

DEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO EM EFLUENTE SINTÉTICO ATRAVÉS DA TÉCNICA DE OZONIZAÇÃO

JULIA KAIANE PRATES DA SILVA¹; JÉSSICA DA ROCHA ALENCAR BEZERRA DE HOLANDA²; JÉSSICA TORRES DOS SANTOS²; CAROLINE MENEZES PINHEIRO²; MAURIZIO SILVEIRA QUADRO³

¹Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária - UFPel – juliakaiane.prates@hotmail.com

²Professora DE IFPI e Mestranda UFPel – PPGCamb - jessica.rocha@ifpi.edu.br

²Mestranda UFPel - PPGCamb - jessica_jesantos@hotmail.com

²Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária – UFPel – carolsmnz3@gmail.com

³Professor UFPel – mausq@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias analíticas permitiu identificar diversos tipos de contaminantes em diferentes matrizes ambientais. Neste contexto, os fármacos têm se destacado por apresentarem-se como uma categoria de contaminantes emergentes frequentemente detectado em águas superficiais e efluentes (SILVA, 2017). Segundo o mesmo autor, o alto índice de consumo de fármacos pela população, especialmente vinculado ao descarte inadequado dos resíduos domésticos, são os principais fatores associados a esse tipo de contaminação.

O diclofenaco é um analgésico e anti-inflamatório não esteroidal, frequentemente consumido para a eliminação de dor e inflamação. Embora, tenha sido comprovado a fotodegradação do diclofenaco em condições ambientais naturais (MEZZELANI et al., 2018), ainda é um dos compostos mais frequentes detectados nas águas superficiais em concentrações que chegam até $10.900 \mu\text{g L}^{-1}$ (STELATO et al., 2016).

Este contexto, indica que há uma entrada significativa e contínua deste medicamento no ambiente, o que pode ser explicado em parte pela ineficiência dos tratamentos biológicos normais na remoção deste composto (COELHO et al., 2009). Embora a toxicidade do diclofenaco seja relativamente baixa e seus efeitos agudos, foi demonstrado que, em combinação com outras substâncias presentes em água, o efeito tóxico aumenta consideravelmente (CLEUVERS, 2004).

Portanto, cada vez mais há uma preocupação da comunidade científica em desenvolver e testar técnicas de tratamento alternativas, como ozonização e técnicas avançadas nos processos de oxidação. A ozonização é uma técnica de oxidação química que promove a decomposição completa ou parcial de poluentes orgânicos de difícil degradação (ROSADO, 2014). Deste modo, levando em consideração a ineficiência dos tratamentos convencionais na remoção de poluentes orgânicos de difícil degradação em corpos hídricos, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso da técnica de ozonização para a degradação do fármaco diclofenaco de sódio em efluente sintético.

2. METODOLOGIA

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Águas e Efluentes do Centro de Engenharias (Ceng), da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

O efluente aplicado no experimento foi preparado utilizando-se comprimidos de diclofenaco de sódio, da marca Medley, os quais foram macerados utilizando almofariz e pistilo até obterem o aspecto de pó. Em seguida, a solução

foi realizada usando os comprimidos em pó e água destilada, na concentração de 25 mg/L.

Para a determinação do diclofenaco de sódio foi utilizada a metodologia espectrofotométrica adaptada de Matin et al. (2005), onde primeiramente, construiu-se uma curva de calibração através de uma solução padrão de diclofenaco, diluída em diferentes concentrações previamente conhecidas. A técnica de ozonização foi realizada de acordo com a metodologia de Hoss (2019).

O efluente foi submetido a diferentes doses de ozônio, a fim de avaliar qual a melhor concentração para degradar o fármaco. A variação da substância foi realizada em duplicata, utilizando 4 tempos de ozonização, conforme na Tabela 1.

Tabela 1 - Aplicação de ozônio pela variação do tempo de operação

Tempo (minutos)	Quantidade de ozônio aplicada (mg O ₃)
1	1,47
2	2,94
3	4,41
4	5,88

Fonte: o autor

As análises dos parâmetros pH, condutividade e temperatura foram realizadas de acordo com a metodologia apresentada no Manual de Análise de Águas e Efluentes (QUADRO et al., 2016). O gráfico foi construído utilizando a ferramenta GraphPad Prism versão 8.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o tratamento, os parâmetros de pH, condutividade e temperatura para os tempos 1, 2, 3 e 4, realizados em duplicatas, sendo 0 o tempo sem tratamento, obtiveram os seguintes resultados, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros após o tratamento

Tempos (min)	pH	Condutividade	Temperatura
0	9,69	139,2	20,2
1	8,18	7,372	19,7
1.1	8,23	7,761	19,4
2	8,04	14,98	16,6
2.1	7,9	15,12	19,5
3	7,7	18,73	16,6
3.1	7,54	18,41	19,6
4	7,31	19,32	19,3
4.1	7,17	23,59	19,4

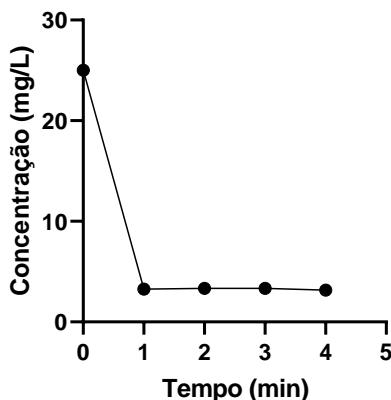
Fonte: o autor

O pH do meio manteve-se na faixa de 7,7 a 9,69, a condutividade variou de 7,372 a 139,2 e a temperatura média ficou entre 16,6 e 20,2. Através da determinação do parâmetro de pH, podemos observar que a degradação do diclofenaco ocorreu de forma indireta, já que o meio permaneceu alcalino (COELHO, 2009), como consequência o pH básico do meio acelera o processo de degradação. Assim, a oxidação indireta menos seletiva via espécies radicalares

causa uma remoção mais efetiva do fármaco devido a um intenso ataque eletrofílico aos grupos possuidores de elevada densidade eletrônica (ROSADO, 2014).

