

II-830 - TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA ELIMINAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS DA ÁGUA: UM ESTUDO DE CASO DO SULFAMETOXAZOL

Alexandre Giacobbo ⁽¹⁾

Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS). Mestre, Doutor e Pós-Doutorando pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Salatiel Wohlmuth da Silva ⁽²⁾

Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia pela UERGS. Mestre e Doutor pelo PPGE3M/UFRGS. Professor no Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH)/UFRGS.

Dalva Inês de Souza ⁽³⁾

Licenciada em Química pela PUC/RS. Mestra e Doutora em Engenharia pelo PPGE3M/UFRGS.

Jane Zoppas Ferreira ⁽⁴⁾

Bacharel em Química pela UFRGS. Mestra em Engenharia pelo PPGE3M/UFRGS. Doutora em Eletroquímica pela Université de Paris VI (França). Professora Titular na Escola de Engenharia da UFRGS.

Andréa Moura Bernardes ⁽⁵⁾

Engenheira Química pela PUCRS. Mestra em Engenharia pelo PPGE3M/UFRGS. Doutora em Engenharia de Materiais pela Technische Universität Berlin (Alemanha). Professora Titular na Escola de Engenharia da UFRGS.

Endereço⁽¹⁾: Av. Bento Gonçalves, 9500 - Campus do Vale, Setor 4, Prédio 43426 - Bairro Agronomia - Porto Alegre - RS - CEP: 91.509-900 - Brasil - Tel: (51) 3308-9428 - e-mail: alexandre_giacobbo@yahoo.com.br

RESUMO

Antibióticos e outros contaminantes de preocupação emergente (CPE) vêm sendo detectados com maior frequência e em maiores quantidades tanto em efluentes como em águas superficiais e subterrâneas. Há uma grande preocupação acerca desses contaminantes, principalmente em relação aos antibióticos, pois eles podem resultar no desenvolvimento de bactérias super-resistentes a antibióticos e estas desencadeiam sérios problemas de saúde pública. Considerando essa problemática e também o fato de os sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes não serem efetivos na remoção destes contaminantes, o presente trabalho avaliou a integração de duas tecnologias avançadas, a nanofiltração (NF) e a oxidação eletroquímica (OE), para a eliminação de um antibiótico da água. Soluções contendo 5 mg L⁻¹ do antibiótico sulfametoxazol (SMX) foram tratadas por NF e o concentrado resultante foi então tratado por OE, usando uma célula eletroquímica com um ânodo de diamante dopado com boro e um cátodo de aço inoxidável, sendo avaliadas densidades de corrente de 10 a 30 mA cm⁻². A NF foi efetiva na remoção do SMX, com rejeição média de 98%, apresentando também elevados fluxos de permeado e baixo índice de *fouling* da membrana. A OE foi eficaz na eliminação do SMX, atingindo índices de mineralização superiores à 95% usando densidades de corrente de 20 e 30 mA cm⁻², com tempos de tratamento de 180 e 120 minutos, respectivamente. As tecnologias avaliadas se mostraram promissoras na eliminação de CPE de águas e efluentes, à medida que a NF pode ser usada para concentrar os contaminantes e reduzir o volume a ser tratado, enquanto que a OE possibilita uma completa mineralização do contaminante, como foi observado para o SMX neste estudo. Estudos complementares, em escala piloto, são necessários para fazer a análise econômica do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Nanofiltração, Oxidação Eletroquímica, Processo Oxidativo Avançado, Contaminante Emergente, Degradação de Fármaco.

INTRODUÇÃO

O aumento da frequência e na quantidade que os contaminantes de preocupação emergente (CPE) têm sido encontrados em corpos hídricos tem causado preocupação devido aos seus potenciais riscos aos seres humanos e ao meio ambiente (Souza *et al.*, 2018). Dentre os CPE, um grupo que tem recebido atenção especial são os antibióticos, principalmente, porque eles podem induzir bactérias a desenvolver genes de resistência e assim ocasionar o surgimento de bactérias super-resistentes a antibióticos (Derakhsheshpoor *et al.*, 2013; Ramos *et al.*, 2020).

