

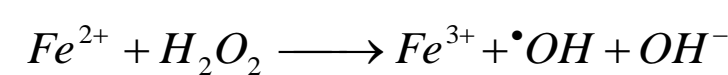
Degradação de fármacos mediante processo Fenton

Leonardo Oliveira dos Santos, Carla Sirtori

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Instituto de Química, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

Introdução

A geração extensiva de resíduos de diferentes naturezas, devido ao crescimento populacional e industrial tem motivado o desenvolvimento de diferentes técnicas/processos a fim de alcançar um tratamento eficiente para as diferentes matrizes aquosas. Neste contexto, os Processos Avançados de Oxidação (PAOs), e em especial o processo Fenton, representam uma opção que se revelou eficaz nos últimos anos para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos. Este processo se caracteriza pela geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécie altamente oxidante, a pressão atmosférica e temperatura ambiente através de uma reação que emprega íons Fe^{2+} e H_2O_2 . Assim, o objetivo desse estudo esteve centrado na degradação de dipirona, propranolol e paracetamol (figura 1) mediante o emprego da reação de Fenton, para três fármacos modelo amplamente consumidos.



Experimental

O processo Fenton foi realizado em um béquer de 1L de borossilicato, mantido em constante agitação durante todos os experimentos. Este sistema foi protegido da incidência de qualquer tipo de radiação. A solução inicial continha 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada fármaco individualmente e era preparada com água filtrada. O pH inicial da solução era ajustado com H_2SO_4 (1:4) até o valor requerido. O procedimento empregado para determinação de Fe (total) durante o processo de tratamento foi o método de complexação com o-fenantrolina em presença de tampão ácido, adaptado da ISO 6332 (1988) [1]. Por sua vez, a metodologia empregada na determinação de peróxido de hidrogênio está baseada na complexação do H_2O_2 com metavanadato de amônio. Tal metodologia foi adaptada de Nogueira et al. [2]. A degradação dos três fármacos modelo foi realizada mediante o uso da técnica de UHPLC-QTOF-MS (Shimadzu Nexera X2/Bruker Daltonics, Impact II), utilizando uma fonte *electrospray* operada em modo positivo. A mineralização foi determinada mediante análise de Carbono Orgânico Total utilizando equipamento Analitik JENA, modelo multi N/C@ 2100/2100, pelo método diferencial.

Resultados e Discussão

A condição mais favorável para o processo Fenton foi avaliada pela realização de um planejamento Dohelert onde três variáveis foram selecionadas: concentração de íons ferrosos (cinco níveis, concentrações de: 2,5; 4,4; 6,3; 8,1 e 10 mg L^{-1}), concentração de peróxido de hidrogênio (sete níveis, concentrações de: 0,25; 4,4; 8,5; 12,6; 16,8 20,9 e 25 mg L^{-1}) e pH do meio (três níveis, pHs avaliados: 2,8; 3,9 e 5), o planejamento, bem como a identificação das variáveis e seus níveis estão dispostos na figura 2. Como resultados da otimização se observou que o experimento 11 foi o que proporcionou maior mineralização dos fármacos em estudo. Nele, utilizou-se uma concentração de Fe^{2+} de 4,4 mg L^{-1} e uma adição única, inicial, de peróxido de hidrogênio de aproximadamente 17 mg L^{-1} em pH 5. Nessa condição se alcançou 32% de mineralização dos substratos modelo. Adicionalmente, os resultados de UHPLC-QTOF-MS, permitiram monitorar para o mesmo experimento, a evolução do processo em relação à degradação dos fármacos em estudo. Nesse caso, após 15 minutos de reação, o sistema Fenton proporcionou a degradação de 89% do propranolol; 66% do paracetamol e 100% da dipirona inicialmente presentes no meio reacional, como demonstrado a figura 3.

