



UTILIZAÇÃO DE ESFERAS DE TiO_2 /ALUMINA PARA DEGRADAÇÃO DE IVERMECTINA EM UM REATOR FOTOCATALÍTICO

Anna Paula Ramos Barros⁽¹⁾

Química industrial. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB.

Amanda Silva Barbosa

Bióloga. Especialista em Etnobiologia. Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental – UEPB.

Ediano Duarte Lima

Químico Industrial. Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental- UEPB.

Josivaldo Rodrigues Sátiro

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental- UEPB

Maria Virginia da Conceição Albuquerque

Bióloga. Especialista em Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável. Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental. Doutoranda em Engenharia Ambiental- UEPB.

Wilton Silva Lopes

Prof. Dr. Do departamento de Engenharia Sanitária Ambiental- UEPB.

Endereço⁽¹⁾: Rua/Av. Juvêncio Arruda, S/N. Bairro Universitário – Campina Grande – Paraíba -
CEP: 58109-790 - Basil - Tel: +55 (83) 3315-3300 - e-mail: annapaula.biteduc@gmail.com

RESUMO

A contaminação do meio ambiente por fármacos tem se tornado um assunto de interesse nos últimos anos, e tem sido detectados em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs), águas superficiais, água potável e também no solo. A ivermectina é um fármaco que pode ser usado tanto na medicina veterinária, e no tratamento de filariase nos seres humanos, sua solubilidade em água é baixa, e pode ser encontrada no meio ambiente porque grande parte não metabolizada são excretados no esgoto doméstico e também por meio dos excrementos dos animais já que o esterco é utilizado como fertilizantes em terras cultiváveis. A remoção desse fármacos na água pode ser obtida utilizando tecnologias avançadas de tratamento, como o processo oxidativo avançado (POA). Os ensaios foram realizados em um reator fotocatalítico tipo tanque ao longo de 180 minutos, foram utilizada esferas de TiO_2 /Alumina no processo de degradação da Ivermectina. A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada de 15 W, e a



agitação do sistema foi proporcionada pelo uso de uma mesa agitadora. Os resultados obtidos demonstraram que as esferas foram eficientes e que o percentual de degradação da ivermectina obtido foi acima de 70% nos primeiros 60 minutos de ensaio, e a partir deste intervalo não houve variação significativa na taxa de degradação.

Palavras-chave: Água, Degradação, Esferas de TiO_2 / Alumina, Fármaco, Ivermectina, Processo oxidativo Avançado, Meio Ambiente.

INTRODUÇÃO/OBJETIVOS

A contaminação do ambiente aquático por micropoluentes tem sido documentada no mundo todo e constitui uma das maiores preocupações que tem surgido no que diz respeito à escala local, regional e global. Esses micropoluentes se não removidos durante o processo de tratamento de água, podem causar a depreciação da qualidade das águas (CARLOS, 2011), representando impactos negativos à ecologia dos ambientes aquáticos e riscos à saúde humana. Os efeitos adversos causados por compostos farmacêuticos incluem toxicidade aquática, desenvolvimento de resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e distúrbios endócrinos (KÜMMERER, 2004). A preocupação ambiental está relacionada a algumas características dos fármacos como, lipofilicidade, baixa volatilidade e, frequentemente, baixa biodegradabilidade.

Os fármacos encontrados no ambiente aquático, podem ser detectados na água em concentrações variando de ng/L a mg/L, e podem entrar no ambiente a partir da dispersão inadequada desses produtos no contribuindo para tornar seus resíduos disponíveis ao homem por meio da água, do solo e do ar, causando impactos sobre o meio ambiente e afetando a saúde pública (ANVISA, 2013).