Estudos apontam que os antibióticos chegam ao meio ambiente através de processos naturais de excreção (via esgoto domésticos, uma vez que são apenas parcialmente absorvidos pelos organismos, mas também via descarte de efluentes de hospitais, clínicas, farmácias de manipulação e processos de fabricação (Souza *et al.*, 2017). Estes efluentes, com ou sem tratamento *in situ*, geralmente são descartados nas redes municipais de coleta de esgoto e, por conseguinte, chegam às estações de tratamento de efluentes municipais. Estas, por sua vez, são preponderantemente constituídas de processos convencionais, os quais são ineficientes na remoção desses contaminantes (Giacobbo *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2020). Portanto, se faz necessária a avaliação de tecnologias avançadas para a eliminação de antibióticos e demais CPE de águas e efluentes (Maffessoni *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2019).

Nesse contexto, dois grupos de tecnologias avançadas têm ganhado destaque no âmbito do tratamento de águas e efluentes contendo antibióticos e outros CPE, nomeadamente os processos de separação por membranas e os processos oxidativos avançados (Sivaranjane e Kumar, 2021). Processos de separação por membranas como nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) são usados para remover os contaminantes do efluente, produzindo uma corrente de permeado (sem ou com menor concentração de contaminantes) e uma corrente concentrada em contaminantes (Souza *et al.*, 2018). Os processos oxidativos avançados, por sua vez, visam a eliminação dos CPE, através de sua mineralização (oxidação completa a dióxido de carbono e água) ou degradação parcial, quebrando-os em moléculas menores, tornando-os biodegradáveis, o que facilita um posterior tratamento por processos biológicos (Silva *et al.*, 2021). Deste modo, uma combinação dessas tecnologias desponta como uma alternativa promissora para a eliminação de CPE de águas e efluentes.

O presente trabalho tem por objetivo estudar um processo integrado usando tecnologias avançadas para a eliminação de sulfametoxazol (SMX) de matrizes aquosas, que, de acordo com a literatura (Souza *et al.*, 2020; Wang, Zhuan e Chu, 2019), é um dos seis antibióticos encontrados em maiores concentrações em estações de tratamento de efluentes. Em tal processo integrado, a nanofiltração é utilizada para remover o sulfametoxazol do efluente, produzindo um permeado sem o contaminante, enquanto a oxidação eletroquímica (OE) é usada para degradar e/ou mineralizar o sulfametoxazol presente na corrente de concentrado da nanofiltração.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções contendo 5 mg L⁻¹ de SMX foram inicialmente tratadas por nanofiltração e o concentrado resultante foi posteriormente tratado por oxidação eletroquímica. Para o estudo foi selecionada a membrana NF97 (Alfa Laval, Dinamarca), uma membrana de NF com massa molecular de corte (MMC) de 200 Da (Catarino e Mendes, 2011), pois apresenta MMC na faixa de tamanho da maioria dos antibióticos (Wang *et al.*, 2015). Os experimentos de NF foram realizados em uma unidade de filtração para membranas planas, Lab-Unit M20 (Alfa Laval), com 0,036 m² de área de membrana, descrito detalhadamente em estudos anteriores (Giacobbo *et al.*, 2013, 2021). Os ensaios foram realizados nas condições ótimas de operação (6 bar, 25 °C, vazão de alimentação de 480 L h⁻¹) definidas em um estudo prévio (Souza, *et al.*, 2020), em batelada, em modo de concentração (coleta do permeado em um recipiente e recirculação da corrente de retido ao tanque de alimentação), com um volume inicial de 20 L, até atingir um fator de concentração volumétrico (FCV) em torno de 6.

$$FCV = \frac{V_F}{V_F - V_P} \quad (\text{Eq. 01})$$

onde V_F e V_P são o volume da alimentação inicial e o volume do permeado, respectivamente.

Os concentrados resultantes dos ensaios de NF foram coletados, misturados, e posteriormente tratados por OE. Este concentrado foi disposto em um reservatório de 1 L, e recirculado à célula eletroquímica a uma vazão de 100 L h⁻¹; sistema esse funcionando como um reator com fluxo pistonado. A célula eletroquímica possuía um ânodo de diamante dopado com boro (DDB) e um cátodo de aço inoxidável, ambos com 100 cm² de área superficial, distanciados à 2 cm. Uma descrição detalhada da célula eletroquímica foi apresentada em estudos prévios (Silva *et al.*, 2018). Todos os ensaios foram realizados em triplicada e o processo de OE foi conduzido em modo galvanostático, aplicando-se densidades de corrente de 10 a 30 mA cm⁻².

