



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE ARARAQUARA

ANA PAULA DOS SANTOS BATISTA

**DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS SULFONAMIDAS POR
PROCESSO FOTO-FENTON: IDENTIFICAÇÃO DOS
INTERMEDIÁRIOS**

Araraquara/SP

2012

**DEGRADAÇÃO DE ANTIBIÓTICOS SULFONAMIDAS POR
PROCESSO FOTO-FENTON: IDENTIFICAÇÃO DOS
INTERMEDIÁRIOS**

ANA PAULA DOS SANTOS BATISTA

**Tese apresentada ao instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de doutora em
Química**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara/SP

2012

ANA PAULA DOS SANTOS BATISTA

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 20 de abril de 2012.

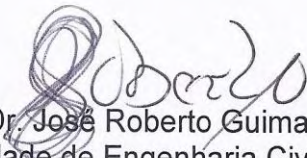
BANCA EXAMINADORA



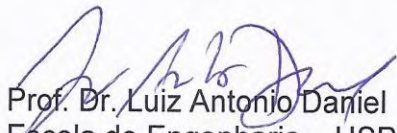
Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



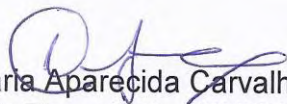
Profª Drª Angela Regina Araujo
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, Campinas



Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel
Escola de Engenharia – USP, São Carlos



Profª Drª Maria Aparecida Carvalho de Medeiros
Faculdade de Tecnologia / UNICAMP / Limeira

FICHA CATALOGRÁFICA

A447p Batista, Ana Paula dos Santos
Degradação de antibióticos sulfonamidas por processo foto-Fenton : identificação de intermediários / Ana Paula dos Santos Batista – Araraquara : [s.n], 2012
85 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Química analítica. 2. Processo foto-Fenton. 3. Complexos de ferro. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Ana Paula dos Santos Batista

Nome em citações bibliográficas: BATISTA, A. P. S.

Sexo: Feminino

E-mail: nocomputador@gmail.com

Curriculum Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7584899218008887>

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO, UNESP, BRASIL.

2008-2012

Doutorado em Química.

Título: Degradação de antibióticos sulfonamidas por Processo Foto-Fenton: Identificação dos Intermediários.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

UNIVERSITY OF CALIFORNIA IRVINE, UCI, ESTADOS UNIDOS

05/2011 a 10/2011

Estágio de doutorando no exterior

Department of Civil and Environmental Engineering.

Título: Degradation of sulfonamides antibiotics by Advanced Oxidation Process: identification of intermediates.

Orientador: Prof. Dr. William J. Cooper

Bolsista: Processo BEX: 0049/11-5, Programa de Doutorando no Brasil com Estágio no Exterior.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, UFS, BRASIL.

2006 – 2008

Mestrado em Química

Título: Caracterização das propriedades físico-químicas de turfas in natura e modificadas e sua aplicação na remoção de Cr (III)

Orientadora: Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão.

Bolsista: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

2002 – 2005

Graduação em Química

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO, UNESP, BRASIL.

Estágios:

03/2010 - 07/2010

Estágio docência na disciplina de Espectroanalítica com a turma do 3º período do curso de bacharelado em Química sob a supervisão da Profa. Dra. Marisa Spirandeli Crespi.

08/2009 - 12/2009

Estágio docência na disciplina de Eletroanalítica com a turma do 4º período do curso de bacharelado em Química sob a supervisão dos profs. Dr. Nelson Ramos Stradiotto e Hideko Yamanaka.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, UFS, BRASIL.

Estágios:

Livre Docência nas disciplinas de Laboratório de Química (106301-Turma M4) e Química Analítica Agrícola II (106078 - Turmas T1 e T2).

Estágio no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP), no Departamento de Química da UFS. Carga horária semanal de 20 horas, realizando análises de combustíveis líquidos.

Estágio no Laboratório de Química Analítica Ambiental, no Departamento de Química da UFS. Carga horária semanal de 20 horas, realizando análises químicas de água para o projeto "Qualidade da água das fontes de abastecimento do Estado de Sergipe".

Representante dos Discentes

Representante dos Discentes do Curso de Mestrado do Núcleo de Pós-Graduação em Química

4. ARTIGOS PUBLICADOS

BATISTA, A.P.S.; ROMAO, L. ; ARGUELHO, M ; GARCIA, C ; ALVES, J ; PASSOS, E ; ROSA, A . Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials** 163 (2009) 517–523.

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation - iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 232 (2012) 8– 13;

5. APRESENTAÇÕES DE TRABALHO ORAL

2011

San Diego/CA, Estados Unidos.

17th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil (AOTs-17)

Degradation of sulfonamide with different substituent groups by photo-Fenton.

2011

Costa Mesa/CA, Estados Unidos.

Fourth International Water Association (IWA) Specialty Conference.

NOM Present in Biosorbent Peat for Decontamination of Water Containing.

6. APRESENTAÇÕES DE TRABALHO PAINEL

2010

São Pedro/SP

Encontro Nacional de Química Ambiental

Degradação de sulfonamidas induzida por irradiação de complexo policarboxilato de Fe(III).

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P.

2009

São Paulo/SP, Brasil

V Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados

Influência da fonte de ferro sobre a degradação do antibiótico sulfatiazol por processo foto-Fenton.

BATISTA, A. P. S.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.

2009

Araraquara/SP

17-Encontro Regional da Sdq-Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti

Degradação de sulfonamidas por processo foto-Fenton.

BATISTA, A. P. S.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.