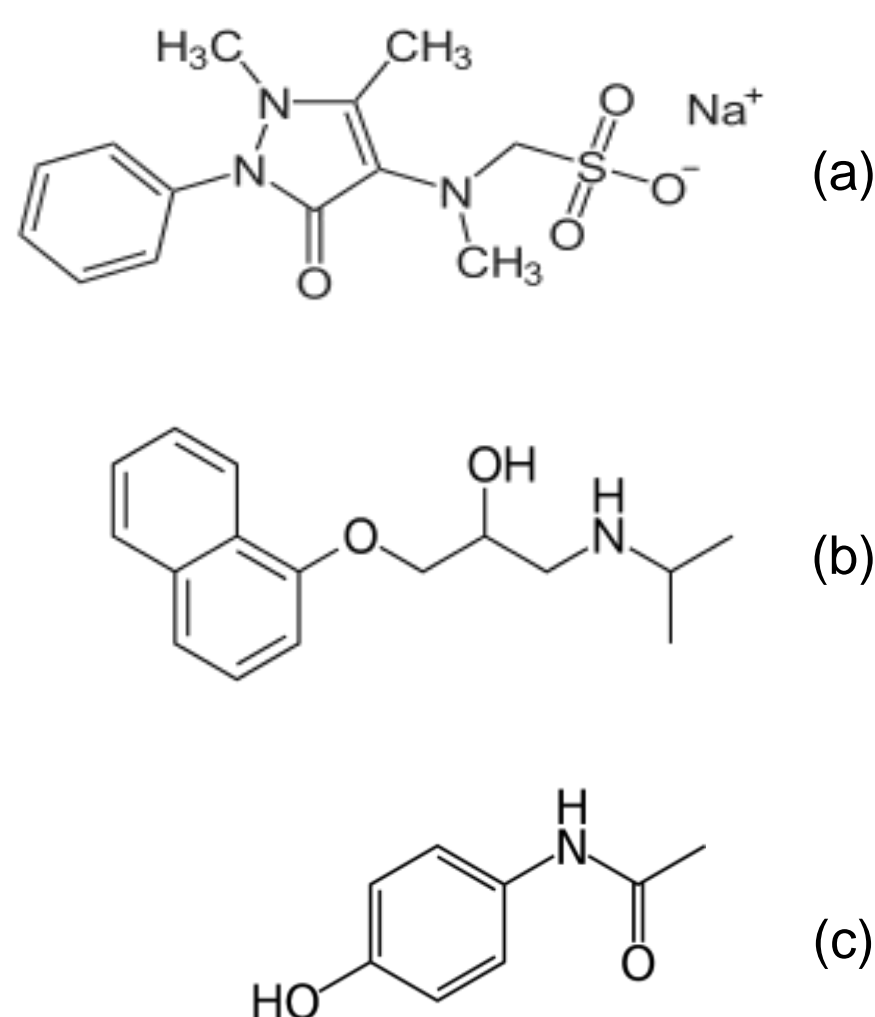


Figura 1: Fármacos utilizados (a) dipirona, (b) propranolol e (c) paracetamol

Variáveis	Níveis da variável 1						
	-1	-0,5	0	0,5	1		
Fe2+	2,5	4,375	6,25	8,125	10		
H2O2	Níveis da variável 2						
	-0,866	-0,577	-0,289	0	0,289	0,577	0,87
	0,25	4,3798	8,49524	12,625	16,75476	20,87	25
PH	Níveis da variável 3						
	-0,817	0	0,817				
	2,8	3,9	5				

Ensaio	Planejamento			Resp. y	Estim. \hat{y}
	Fe2+	H2O2	PH		
1	10	12,625	3,9	26,084	23,899
2	8,125	25	3,9	8,6724	12,216
3	8,125	16,7548	5	24,95	23,591
4	2,5	12,625	3,9	29,019	31,204
5	4,375	0,25	3,9	23,082	19,538
6	4,375	8,49524	2,8	30,354	31,713
7	8,125	0,25	3,9	25,35	28,127
8	8,125	8,49524	2,8	33,956	33,364
9	4,375	25	3,9	30,887	28,11
10	6,25	20,8702	2,8	30,954	30,187
11	4,375	16,7548	5	31,955	32,547
12	6,25	4,37976	5	28,619	29,386
13	6,25	12,625	3,9	19,013	22,748
14	6,25	12,625	3,9	19,947	22,748
15	6,25	12,625	3,9	25,017	22,748
16	6,25	12,625	3,9	24,55	22,748
17	6,25	12,625	3,9	21,41	22,748
18	6,25	12,625	3,9	21,414	22,748
19	6,25	12,625	3,9	27,885	22,748