A ivermectina é um fármaco, e é derivada da avermectina B1 (comercialmente conhecida como abamectina produzida naturalmente é uma mistura de homólogos, contendo cerca de 80% do homólogo B1a e 20% do homólogo B1b. A ivermectina é, então, produzida pela saturação de uma dupla ligação na posição C22-23 (DANAHER *et al.*, 2006). Possuem como fórmulas moleculares $\text{C}_{48}\text{H}_{74}\text{O}_{14}$ para a ivermectina B1a e $\text{C}_{47}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$ para a ivermectina B1b, com pesos moleculares de 875 e 861 g.mol^{-1} , respectivamente (EUROPEAN, 2007). É um pó cristalino branco, moderadamente solúvel em água, solúvel em metanol, este antiparasitário é um dos mais utilizados no tratamento de várias infecções por nemátodos e artrópodes que infectam animais domésticos e seres humano devido seu elevado potencial de eficiência (LOURENCAO *et al.* 2016). Em humanos sua principal aplicação é no controle da filariase (KITZMAN *et al.*, 2006).



Suas moléculas são absorvidas pelos seres vivos, e parcialmente metabolizadas, e finalmente excretadas do corpo por isso encontramos resíduos desse micropoluinte na água, a substância possui característica lipofílica (solubilidade em água de $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$) o que garante sua elevada eficácia em baixas doses (DAL BOSCO, 2012)..As avermectinas, incluindo a ivermectina, geralmente não são degradadas ou facilmente removidas da água por sistemas convencionais de tratamento, fato que limita as opções de remoção. Atualmente um dos métodos mais utilizados como alternativa para a remoção desses poluentes e de efluentes com elevada carga orgânica são os processos oxidativos avançados (POA) que se baseia em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) que tem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes de maneira rápida e não seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa do contaminante, estes processos visam à eliminação de poluentes com baixa biodegradabilidade (TARR, 2003,DALLEGRAVE, 2012).

A fotocatalise heterogênea é baseada na ação da radiação UV sobre a superfície das partículas do semicondutor, levando à formação de pares elétron-lacuna, os quais podem simplesmente se recombinar entre si ou reagir com diretamente com diferentes espécies(BARROS, 2014).O dióxido de titânio é o catalisador mais usado na degradação de compostos orgânicos por suas propriedades ótica e eletrônica, estabilidade química, possibilidade de ativação por luz solar, apresenta insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, baixa toxicidade e baixo custo (CORDEIRO et al., 2004). Um dos grandes desafios na utilização do TiO_2 em suspensão no tratamento fotocatalítico é por ele ser um pó fino fica suspenso no reator fotocatalítico o que dificulta o processo, por isso a imobilização de suas partículas na forma de esferas proporcionará uma facilidade na recuperação e reutilização, além de manuseio mais fácil. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência das esferas de TiO_2 /Alumina assistida por radiação UV na degradação da Ivermectina.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho tem como estudo a avaliação da presença de Ivermectina na água, então chegou-se a conclusão de que o uso de esferas de TiO_2 /Alumina seriam de grande relevância no tratamento por serem fáceis de recuperar e reutilizar diferente da utilização do dióxido suspenso.



O sistema experimental foi montado e monitorado nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológicos de Esgotos Sanitários (EXTRABES) pertencente à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) e Universidade Federal da Paraíba, situada na cidade de Campina Grande na zona do Agreste do Estado da Paraíba.

Na água de estudo foi adicionada a Ivermectina adquirido da sigma Aldrich, foi escolhida por causa do seu alto volume de consumo, persistência no meio ambiente, além do seu fácil acesso pois é utilizado no tratamento de animais e também no de seres humanos. Foram utilizadas esferas de TiO_2 /Alumina produzidas na extrabes.