Dedico este trabalho ao todos
brasileiros que custearam, por
pagamento de impostos, meus
estudos tanto no exterior como aqui
dentro do país.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus por ter me ajudado desde início até o fim do curso de doutorado. Agradeço por seu amor.

Muito grata estou ao meu pai, José Batista Filho, por me conceder suporte financeiro e por me apoiar sempre. Também a minha mãe, Antônia Maria dos S. Batista, por dedicar seu tempo e consolo em todos os momentos que necessitei. Ao meu querido Levi A. de Souza pelo apoio emocional nos momentos críticos que passei durante o doutorado, meu presente divino. A minha amiga Adriana C. Velosa por me conceder parte de seu tempo no laboratório para discussão de artigos, troca de ideias, resolução de meus questionamentos e por me ajudar a compreender fotoquímica. Obrigada minha querida amiga e parceira.

À Prof. Dra. Raquel Fernandes P. Nogueira pela confiança e orientação. Ao meu amigo Thiago Henrique G. da Silva por seu auxílio e amizade durante o curso. À minha amiga Thaís T. Guaraldo por me ajudar durante entrega e recebimento de documentos no IQ. A todos que tive privilégio de conhecer no Instituto de Química de Araraquara, desde alunos a funcionários.

Aos amigos que conheci na Califórnia durante meu estágio na UCI em Irvine, em especial ao Prof. Dr. William J. Cooper, Prof. Dr. John Greaves, Prof. Dr. George Miller e minhas amigas: Barbara Cottrel, Maria Lima, Neidite e Ruth Ismerio.

Aos meus queridos da Igreja Adventista do Sétimo Dia.

A CAPES pelo apoio financeiro tanto no Brasil como no Exterior (BEX processo nº. 0049/11-5).

Enfim, a todos que direta e indiretamente colaboraram para realização desse trabalho. Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	11
LISTA DE TABELAS	15
RESUMO.....	16
ABSTRACT	17
1. Introdução	18
1.1 Equilíbrio das espécies solúveis de Fe(III): hidrólise	20
1.2 A química do Ferro.....	21
1.3 Degradação de poluentes orgânicos por Processos Oxidativos Avançados (POA)	24
1.3.1 Processo Fenton e foto-Fenton	25
1.3.1.1 Utilização de complexos de ferro no processo foto-Fenton.....	25
1.3.2 Geração de radicais hidroxila por irradiação gama da água	27
1.4 Antibióticos no meio ambiente.....	28
1.5 Mecanismo de ação e propriedades químicas das sulfonamidas	30
2. Objetivos	34
3. Materiais e métodos	35
3.1 Reagentes	35
3.2 Degradação dos antibióticos	37
3.2.2 Processo foto-Fenton com radiação solar	38
3.2.3 Experimentos com radiação gama	38
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS	39
3.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)	39
3.3.2 Determinação da concentração residual de H ₂ O ₂	39
3.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	39
3.3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLAE-EM).....	40
3.3.4 Determinação de Fe ²⁺ e Fe ³⁺	41
3.3 Testes estatísticos.....	41

4. Resultados e discussão.....	42
4.1 Linearidade e limites de detecção e quantificação de SDZ e STZ	42
4.2 Experimentos controle.....	45
4.3 Fotólise de complexos de Fe(III): remoção de carbono orgânico total (COT) e formação de Fe(II).....	45
4.4 Efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂	49
4.5 Efeito da complexação de íons Fe ³⁺	51
4.6 Efeito do pH.....	55
4.7 Efeito do substituinte	57
4.8 Identificação dos intermediários de degradação de sulfonamidas por irradiação gama da água e processo foto-Fenton	60
4.8.1 Intermediários de degradação da sulfadiazina (SDZ).....	61
4.8.2 Intermediários de degradação de sulfatiazol (STZ)	65
4.8.3 Rota de degradação da sulfadiazina (SDZ) e sulfatiazol (STZ) por processo oxidativo avançado.....	70
5. Conclusão	74
6. Perspectivas.....	75
Referências	76

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ciclo catalítico iniciado por fotólise de complexos de metais de transição. Transferência de elétron do ligante ao metal (LMCT) no seio de uma solução via: (A) transferência de carga por esfera externa ou por (B) transferência de carga por esfera interna. M é o íon metálico central; D é o elemento doador de elétron e L é o ligante. (Adaptado de Cieśła *et al.*, 2004)..... 22
- Figura 2.** Esquema reacional da fotólise de complexos Fe(III)-oxalato. 23
- Figura 3.** Esquema reacional da fotólise de Fe(III)-citrato. 23
- Figura 4.** Espécies Reativas de Oxigênio..... 24
- Figura 5:** Etapas para síntese do ácido fólico..... 31
- Figura 6:** Molécula de ácido fólico. Esquema de substituição do ácido p-aminobenzóico (PABA) por sulfonamida na molécula do ácido fólico. 32
- Figura 7:** Estrutura molecular das sulfonamidas sulfadiazina e sulfatiazol. 38
- Figura 8.** Esquema do reator com lâmpada de luz negra com recirculação. 42
- Figura 9.** Cromatogramas obtidos por detector UV em (a) 265 nm para SDZ e (b) 284 nm para STZ. Concentrações iniciais: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹ em pH= 2,5..... 43
- Figura 10.** Determinação gráfica das curvas de linearidade da solução de SDZ por: (a) curva analítica clássica; (b) gráfico da razão sinal/concentração vs. concentração em escala logarítmica..... 44
- Figura 11.** Determinação gráfica das curvas de linearidade da solução de STZ: (a) curva analítica clássica; (b) gráfico da razão sinal/concentração vs. concentração em escala logarítmica. 43
- Figura 12.** Espectros de absorção de antibióticos SDZ e STZ e espectro de emissão lâmpada UV-A..... 46
- Figura 13.** (A) Mineralização de Fe(III)-oxalato e Fe(III)-citrato e (B) concentração de Fe²⁺ formado durante irradiação dos complexos por luz negra em pH 2,5 na ausência (símbolos abertos) e presença (símbolos fechados) de H₂O₂. Concentração inicial: COT_{Fe(III)-oxalato} = 13,4 mg L⁻¹; COT_{Fe(III)-citrato} = 13,1 mg L⁻¹; Fe(III)-oxalato= Fe(III)-citrato= Fe(NO₃)₃ = 0,2 mmol