Para acompanhar a evolução do processo, alíquotas foram coletadas em tempos pré-determinados e analisadas quanto ao pH, carbono orgânico total (COT) e concentração de SMX, a qual foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência conforme metodologia descrita em estudos prévios (Souza *et al.*, 2020).

RESULTADOS

Os fluxos de permeado obtidos durante o tratamento das soluções de 5 mg L^{-1} de SMX com a membrana de nanofiltração NF97 são apresentados na Figura 1. Considerando os três ensaios de NF, obteve-se um fluxo de permeado médio de $17,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e fatores de concentração volumétrico de 6, o que representa uma recuperação de água de cerca de 83%. Além disso, obteve-se rejeições médias à SMX de 98%. Por outro lado, a nanofiltração resultou em um concentrado com cerca de 17% do volume inicial da solução, contendo cerca de $25\text{--}30 \text{ mg L}^{-1}$ de SMX, a qual foi posteriormente tratada por oxidação eletroquímica.

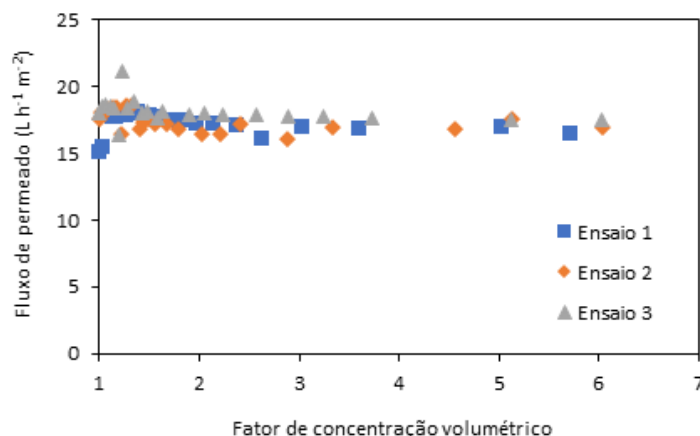


Figura 1. Variação do fluxo de permeado em função do fator de concentração volumétrico para a membrana NF97. Condições de operação: concentração inicial de SMX de 5 mg L^{-1} , vazão de alimentação de 480 L h^{-1} , pressão de 6 bar e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com base nos ensaios de oxidação eletroquímica e caracterização físico-química das alíquotas coletadas foi possível obter os dados de decaimento do sulfametoxazol (Figura 2a) e plotar o gráfico de sua mineralização (Figura 2b) ao longo do tempo.

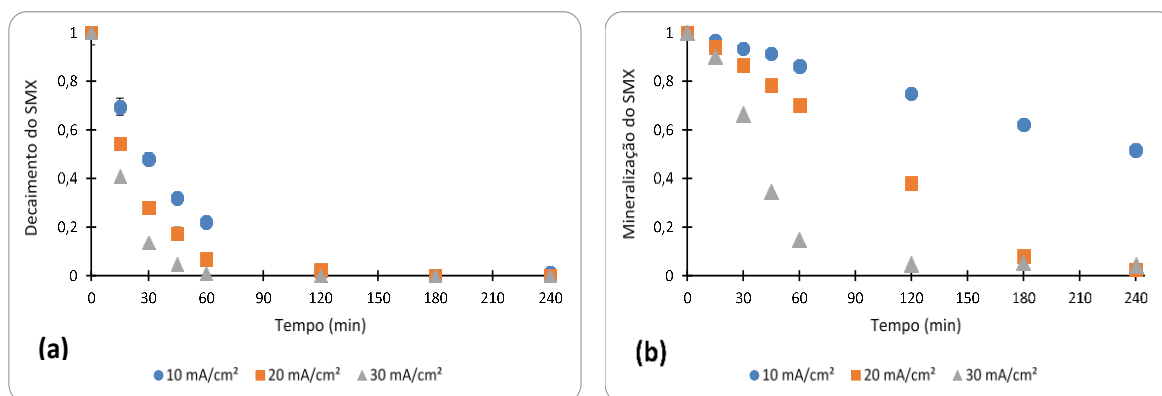


Figura 2. (a) Decaimento da concentração do SMX e (b) mineralização do SMX.

