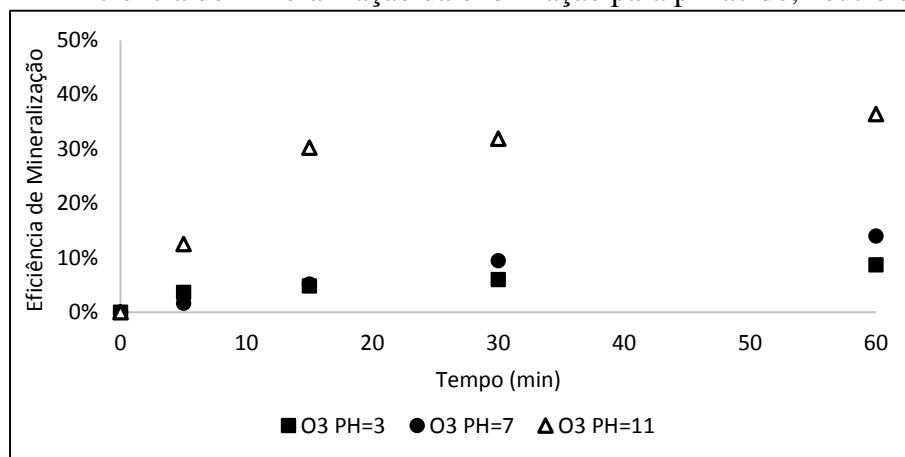
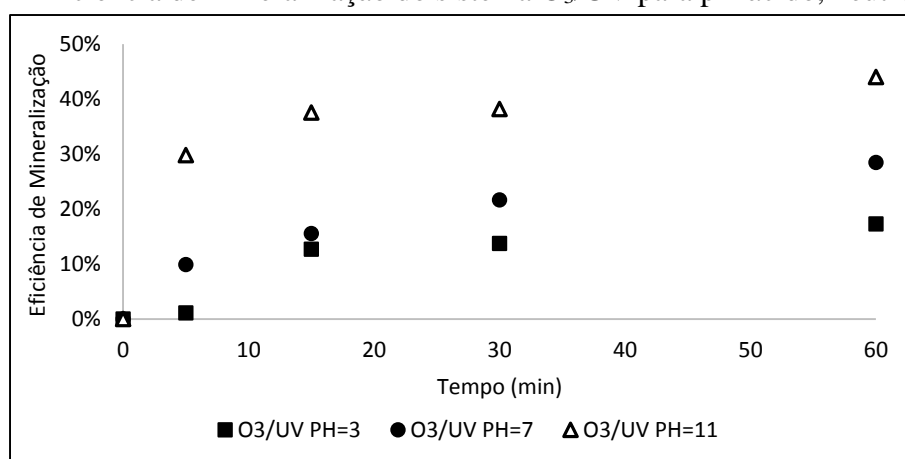


Figura 3 – Eficiência de mineralização do sistema O₃/UV para pH ácido, neutro e básico.

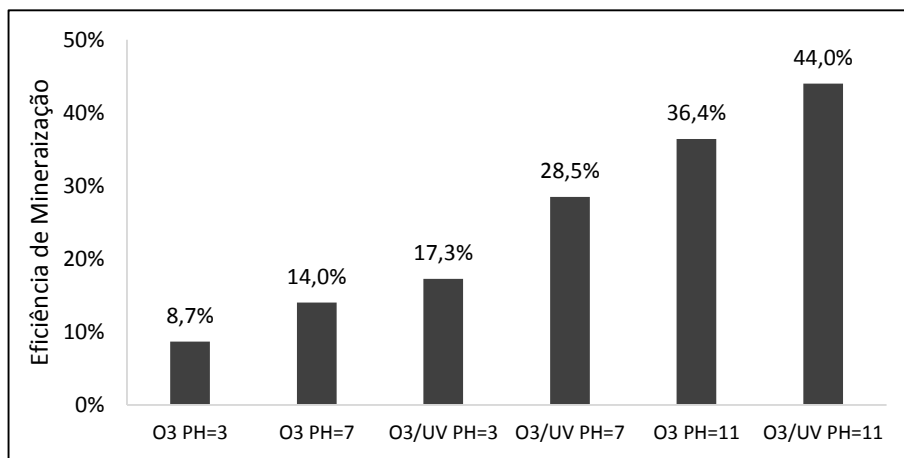


Observa-se pelas Figuras 2 e 3 que o pH da solução influencia significativamente na eficiência de mineralização, sendo que os experimentos realizados com soluções alcalinas apresentaram os melhores resultados. Isto justifica-se pois em pHs alcalinos ocorre a decomposição do ozônio em radicais hidroxila, que são agentes oxidantes menos seletivos que o ozônio molecular, capazes de degradar uma ampla faixa de compostos. Assim, os radicais hidroxila são capazes de degradar outros compostos formados ao longo do tempo de reação, aumentando a eficiência de mineralização quando comparado com pHs mais ácidos.