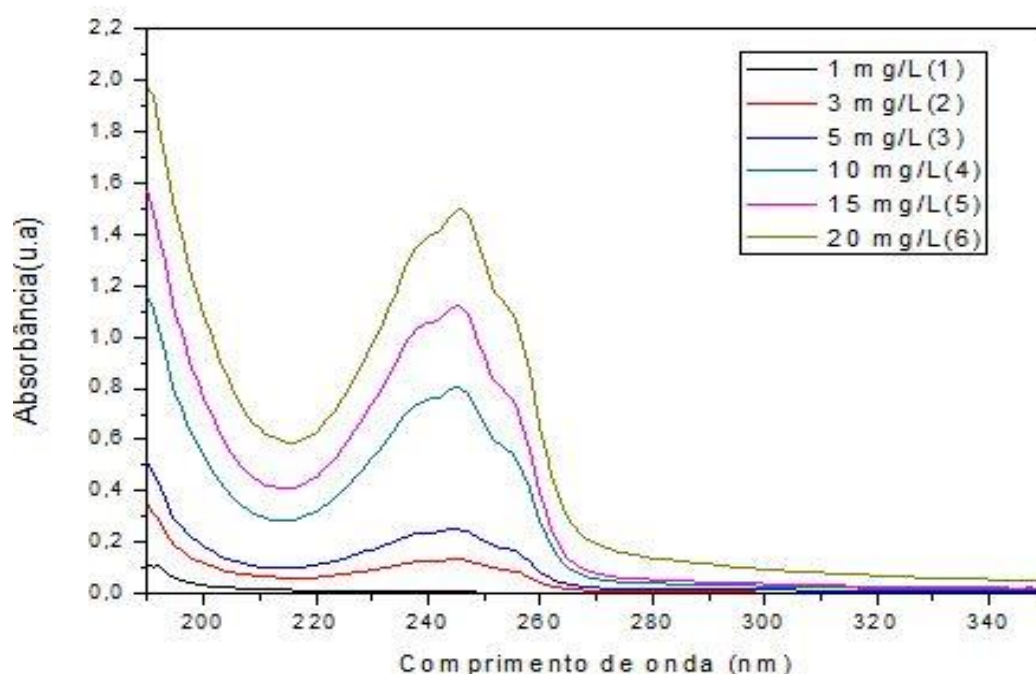
Os ensaios de degradação da Ivermectina foram executados escala de bancada em um reator fotocatalítico do tipo tanque compostos por uma câmara de madeira com volume de $0,39 \text{ m}^3$, sendo $0,65 \text{ m}$ de altura, 1 m de comprimento e $0,60 \text{ m}$ de largura. Esta câmara possui três lâmpadas germicidas acopladas (tipo FL T8 de 15 W cada, que emitem radiação UV no comprimento de onda de 254 nm), a distância das lâmpadas foi de 10 cm e a radiação foi de $3,46 \text{ mW/cm}^2$, essa radiação foi medida por um radiômetro 9811 (Cole Parmer, EUA) previamente calibrado em 254 nm . Dentro desse reator colocou-se uma mesa agitadora da Tecnal TE-141 que teve como objetivo homogeneizar as esferas e manter o meio reacional oxigenado. Foram realizados testes para escolher qual pH e tempo ótimos para a degradação da ivermectina, as condições usadas nos testes foram: 10 mg/L de Ivermectina, $\text{pH} = 9$ e variação da concentração das esferas de 10 g/L , 14 g/L e 20 g/L e o tempo de 60 , 120 e 180 minutos, após o término as amostras eram centrifugadas para a remoção de sólidos suspensos. Foram utilizados 50 mL da solução e colocada em erlenmeyers de 125 mL , em seguida colocados em uma mesa agitadora que está dentro da câmara de madeira, a uma distância das lâmpadas de 10 cm . O pH foi determinado pelo método potenciométrico em um medidor de pH previamente calibrado com solução tampão de pH $4,0$ e $7,0$. As lâmpadas foram ligadas 30 minutos antes de cada experimento.

Curva de calibração para degradação da ivermectina no UV-visível

Inicialmente foi preparada uma solução de Ivermectina de 250 mg/L em metanol. A partir desta solução foram preparados padrões em água nas seguintes concentrações $1,3,5,10,15$ e 20 mg/L para a obtenção da curva analítica a partir dos dados de espectroscopia UV obtidos em um Espectrofotômetro UV-vis da Shimadzu (Modelo UV-1800).



Figura 1: Espectro de varredura no UV da solução de Ivermectina em diferentes concentrações.