A o gráfico a seguir apresenta o perfil de decaimento da concentração em função do tempo de tratamento.

Degradação do Diclofenaco de sódio



Podemos observar que a velocidade de degradação das amostras ozonizadas contendo o fármaco diclofenaco é bem acentuada no início da reação, levando em consideração que no tempo 1 (min) quase toda a concentração é degradada pelo agente oxidante. Souza (2014) confirma que as concentrações de fármacos e os tempos de contato iniciais influenciam de maneira significativa na remoção dos microcontaminantes.

Rosado (2014) em seu estudo avaliando o decaimento da concentração dos fármacos, dipirona e paracetamol, em função do tempo e do tipo de tratamento (O₃ e O₃/UV), para valores de pH ácido, neutro e básico. Obteve resultados semelhantes nos tempos iniciais, para amostras ozonizadas com irradiação UV, contendo o fármaco paracetamol, caracterizando uma velocidade de degradação bem acentuada no início da reação independente do pH. Já para as amostras tratadas somente com O₃, teve-se que o decaimento mais acentuado ocorreu para valores de pH entre 7 e 12, os demais pH demonstraram um declínio lento. Para o fármaco dipirona, observou-se que o perfil de concentração é fortemente dependente do pH, para valores entre 3 e 7, foi necessário um tempo de 120 (min) para obter uma degradação mais eficiente. No entanto, observou-se que o processo em meio alcalino é mais acentuado tanto para o tratamento como O₃ quanto para O₃/UV.

Ibáñez et al. (2013) avaliaram a remoção dos contaminantes emergentes na água e no esgoto por processos oxidativos avançados com ozônio e ultrassons, entre os contaminantes avaliados o diclofenaco encontrava-se presente, eles utilizaram uma potência do ultrassom de 0 a 100% e uma dose de ozônio variável de 0 a 12 mg/L. Neste contexto, os dados encontrados revelaram que o tratamento com ozônio permitiu uma remoção eficaz da maioria dos contaminantes emergentes na água e no esgoto, obtendo maior remoção com doses de 7, 10 e 12 mg/L de ozônio. No entanto, o uso de ultrassom não se mostrou eficiente para esse fim, pois não foi capaz de remover a maioria dos contaminantes orgânicos detectados.

Portanto, a velocidade em tempos iniciais e a potência na remoção de fármacos como o diclofenaco de sódio são concordantes com a literatura e mostram que o processo de ozonização apresenta uma grande potencialidade como

tecnologia coadjuvante ao tratamento convencional de efluentes baseado no processo biológico (COELHO et al., 2009).

4. CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos pode-se concluir que o processo de degradação por ozonização do fármaco diclofenaco é uma técnica promissora, apresentando uma alta eficiência na remoção não só desse fármaco, mas de diversos outros contaminantes emergentes de difícil degradação.

Este estudo trouxe uma remoção do diclofenaco de sódio em tempo excepcional, o que o torna uma técnica com alta potencialidade em atuar tanto como uma tecnologia de tratamento prévio ou auxiliar aos tratamentos convencionais. Entretanto, ainda é necessário que haja estudos nessa área, a fim de pesquisar os subprodutos formados durante o processo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. **Ecotoxicol Environ Saf**, v.59, p. 309–15, 2004.
- COELHO, A. D; et al. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. **Science of The Total Environment**, v. 407, p. 3572-3578, 2009.
- HOSS, L. et al. Efeito da ozonização na fitotoxicidade de lixiviado de aterro sanitário. In: **CONGRESSO SUL-AMERICANO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE**, 2., Foz do Iguaçu, 2019, Anais... Foz do Iguaçu: Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2019. p. 1-6.
- IBÁÑEZ, M; et al. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. **Journal of Hazardous Materials**. v. 260, p. 389-398, 2013.
- MATIN, A.A.; FARAJZADEH, M.A.; JOUYBAN, A. A simple spectrophotometric method for determination of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations. **II Farmaco**. v. 60, p. 855-858, 2005.
- QUADRO, et al. **Manual de análises de águas e efluentes**. Pelotas: Editora UFPEL, 2016.
- ROSADO, F.G.L. **Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados**. 2014. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM.
- SILVA, M.P.L. **Contaminação de águas por diclofenaco e ibuprofeno: impacto ambiental e implicações ecotoxicológicas**. 2017. Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Farmácia. Departamento de Farmácia.
- SOUZA, B. P. **Avaliação da remoção de sulfametoxazol, diclofenaco e 17 β estradiol em água por meio de processo oxidativo com cloro**. 2014. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Departamento de Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.
- STELATO, E.S.; et al. Avaliação da presença de resíduos de anti-inflamatórios não esteroides nos córregos veado e cedro do município de presidente prudente (SP), Brasil. **RBCIAMB**, n. 39, p. 97-113, 2016.