À medida que o tempo de reação aumenta, a eficiência aumenta. A adição de radiação no sistema também incrementa a eficiência, possibilitando a maior geração de $\cdot\text{OH}$ e, consequentemente, uma maior eficiência de mineralização. A Figura 4 apresenta a comparação de todos os processos estudados no tempo de reação de 60 minutos.



Figura 4 – Comparação das eficiências de mineralização dos processos estudados no tempo de reação de 60 minutos.

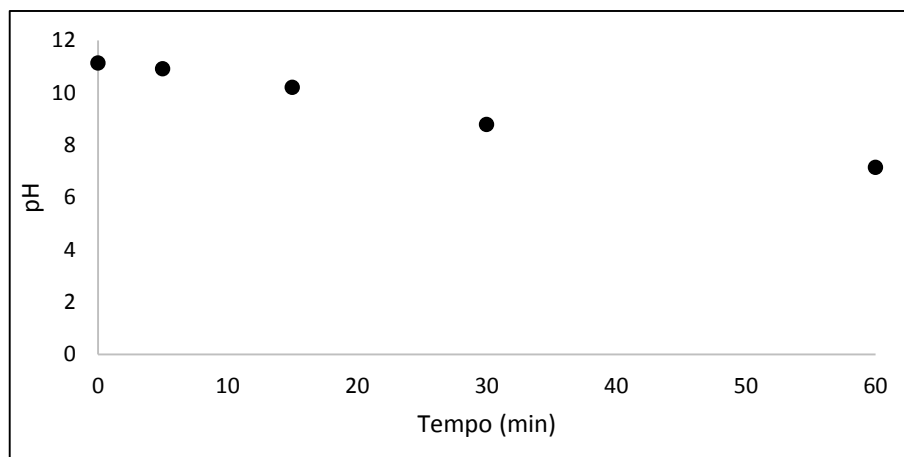


Observa-se pela Figura 4 que a eficiência de mineralização seguiu a seguinte ordem: O₃ pH 3 < O₃ pH 7 < O₃/UV pH 3 < O₃/UV pH 7 < O₃ pH 11 < O₃/UV pH 11. Evidencia-se que meios alcalinos são mais eficientes e que a adição da radiação UV aumenta a eficiência. Em pH 11, a ozonização alcançou 36,4% de eficiência e quando combinada com 96W de radiação, a eficiência aumentou para 44,0%. Em pH 3, O₃ alcançou 8,7% de eficiência. Com a adição de luz UV, teve um aumento de 8,6%, alcançando 17,3%. O pH 7 alcançou a eficiência de 14% no sistema O₃ e 28,5% com o sistema O₃/UV.

Assim, o melhor sistema avaliado foi o O₃ combinado com radiação UV em meio alcalino. Observa-se que o presente estudo apresenta alta eficiência de mineralização (44%) quando comparada com outros POAs já estudados na literatura para a mineralização de soluções aquosas contendo o β -bloqueador atenolol (Wilde et al., 2014; Ji et al., 2013; Hapeshi et al., 2010).

Entretanto, observa-se, pela eficiência de mineralização obtida neste sistema, que ainda há a formação de intermediários durante a reação, pois mesmo com a total remoção de atenolol, o carbono orgânico total encontrado não foi nulo. Com isso, ressalta-se a importância de conhecer as possíveis rotas de degradação do atenolol, a identificação destes compostos formados e a toxicidade da solução final. A Figura 5 apresenta a variação do pH do meio reacional em função do tempo de ozonização.

Figura 5 – Variação do pH ao longo do tempo no sistema O₃/UV pH 11.





De acordo com a Figura 5, o pH diminui ao longo do tempo de reação indicando que compostos ácidos são formados, principalmente nos instantes iniciais do tratamento. Isto é observado principalmente em meios alcalinos, evidenciando que o pH influencia também na formação dos subprodutos na ozonização. Além disso, diferentes caminhos de reação podem ocorrer em diferentes valores de pH (BILA et al, 2007).

4 Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência de mineralização de soluções aquosas contendo o β -bloqueador Atenolol por O_3 e O_3/UV . Foram avaliados os efeitos do pH, do tempo de reação e da adição de luz ultravioleta no processo de ozonização.