Podemos observar na Figura 1, que o comprimento de onda máximo é em 245 nm. A partir desses espectros de absorção a concentração final das amostras foi obtida pela equação abaixo:

$$\text{Absorção(u.a)} = 0,0806 \times C_{\text{final}} - 0,0916 \quad R^2 = 0,9929$$

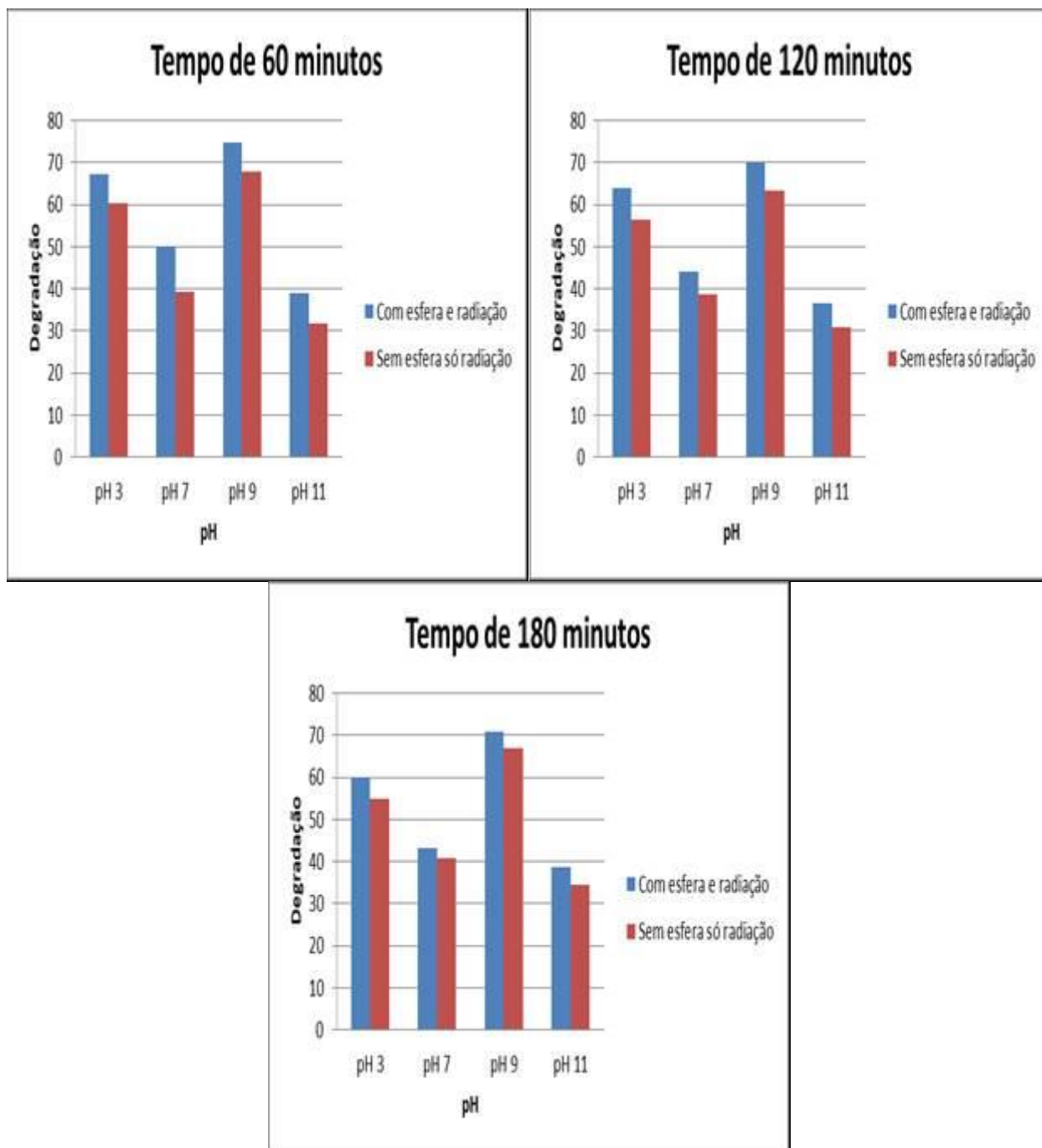
Onde C_{final} é a concentração final de Ivermectina.