L^{-1} ; $H_2O_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. (-■-) Fe(III)-oxalato, (-●-) Fe(III)-citrato e (-▲-) Fe(III)-aquocomplexo..... 48

- Figura 14.** Influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de SDZ (A) e STZ (B) durante irradiação em pH 2,5 na presença de $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ 49
- Figura 15.** Remoção de COT durante irradiação de solução contendo (A) SDZ e (B) STZ em pH 2,5 e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ 50
- Figura 16.** Consumo de peróxido de hidrogênio durante irradiação de solução contendo (A) SDZ e (B) STZ em pH 2,5. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; Fe(III)-oxalato (símbolo fechado) ou $Fe(NO_3)_3$ (símbolo aberto) = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 : -■- $2,5,0 \text{ mmol L}^{-1}$; -●- $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$; -▲- $7,5,0 \text{ mmol L}^{-1}$; -▼- 10 mmol L^{-1} 51
- Figura 17.** Influência do pH na degradação de (A) SDZ e (B) STZ. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; Fe(III)-oxalato ou $Fe(NO_3)_3 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $H_2O_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ 52
- Figura 18.** Concentração de Fe^{3+} (-●-) e Fe^{2+} (-■-) durante irradiação de solução Fe(III)-aquocomplexo (íon ferro livre) $Fe(NO_3)_3$ por luz negra na presença de H_2O_2 em pH 2,5. Concentração inicial: $Fe(NO_3)_3 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $H_2O_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ 53
- Figura 19.** Concentração de Fe^{2+} durante irradiação de solução contendo (A) SDZ e (B) STZ em pH 2,5. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; Fe(III)-oxalato ou $Fe(NO_3)_3 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $H_2O_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ 54
- Figura 20.** Espectro de absorção do complexo formado entre Fe(II) e 1,10-fenantrolina na ausência e presença de sulfadiazina e sulfatiazol. $\lambda_{m\acute{a}x.} = 510 \text{ nm}$ 54
- Figura 21.** Constante de velocidade pseudo-primeira ordem para degradação de SDZ e STZ em diferentes valores de pH. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; Fe(III)-oxalato ou $Fe(NO_3)_3 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $H_2O_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ 56

- Figura 22.** Comparação da degradação da SDZ e STZ em alta concentração (50 mg L⁻¹) em pH 2,5. Concentração inicial: SDZ = STZ = 50 mg L⁻¹; Fe(III)-oxalato = 0,2 mmol L⁻¹ ; H₂O₂= 5,0 mmol L⁻¹ 58
- Figura 23.** Possíveis posições de ataque de radical hidroxila na estrutura da sulfadiazina (SDZ) e sulfatiazol (STZ) e suas estruturas de ressonância do intermediário após substituição eletrofílica aromática na (A) pirimidina e (B) tiazol. 59
- Figura 24.** Degradação de SDZ e STZ por processo foto-Fenton usando simulador solar. Concentração inicial: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹; Fe(III)-oxalato = 0,2 mmol L⁻¹; H₂O₂= 5,0 mmol L⁻¹ em pH 2,5. 60
- Figure 25:** Espectro de massas de sulfadiazina. 61
- Figura 26:** Cromatogramas LC/MS de amostras retiradas durante degradação de sulfadiazina (SDZ) por radiação gama em diferentes doses de energia: A) 2 kGy, B) 1 kGy and C) 0,5 kGy. Condições iniciais: Sulfadiazina = 0,10 mmol L⁻¹. Condição da fase móvel: (A) 2% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético 62
- Figura 27:** Espectros ESI(+)-MS referentes aos intermediários de degradação de sulfadiazina por radiação gama. Condições iniciais: Sulfadiazina = 0,10 mmol L⁻¹; dose de energia = 2 kGy..... 63
- Figura 28:** Cromatograma LC/MS da amostra retirada do experimento de degradação de SDZ em pH 2,5 na presença de 5,0 mmol L⁻¹, H₂O₂ e 0,20 mmol L⁻¹ de Fe(III)-oxalato durante: A) 5 min; B) 1 min; C) 0 min de irradiação em simulador solar. Condição da fase móvel: (A) 2% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético.. 64
- Figura 29:** Espectros de massas referentes aos intermediários de degradação de sulfadiazina por processo foto-Fenton durante 5 min de irradiação em simulador solar em pH 2,5 na presença de 5,0 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 0,20 mmol L⁻¹ de Fe(III)-oxalato..... 65
- Figure 30:** Espectro de massas de sulfatiazol. 66
- Figure 31:** Cromatograma LC/MS de amostra retirada do experimento de degradação de sulfatiazol por radiação gama em diferentes doses de energia absorvida: A) 2,0 kGy, B) 1 kGy and C) 0,5 kGy. Condições