DISCUSSÃO

O tratamento das soluções de 5 mg L^{-1} de SMX com a NF foi eficaz, obtendo-se rejeições médias ao fármaco na ordem de 98% e fluxos de permeado constantes. Estes resultados foram independentes do FCV e do tempo de operação, possibilitando uma taxa de recuperação de água de 83%. Este comportamento indica que nas condições avaliadas não ocorreu incrustação (*fouling*) na membrana, minimizando a necessidade de interrupções para limpeza e prolongando a vida útil da membrana (Giacobbo *et al.*, 2018).

De acordo com a Figura 2, observa-se que o tratamento do concentrado da NF por OE possibilitou tanto a degradação quanto a mineralização do SMX. Nota-se que a degradação do SMX é exponencial (Figura 2a), isso significa que o processo de OE está sendo operado acima da corrente limite do sistema e que ela está sendo limitada pela transferência de massa do SMX à superfície do ânodo (Kapałka, Fóti e Comninellis, 2008). Isso também indica que há reações parasíticas não desejáveis ocorrendo, como a evolução de oxigênio, o que poderá acarretar uma diminuição na eficiência de corrente e um aumento no consumo energético. Porém, se o sistema for operado abaixo da corrente limite, onde a eficiência de corrente é maior e o consumo energético é menor (Kapałka, Fóti e Comninellis, 2008), é necessário considerar o tempo de residência hidráulico e a recirculação do concentrado para obter as mesmas taxas de degradação e mineralização do SMX.

Na Figura 2b, nota-se que a OE proporcionou 50%, 97% e 99% de mineralização do SMX, quando aplicadas densidade de corrente de 10, 20 e 30 mA cm⁻², respectivamente. No entanto, ao comparar as Figuras 2a e 2b, se percebe uma diferença nas taxas de degradação e mineralização. Isso significa que, primeiro ocorre a degradação do SMX, de maneira rápida, gerando produtos intermediários, os quais vão sendo posteriormente mineralizados ao longo do tempo. Ao aplicar uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻² não ocorre a combustão total, ou seja, o SMX e seus produtos de degradação permanecem em solução após os 240 min de ensaio. No entanto, os produtos intermediários de degradação gerados durante o tratamento com processos eletroquímicos são, em geral, passíveis de biodegradação (Moreira *et al.*, 2017). Por outro lado, usando densidades de corrente de 20 e 30 mA cm⁻², ao final de 240 min de ensaio o SMX foi completamente mineralizado, ou seja, foi eliminado do efluente.

CONCLUSÕES

O presente estudo de caso mostrou a eficácia da integração de tecnologias avançadas como nanofiltração e oxidação eletroquímica na eliminação do antibiótico sulfametoxazol presente em efluentes. A membrana NF97 apresentou uma boa performance no tratamento, com alta seletividade (rejeição ao SMX de 98%) e produtividade (fluxo de permeado), além de demonstrar baixa propensão à incrustação (*fouling*) da membrana. A oxidação eletroquímica, por sua vez, mostrou-se efetiva na eliminação do sulfametoxazol, possibilitando índices de mineralização (combustão eletroquímica) superiores à 95% utilizando densidades de corrente de 20 e 30 mA cm⁻², com 180 e 120 minutos de tratamento, respectivamente. Deste modo, a combinação destas duas tecnologias mostra um bom sinergismo onde a NF permite a remoção de antibióticos e demais CPE e a OE é então utilizada para eliminar (mineralizar) estes contaminantes, os quais estão presentes em maior concentração e com um volume reduzido no concentrado da NF. De fato, estas tecnologias avançadas implicam em custos adicionais ao tratamento, mas também aumentam a eficácia e a segurança do tratamento além de contribuir com uma diminuição dos impactos causados pela liberação de CPE no ambiente. Estudos adicionais em maior escala são necessários para possibilitar uma avaliação econômica destes sistemas de tratamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, FINEP e FAPERGS pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CATARINO, M., MENDES, A. *Dealcoholizing wine by membrane separation processes. Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 12, p. 330–337, 2011.
2. DERAKHSHESHPOOR, R., HOMAYOONFAL, M., AKBARI, A., MEHRNIA, M.R. *Amoxicillin separation from pharmaceutical wastewater by high permeability polysulfone nanofiltration membrane. Journal of environmental health science & engineering*, v. 11, n. 1, p. 9, 13 jun. 2013.
3. GIACOBBO, A., OLIVEIRA, M., DUARTE, E.C.N.F., MIRA, H.M.C., BERNARDES, A.M., DE PINHO, M.N. *Ultrafiltration based process for the recovery of polysaccharides and polyphenols from winery effluents. Separation Science and Technology (Philadelphia)*, v. 48, n. 3, p. 438–444, 2013.
4. GIACOBBO, A., BERNARDES, A.M., ROSA, M.J.F., DE PINHO, M.N. *Concentration polarization in ultrafiltration/nanofiltration for the recovery of polyphenols from winery wastewaters. Membranes*, v. 8, n. 3, p. 1–11, 2018.