RESULTADOS/DISCUSSÃO

Para a avaliação da degradação da ivermectina inicialmente foram realizados testes para a determinação do pH ideal, variando entre 3, 7, 9 e 11 nos respectivos tempos de 60,120 e 180 minutos e manteve a massa de esferas fixas em 15 gramas como mostra a figura 2.



Figura 2- Comparação do melhor pH para realizar o teste de degradação



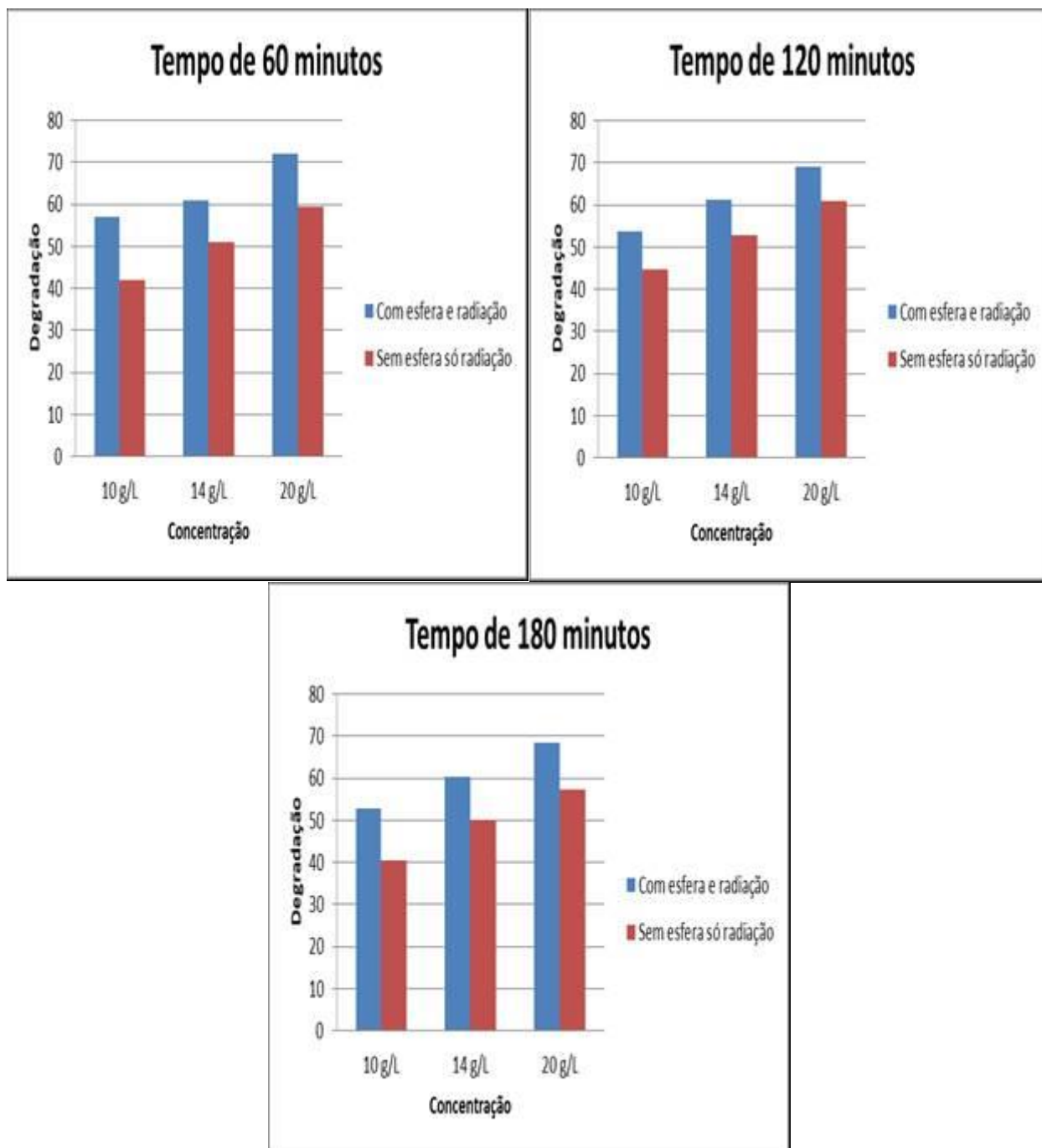
Observa-se que o pH=9 foi o que obteve percentagem de degradação acima de 70% isso pode ser explicado devido ao aumento de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) no meio reacional, que por sua vez, induzem a formação de mais radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) (GUPTA et al., 2011).