- iniciais: sulfatiazol = 0,10 mmol L⁻¹. Condição da fase móvel: (A) 3% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético. 67
- Figura 32:** Espectro de massas referentes aos intermediários de degradação de sulfadiazina por radiação gama em diferentes doses de energia absorvida: A) 2 kGy; B) 1 kGy. Condições iniciais: sulfatiazol = 0,10 mmol L⁻¹. 68
- Figura 33:** Cromatograma LC/MS da amostra retirada do experimento de degradação de STZ em pH 2,5 na presença de 5,0 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 0,20 mmol L⁻¹ de Fe(III)-oxalato durante: A) 7 min, B) 5 min e C) 0 min de irradiação em simulador solar. Condição da fase móvel: (A) 3% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético. 69
- Figura 34:** Espectro de massas referentes ao intermediário de degradação de sulfatiazol por processo foto-Fenton gerado após 7 min de irradiação em simulador solar em pH 2,5 na presença de 5,0 mmol L⁻¹ H₂O₂ e 0,20 mmol L⁻¹ de Fe(III)-oxalato. 69
- Figura 35:** Rota de degradação de sulfadiazina (SDZ) por processos oxidativos avançados: RG - processo irradiação gama da água por radiação gama; FF- processo foto-Fenton. 71
- Figura 36:** Rota de degradação de sulfatiazol (STZ) por processos oxidativos avançados: RG- processo irradiação gama da água por radiação gama; FF- processo foto-Fenton. 72
- Anexo 1:** Espectro da lâmpada de xenônio cerâmica de 175 W de potência de irradiância média de 1000 W m⁻² do simulador solar Luzchem LZCX-SSR. Fonte: www.luzchem.com 83
- Anexo 2:** Proposta de oxidação partindo do intermediário dos íons protonados [M + H]⁺ de: *m/z* 301 (M = 300) e *m/z* 345 (M = 344) para chegar ao intermediário de íon protonado [M + H]⁺ de *m/z* 283 (M = 282). 84
- Anexo 3:** Proposta de oxidação partindo da molécula de STZ [M + H]⁺ de *m/z* 256 (M = 255) para chegar ao intermediário de íon protonado [M + H]⁺ de *m/z* 284 (M = 283). 85

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Condições utilizadas nas determinações de antibióticos por CLAE em coluna C-18 5 μ (250mm X 4,60 mm) a 40 °C. Vazão= 1 mL min⁻¹. t_r= tempo de retenção, λ = comprimento de onda de detecção 43
- Tabela 2.** Equações das curvas analíticas intervalo de linearidade, coeficientes de correlação (r), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os contaminantes estudados..... 45
- Tabela 3.** Efeito do pH na velocidade de degradação de SDZ e STZ por processo foto-Fenton após 8 minutos de irradiação na presença de Fe(III)-oxalato 56

RESUMO

A degradação foto-Fenton dos antibióticos sulfonamidas sulfadiazina (SDZ) e sulfatiazol (STZ) mediados por Fe(III)-oxalato foi estudada nesse trabalho. A influência da complexação de íons ferro, a concentração de H_2O_2 e o pH na velocidade inicial de degradação dos antibióticos foi avaliada. A degradação de SDZ e STZ foi melhorada na presença de Fe(III)-oxalato em comparação a $Fe(NO_3)_3$, alcançando completa degradação após 8 minutos de irradiação em pH 2,5 na presença de 5 mM H_2O_2 (equivalente a $[H_2O_2]/[antibiótico] = 50$). Também foi possível estender a faixa de pH do processo foto-Fenton na presença de Fe(III)-oxalato alcançando mais de 69% de degradação em pH 6, embora sem significativa mineralização. A comparação da cinética de degradação dos antibióticos indicou que a STZ é mais recalcitrante provavelmente devido à baixa densidade eletrônica do seu anel tiazol em relação ao anel pirimidínico na SDZ. Experimentos de fotodegradação das sulfonamidas por irradiação gama da água na presença de N_2O foram executados e seus produtos de degradação, identificados por análise LC/MS, foram comparados àqueles formados por processo foto-Fenton. Os intermediários de degradação formados são compostos hidroxilados após entrada de grupos hidroxilas no anel benzênico assim como no anel pirimidínico na molécula da SDZ e no anel tiazol na molécula da STZ, seguido por abertura dos anéis durante processo de descarbonilação.

ABSTRACT

The photo-Fenton degradation of the sulfonamide antibiotics sulfadiazine (SDZ) and sulfathiazole (STZ) mediated by Fe(III)-oxalate was studied in this work. The influence of iron complexation, H₂O₂ concentration and pH on the initial SDZ and STZ degradation rate was evaluated. Degradation of both antibiotics is improved in the presence of Fe(III)-oxalate in comparison to free iron, achieving complete degradation after 8 min irradiation at pH 2.5 in the presence of 5 mM H₂O₂ (equivalent to H₂O₂/antibiotic = 50). It was also possible to extend pH range of the photo-Fenton reaction by the use of Fe(III)-oxalate reaching more the 69% degradation at pH 6, however without significant mineralization. Comparison of the degradation kinetics of both sulfonamides indicated higher recalcitrance of STZ due to the lower electron density of its thiazol ring in relation to pyrimidine ring in SDZ. The sulfonamides photodegradation experiments by water gamma-irradiation in presence of N₂O were also executed and their by-products, identified by LC/MS analysis, were compared to that formed from photo-Fenton process. The intermediates of degradation formed are hydroxylated compounds with entrance of hydroxyl group in the benzenic ring as well as in both pyrimidine ring in the SDZ molecule and thiazole group in the STZ ring, followed by rings opening during decarbonylation process.