5. GIACOBBO, A., SOARES, E.V., BERNARDES, A.M., ROSA, M.J.F., DE PINHO, M.N. *Atenolol removal by nanofiltration: a case-specific mass transfer correlation. Water Science and Technology*, v. 81, n. 2, p. 210–216, 2020.
6. GIACOBBO, A., SAPUDA, G.P.O., RODRIGUES, M.A.S., FERREIRA, J.Z., BERNARDES, A.M. Processos de separação por membranas para remoção de fármacos da água: um estudo sobre a rosuvastatina. Anais do 31º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais...Curitiba, Brasil: ABES, 2021.
7. KAPAŁKA, A., FÓTI, G., COMNINELLIS, C. *Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38, n. 1, p. 7–16, 2008.
8. MAFFESSIONI, D., GRAZZIOTIN, I.C., KLAUCK, C.R., BENVENUTI, T., SILVA, S.W., MENEGUZZI, A. *Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin at a pilot solar compound parabolic collector: Elimination of the genotoxicity. Journal of Environmental Management*, v. 297, p. 113296, 2021.
9. MOREIRA, F.C., BOAVENTURA, R.A.R., BRILLAS, E., VILAR, V.J.P. *Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217–261, 2017.
10. RAMOS, L.F., SILVA, S.W., SCHNEIDER, D.E., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M. *Mineralization of erythromycin by UV-based and electro-oxidation processes. Journal of Water Process Engineering*, v. 33, p. 101039, 2020.
11. SILVA, S.W., NAVARRO, E.M.O., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M., PÉREZ-HERRANZ, V. *The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. Chemosphere*, v. 210, p. 615–623, 2018.
12. SILVA, S.W., NAVARRO, E.M.O., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M., PÉREZ-HERRANZ, V. *Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 832, p. 112–120, 2019.
13. SILVA, S.W., WELTER, J.B., ALBORNOZ, L.L., HEBERLE, A.N.A., FERREIRA, J.Z., BERNARDES, A.M. *Advanced electrochemical oxidation processes in the treatment of pharmaceutical containing water and wastewater: a review. Current Pollution Reports*, v. 7, n. 2, p. 146–159, 2021.
14. SIVARANJANEE, R., KUMAR, P.S. *A review on remedial measures for effective separation of emerging contaminants from wastewater. Environmental Technology & Innovation*, v. 23, p. 101741, 2021.
15. SOUZA, D. I., GIACOBBO, A., RODRIGUES, M.A.S., BERNARDES, A.M. *et al. Evaluation of antibiotics removal from wastewater by nanofiltration. Proceedings of 15th International Conference on Environmental Science Technology-CEST. Anais... Rhodes, Greece: CEST*, 2017.
16. SOUZA, D.I., DOTTEIN, E.M., GIACOBBO, A., RODRIGUES, M.A.S., DE PINHO, M.N., BERNARDES, A.M. *Nanofiltration for the removal of norfloxacin from pharmaceutical effluent. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 6147–6153, 2018.
17. SOUZA, D.I., GIACOBBO, A., FERNANDES, E.S., RODRIGUES, M.A.S., DE PINHO, M.N., BERNARDES, A.M. *Experimental design as a tool for optimizing and predicting the nanofiltration performance by treating antibiotic-containing wastewater. Membranes*, v. 10, n. 7, p. 156, 2020.
18. WANG, J., ZHUAN, R., CHU, L. *The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview. Science of the Total Environment*, v. 646, p. 1385–1397, 2019.
19. WANG, X., LI, B., ZHANG, T., LI, X. *Performance of nanofiltration membrane in rejecting trace organic compounds: experiment and model prediction. Desalination*, v. 370, p. 7–16, 2015.