Os experimentos realizados sem as esferas apenas com radiação UV foi para efeito de comparação e obteve uma percentagem de degradação acima de 60% para o pH=9.



Após a determinação do pH ótimo, foi realizado o teste variando as concentrações de esferas no mesmo intervalo de tempo de 60, 120 e 180 minutos como mostra a figura 3.

Figura 3 – Comparação da degradação da Ivermectina nos tempos de 60, 120, e 180 minutos com esferas e com radiação UV e sem esferas apenas com radiação UV.



Observa-se que a degradação da ivermectina foi de aproximadamente 72% no tempo de 60 minutos de irradiação com a maior concentração de esferas e a partir deste intervalo não houve variação significativa na taxa de degradação para os demais tempos na mesma concentração.



Para as amostras com a ausência das esferas e na presença da radiação UV o percentual de degradação para todos os tempos estudados foi bem abaixo dos feitos com as esferas, obtendo valor acima de 35%.

CONCLUSÃO

Conclui-se que o processo de degradação da ivermectina avaliado neste estudo atingiu o objetivo do trabalho, pois nas condições estudadas a degradação com o uso das esferas na presença da radiação UV apresentou um percentual de degradação de 72% para o tempo de 60 minutos, observando que o pH influenciou também na degradação. A espectrofotometria na região do visível possui como vantagens o baixo custo e a fácil execução. Porém, vale ressaltar que a escolha do processo depende também das características do efluente a ser tratado.

REFERÊNCIAS

- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. República Federativa do Brasil. **Logística Reversa para o descarte de medicamentos**. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, Brasília, 2013. 138p.
- BARROS, Allen Lopes de. **Estudos de degradação de fármacos em meio aquoso por processos oxidativos avançados**. 2014. 99 f. Tese (doutorado em química)- Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2014.
- CARLOS, E. A. **Determinação simultânea de trihalometanos e agrotóxicos e agrotóxicos em água empregando microextração em fase sólida e microextração em gota única por cromatografia gasosa**. 2011. 89 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Departamento de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2011.
- CORDEIRO, A. C. S.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas* sp. **Química Nova**, Vol. 27, No. 5, 689-694, 2004.
- DAL BOSCO, S. M. **Degradação de ivermectina por processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- DANAHER, M.; HOLWELLS, L.C.; CROOKS, S.R.H.; CERKVENIK-FLAJS, V.; O'KEEFFE M. Review of methodology for the determination of macrocyclic lactone residues in biological matrices. **Journal of Chromatography B**, 844:175-203, 2006.



- DALLEGRAVE, A. **Determinação de hormônios estrógenos e progestágenos em amostras ambientais por GC-MS.** 112f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2012.
- EUROPEAN, Pharmacopoeia. 6. ed. Strasbourg: Council of Europe, 2007.
- KITZMAN, D.; WEI, S-Y.; FLECKENSTEIN, L. **Liquid chromatographic assay of ivermectin in human plasma for application to clinical pharmacokinetic studies.** Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 40, pp. 1013-1020, 2006.
- KÜMMERER K. Resistance in the Environment. J. Antimicrob. Chemother., v. 54, n.2, p.311–320, 2004.
- LOURENCAO, Bruna C. et al. **Amperometric flow-injection determination of the anthelmintic drugs ivermectin and levamisole using electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 222, p. 181-189, 2016.
- TARR, M.A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications.** New York: Marcel Dekker, 2003.