1. Introdução

A preocupação quanto à contaminação de águas tem incentivado estudos que buscam desenvolver métodos eficientes para remoção de substâncias refratárias. Investigações ambientais têm apontado a presença de resíduos de fármacos em solo e águas superficiais (CHRISTIAN, 2003; CAPLETON *et al.*, 2006; KEMPER, 2008). Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser considerados como uma opção para resolver este problema ambiental devido principalmente à sua eficiência de oxidação de poluentes orgânicos e boa relação custo/benefício (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Os POA foram definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987). Este radical, além de alto poder oxidante, apresenta baixa seletividade possibilitando a degradação de um grande número de contaminantes, em um tempo relativamente curto. A oxidação de poluentes orgânicos pelo radical hidroxila ocorre segundo três mecanismos básicos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar.

A reação de Fenton (Equação 1) tem sido estudada na oxidação de ampla variedade de poluentes orgânicos refratários (ARSLAN-ALATON; GURSES, 2004; FENG; NANSHENG, 2000). Na reação de Fenton o íon ferroso promove o rompimento da ligação O-O no peróxido gerando íon férrico, íon hidroxila e radical hidroxila.



Desta forma, o processo Fenton corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação.

Tanto a otimização da dosagem de peróxido de hidrogênio como a determinação da concentração de íons ferrosos são fundamentais, uma vez que para cada efluente existirá um conjunto mais adequado dos parâmetros mencionados.

A irradiação do reagente de Fenton induz à fotorredução dos íons Fe^{3+} formados com geração de mais radical hidroxila. O processo que envolve a reação de Fenton irradiada é conhecido por processo foto-Fenton. Existem ainda outras formas de reações Fenton, conhecidas como *like-Fenton*, em que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso (ARSLAN-ALATON; GURSES, 2004).

Certamente, uma das principais vantagens do processo foto-Fenton está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir da fotólise de H_2O_2 requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 290 nm (KIM; YAMASHITA; TANAKA, 2009), no processo foto-Fenton a formação de radical hidroxila e íons Fe^{3+} são promovidas por transferência de elétron do ligante para o metal, conhecida com transferência de carga ligante-metal, requerendo absorção em comprimentos de onda acima de 290 nm (FAUST; HOIGNE, 1990; FENG; NANSHENG, 2000). Em solução aquosa e na ausência de ligantes orgânicos os íons férricos se apresentam como espécies hidroxiladas, cuja proporção e absorvidade dependem do pH.

O pH considerado ótimo para o processo foto-Fenton é por volta de 3 em que as espécies de ferro mais foto-reativas estão presentes, promovendo maior geração de radicais hidroxila. Além disso, a precipitação do ferro pode ocorrer em valores de pH maior que 3, diminuindo a eficiência do processo (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000).

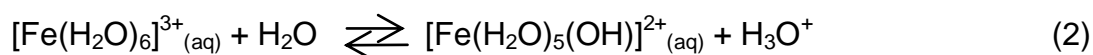
Uma vez que a principal limitação do processo Fenton e foto-Fenton é a faixa de pH, em alguns estudos discute o emprego de complexos orgânicos de Fe^{3+} como uma alternativa ao processo tradicional, podendo assim ser empregado em soluções de pH mais próximos da neutralidade (SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007).

1.1 Equilíbrio das espécies solúveis de Fe(III): hidrólise

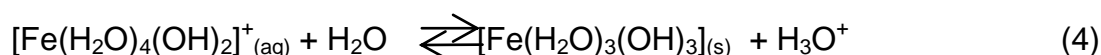
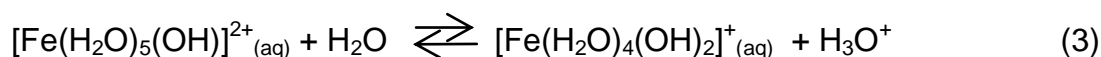
Em solução aquosa, íon férrico existe como aquocomplexo quando na ausência de outros ligantes. O aquocomplexo é um complexo cujos ligantes da primeira esfera de coordenação são moléculas de água.

Com o aumento do valor de pH da solução aquosa os íons férricos são hidrolisados, formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. A reação pode ser descrita como a desprotonação da molécula de água coordenada ao metal (equação 2 a 4).

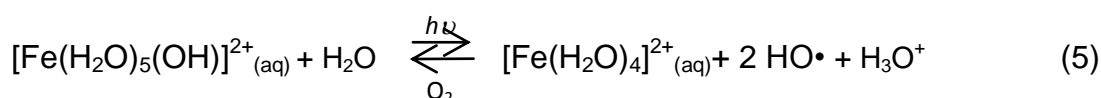
A reação de hidrólise estabiliza fortemente o estado de oxidação férrico sendo que o primeiro estágio desse processo é a formação do aquocomplexo pentaaquomonoidroferro (III) (Equação 2).



Com a perda do segundo hidrogênio ocorre a formação do complexo tetraaquodihidroferro (III) (Equação 3). E com a perda do terceiro hidrogênio o aquocomplexo triaquotrihidroferro (III) é formado (Equação 4). Por não possuir nenhuma carga esse aquocomplexo é descrito como complexo neutro e o precipitado de ferro é formado.



Quando aquocomplexos de Fe^{3+} são irradiados por radiação ultravioleta ou visível ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante (H_2O) para um orbital centrado no metal (Fe^{3+}), chamada de transferência de carga ligante-metal ("ligand to metal charge transfer", LMCT), que resulta na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e na formação de $\text{HO}\cdot$ (Equação 5).



Como a água se apresenta ao mesmo tempo como solvente e ligante em solução aquosa de íons Fe^{3+} hidroxilados, é comum simplificar as fórmulas omitindo as águas de hidratação.