A total remoção do ATL foi obtida em todos os experimentos. Já a eficiência de mineralização não foi total, variando significativamente de acordo com os sistemas avaliados. Os resultados em meio alcalino apresentaram os melhores resultados, pois o ozônio atua como um Processo Oxidativo Avançado, ou seja, ocorre a formação de radicais hidroxila que, por serem menos seletivos que o ozônio molecular, promovem a degradação dos possíveis intermediários formados ao longo da reação.

A eficiência de mineralização seguiu a seguinte ordem: O_3 pH 3 < O_3 pH 7 < O_3/UV pH 3 < O_3/UV pH 7 < O_3 pH 11 < O_3/UV pH 11. Assim, o melhor sistema avaliado foi o O_3 combinado com radiação UV em meio alcalino, alcançando 44,0% de eficiência de mineralização.

Os experimentos realizados mostraram o potencial da técnica para a remoção e mineralização de efluentes contendo atenolol, como efluentes hospitalares e domésticos. Porém, estudos adicionais são necessários antes de sua aplicação real, como a identificação dos intermediários (rota de degradação) e avaliação da toxicidade destes compostos formados.

Referências

ARSLAN, A.; VELI, S. BINGÖL, D. Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$ processes. **Separation and Purification Technology**, 132, p. 561–567, 2014.

BEHERA, S.K., KIM, H.W., O, J.E., PARK, H.S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Sci. Total Environ.**, v. 409, p. 4351–4360, 2011.

BENITEZ, F.J.; ACERO, J.L.; REAL, F.J.; ROLDAN, G.; CASAS, F. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1149–1156, 2011.

BILA, D. M., MONTALVÃO, A. F., AZEVEDO, D. A., DEZOTTI, M. Estrogenic Activity Removal of 17 β -Estradiol by Ozonation and Identification of by-Products. **Chemosphere**, v. 69, p. 736-746, 2007.

BILA, D.M; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p.651-666, 2007.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOU, I.K.; LAMBROPOULOU, D.A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 905–926, 2015.



HAPESHI, E.; ACHILLEOS, A.; VASQUEZ, M.I.; MICHAEL, C.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; MANTZAVINOS, D.; KASSINO, D. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. **Water Research**, v. 44, p. 1737 – 1746, 2010.

HOU, L.; ZHANG, H.; WANG, L.; CHEN, L.; XIONG, Y.; XUE, X. Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 46-52, 2013.

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M.T., VENTURA, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. **Water Research**, v.45, p. 1432-1442, 2011.

JL, Y.; ZHOU, L.; FERRONATO, C.; YANG, X.; SALVADOR, A.; ZENG, C.; CHOVELON, J-M. Photocatalytic degradation of atenolol in aqueous titanium dioxide suspensions: Kinetics, intermediates and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 254, p. 35– 44, 2013.

JIANG, J-Q; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. **Microchemical Journal**, v.110, p. 292–300, 2013.

JIN, X.; PELDSZUS, S.; PETER, M.H. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. **Water research**, v. 46, p. 6519-6530, 2012.

KASPRZYK-HORDERNA, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. **Water Research**, v. 43, p. 363 – 380, 2009.

LEE, Y.; KOVALOVA, L.; MCARDELL, C.S., VON GUNTEN, U. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. **Water Research**, v. 64, p. 134 -148, 2014.

MÁRQUEZ, G.; RODRÍGUEZ, E.M.; BELTRÁN, F.J.; ÁLVAREZ, P.M. Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water. **Chemosphere**, v. 113, p. 71–78, 2014.

MURUGANANTHAN, M., LATHA, S., BHASKAR RAJU, G., YOSHIHARA, S. Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes. **Sep. Purif. Technol**, v. 79, p. 56–62, 2011.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3- 27, 2015.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, E.M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47 (4), p. 1521-1528, 2013.



QUIÑONES, D.H.; ÁLVAREZ, P.M.; REY, A.; CONTRERAS, S.; BELTRÁN, F.J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 399–410, 2015.

SANTOS, L.H.M.L.M., GROS, M., RODRIGUEZ-MOZAZ, S., DELERUE-MATOS, C., PENA, A., BARCELÓ, D., MONTENEGRO, B.S.M. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 302–316, 2013.

VERLICCHI, P., AL AUKIDY, M., GALLETTI, A., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 109–118, 2012.

WILDE, M.L.; MONTIPO, S.; MARTINS, A.F. Degradation of b-blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe^{2+} /ozonation. **Water Research**, v.48, p. 280 – 295, 2014.