Figura 2: Experimentos do planejamento Dohelert

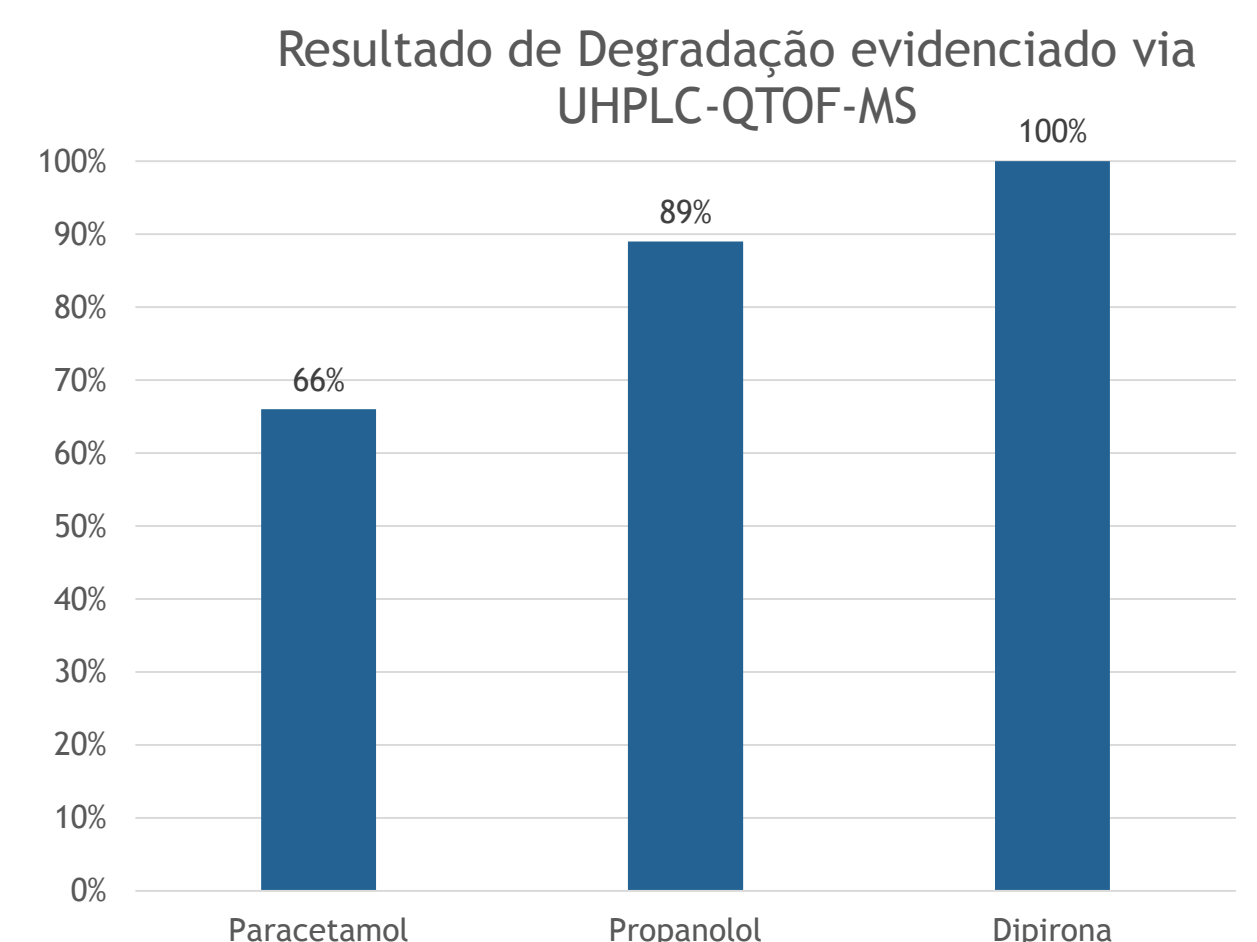


Figura 3: Gráfico de porcentagem de degradação após 15min reação Fenton.

Considerações Finais

A condição experimental mais favorável ao processo Fenton foi avaliada e o mesmo foi eficiente na degradação e mineralização dos fármacos modelo estudados na matriz de água filtrada.

Na sequência deste trabalho espera-se ampliar os estudos envolvendo a matriz Doehlert bem como determinar parâmetros cinéticos da degradação dos fármacos tais como tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e a constante cinética (k), além da ordem de reação. Finalmente se avaliará a degradação dos fármacos modelo em uma matriz de efluente simulado.

Referências

[1] ISO 6332, Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10 phenanthroline, 1988.

[2] Nogueira R.F.P., Oliveira M.C., Paterlini W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. Talanta, 2005, 66, 86.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica concedida e à UFRGS.

Ao Grupo de pesquisa da Profa.Dra. Nádia P. da Silveira pelo apoio e suporte.

Ao Prof. Dr. Marcos Flores Ferrão pelo apoio e suporte.