O Fe^{2+} produzido por fotólise oriundo dos Fe(III)-aquocomplexos pode ser oxidado a Fe^{3+} novamente. Desse modo, os íons ferro atuam como catalisador na reação de Fenton (Equação 1 e 5) já que o ciclo redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ é completado.

1.2 A química do Ferro

O ferro é um elemento metálico do bloco *d* grupo 8. Os íons férricos e ferrosos possuem o orbital *d-d* parcialmente preenchido, permitindo possíveis transições eletrônicas. As bandas de absorção eletrônica desse metal estão associadas com transições de transferência de carga. Essas transições envolvem o movimento de um elétron entre um orbital de caráter metálico e um orbital de um ligante. A transição pode ser do ligante ao metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT) ou do metal ao ligante (“metal to ligand charge transfer”, MLCT).

Em consequência da excitação LMCT, o íon metal central é reduzido e o ligante (L_n) ou outro elemento doador (D) é oxidado, iniciando um ciclo catalítico durante fotólise de complexos de metais de transição (Figura 1). A transferência de elétrons do ligante ao metal pode ocorrer por transferência de carga por esfera externa ou interna. A transferência fotoinduzida de elétrons tanto por esfera externa como por esfera interna promovem a redução do íon metal.

Na transferência de carga por esfera externa (Figura 1A) o complexo $[\text{M}^{n+1}\text{L}_n]$ é reduzido a $[\text{M}^n\text{L}_n]$ via reação redox da espécie transitória $\{\text{M}^{n+1}\text{L}_n\}^*$ com um elemento doador de elétrons (D). O complexo $[\text{M}^{n+1}\text{L}_n]$ é regenerado como resultado da reação do complexo $[\text{M}^n\text{L}_n]$ com oxigênio molecular (O_2). Por outro lado, a transferência de carga por esfera interna (Figura 1B) é um processo em que um íon ligante (L^+) é formado e o complexo $[\text{M}^n\text{L}_{n-1}]$ regenera o composto $[\text{M}^{n+1}\text{L}_n]$ em reação redox com outra molécula ligante ou oxigênio molecular.

Pode-se observar que durante o processo de transferência de carga por esfera interna a reação envolve mudança na composição da esfera de coordenação do complexo.

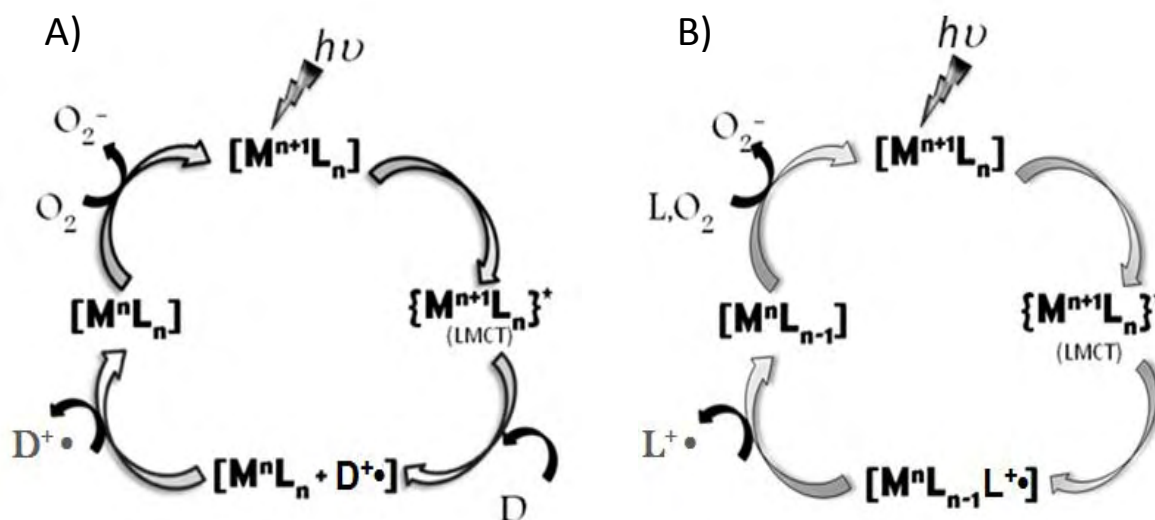


Figura 1. Ciclo catalítico iniciado por fotólise de complexos de metais de transição. Transferência de elétron do ligante ao metal (LMCT) no seio de uma solução via: (A) transferência de carga por esfera externa ou por (B) transferência de carga por esfera interna. M é o íon metálico central; D é o elemento doador de elétron e L é o ligante. (Adaptado de Cieśła *et al.*, 2004).

Dessa forma, os íons Fe^{3+} podem ser classificados em dois grupos, espécies hidroxiladas e complexos orgânicos, dependendo se seu produto durante fotólise é um radical hidroxila ($HO\cdot$, equação 5) ou um radical ligante ($L^+\cdot$).

Complexos orgânicos como Fe(III)-oxalato e Fe(III)-citrato podem ser fotolisados em ambiente natural (na presença de radiação solar) e promover a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e a oxidação do ligante orgânico (L). O Fe(III)-oxalato e o Fe(III)-citrato são complexos policarboxilatos em que os íons oxalato e citrato estão ligados à primeira esfera de coordenação do íon Fe^{3+} , ocupado anteriormente pela água.

O processo de transferência de carga por esfera interna em complexos de Fe(III)-policarboxilatos pode ser observado nas Figuras 2 e 3. Durante o processo de fotólise do complexo Fe(III)-oxalato (Figura 2), a oxidação do ligante orgânico oxalato gera ânion radical carboxilato $CO_2^{\cdot-}$ que na ausência de oxigênio reage com Fe(III)-oxalato levando à formação de Fe^{2+} . Entretanto, em sua presença, o O_2 é reduzido e produz o ânion radicalar superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (Jeong and Yoon, 2004).

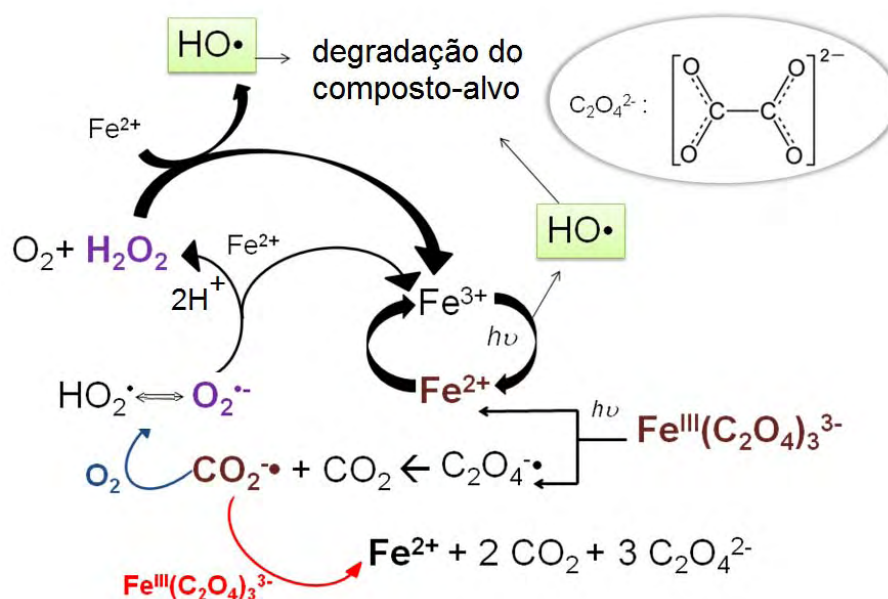


Figura 2. Esquema reacional da fotólise de complexos Fe(III)-oxalato.

À semelhança da fotólise do complexo Fe(III)-oxalato, a fotólise do complexo Fe(III)-citrato (Figura 3) também produz íons Fe²⁺, além do ânion radical 3-hidroxo-glutarato (3-GHA^{•2-}). Quando o íon radical 3-GHA^{•2-} reage com oxigênio molecular leva à formação de O₂^{•-} e do íon 3-oxo-glutarato (3-OGA²⁻). Sendo este último instável gerando rapidamente acetona e dióxido de carbono como produtos finais.

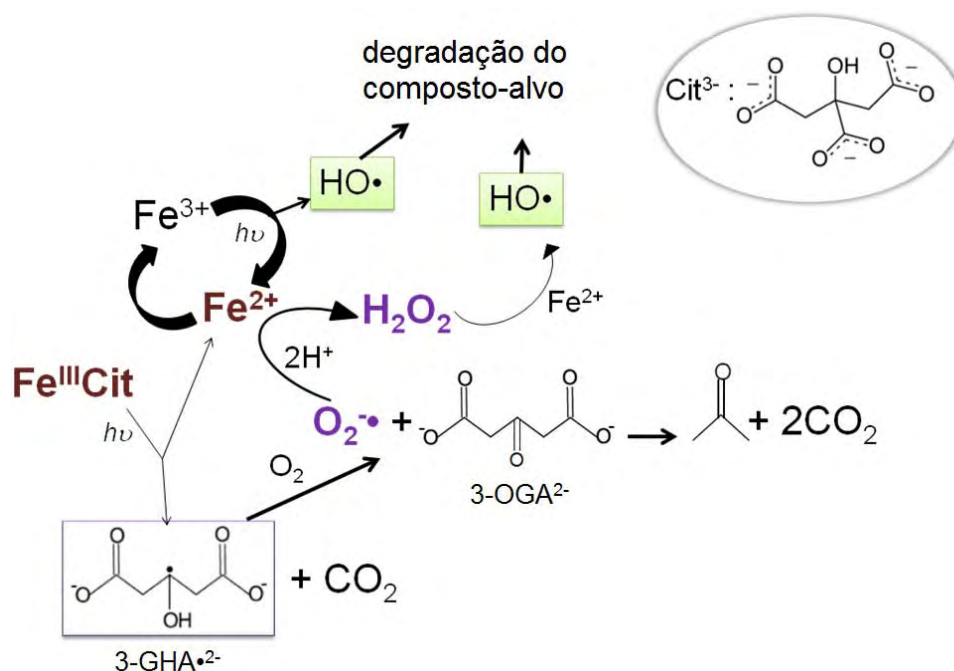
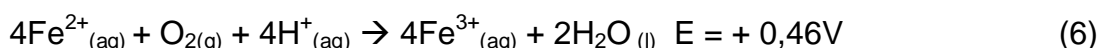


Figura 3. Esquema reacional da fotólise de Fe(III)-citrato.

Durante a fotólise dos complexos orgânicos de Fe^{3+} pode ser observada a importância do oxigênio molecular na degradação de poluentes orgânicos. De acordo com a equação 6, o $E^0 = + 0,46 \text{ V}$ indica que a oxidação de Fe^{2+} por O_2 é passível de ocorrência, entretanto, sua velocidade de oxidação é lenta na ausência de catalisador. De acordo com as Figuras 2 e 3, a presença dos íons radical $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ em solução pode acelerar a reação de oxidação dos íons ferrosos (BUXTON *et al.*, 1988), mostrando que as Espécies Reativas de Oxigênio (ROS - *Reactive Oxygen Species*) têm sua significativa contribuição no processo de degradação (FAUST; ZEPP, 1993).



Ao atuar como agente oxidante, o oxigênio molecular gera peróxido de hidrogênio via reações secundárias de suas espécies ativas resultantes de transferência de elétrons (Figura 4). Devido ao processo redox, a presença de H_2O_2 em solução de íons Fe^{2+} (reação de Fenton) promove a degradação de poluentes orgânicos, pois produz radicais $\text{HO}\cdot$ e, na presença de irradiação, rápida interconversão de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é observada (processo foto-Fenton) permitindo a existência de um ciclo fotocatalítico.

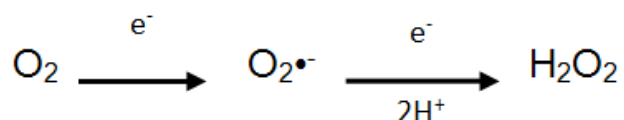


Figura 4. Algumas espécies reativas de oxigênio.

1.3 Degradação de poluentes orgânicos por Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA baseiam-se na geração do radical hidroxila e subsequente reação de oxidação. Depois de sucessivas etapas, em que o oxigênio molecular participa, esses processos oxidativos conduzem à formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

Sob o ponto de vista operacional, os processos oxidativos avançados podem ser aplicados no tratamento de efluentes em geral, na saída das estações de

tratamento de esgoto, evitando assim a contaminação dos corpos d'água, bem como em etapas finais do processo de tratamento de água, garantindo que poluentes orgânicos sejam eliminados da água tornando-a potável.

Entre os POA mais estudados na degradação de poluentes orgânicos, o processo foto-Fenton tem atraído considerável interesse na degradação de compostos não biodegradáveis, incluindo fármacos (SIRTORI *et al.*, 2009; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009; TROVÓ *et al.*, 2009; TROVÓ *et al.*, 2011).

Outros trabalhos disponíveis na literatura também mostram que a degradação de fármacos tem sido realizada principalmente por: O₃/H₂O₂, H₂O₂/UV, O₃/UV, H₂O₂/ O₃/UV e TiO₂/UV (HUBER *et al.*, 2005; DANTAS *et al.*, 2007; ABELLÁN *et al.*, 2007; BARAN *et al.*, 2009; CALZA *et al.*, 2004). Entretanto, a utilização da tecnologia nuclear e o emprego de radiações ionizantes (radiação gama) como indutores da ionização da água têm sido menos explorados embora se mostrem um instrumento eficiente na degradação de fármacos (SANTOKE *et al.*, 2009; AN *et al.*, 2010; JEONG *et al.*, 2010).

1.3.1 Processo Fenton e foto-Fenton

A reação de Fenton tem sido estudada na oxidação de ampla variedade de poluentes orgânicos refratários (ARSLAN-ALATON; GURSES, 2004; FENG; NANSHENG, 2000). Na reação de Fenton radicais hidroxila são formados após decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, por íons ferrosos.

1.3.1.1 Utilização de complexos de ferro no processo foto-Fenton

A utilização de policarboxilatos de Fe³⁺ nas reações foto-Fenton tem sido destacada como vantajosa no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005; BAUTITZ; NOGUEIRA, 2007; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007). Geralmente, os ligantes orgânicos interagem com os sítios de coordenação do

Fe^{3+} , ocupados anteriormente por moléculas de água, influenciando a taxa de oxidação de poluentes orgânicos após dissociação do ligante do íon ferro (HISLOP; BOLTON, 1999; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007a; BALMER; SULZBERGER, 1999). A constante de velocidade de reação de espécies hidroxiladas de Fe^{2+} com H_2O_2 é de $63 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto na presença dos ligantes citrato e oxalato, essa constante de velocidade aumenta para $5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $3,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente (BALMER; SULZBERGER, 1999; LU; KOPPENOL, 2005). A alta eficiência dos complexos orgânicos de Fe(III)-policarboxilato, quando comparada aos aquocomplexos de ferro (espécies hidroxiladas), tem sido informada na degradação de diferentes classes de compostos orgânicos, embora o uso desses complexos orgânicos como fonte de ferro implique em aumento da quantidade de carbono orgânico total na solução (BAUTITZ; NOGUEIRA, 2007; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007a).

Nogueira e colaboradores (2005) verificaram que a escolha da fonte de ferro foi crucial para eficiência do processo foto-Fenton. Houve um aumento da oxidação do herbicida tebuthiuron quando o ferrioxalato foi usado como fonte de ferro quando comparado ao nitrato férrico. Silva *et al.* (2007b) também compararam a eficiência da degradação usando ferrioxalato e nitrato férrico na degradação de fenantrolina e os resultados demonstraram que a mineralização desse resíduo foi favorecida na presença de ferrioxalato de potássio em comparação ao nitrato férrico.

Recentemente, Silva *et al.* (2010) investigaram a complexação dos íons ferro livre (espécie hidroxilada de Fe^{3+}) pelo herbicida tebuthiuron. Os autores relataram que essa complexação impediu a fotoredução dos íons Fe^{3+} e, conseqüentemente, a degradação do herbicida. Entretanto, esse impedimento não foi observado na presença de íons ferro complexados aos ligantes citrato e oxalato.

Além dessas implicações, a utilização de policarboxilatos de ferro também tem sido estudada com o objetivo de solubilizar o ferro até valores de pH próximos da neutralidade. A influência do pH na degradação do herbicida tebuthiuron foi investigada na presença de complexo de ferro gerado *in situ* (SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007a). Além da alta eficiência de degradação de tebuthiuron usando o complexo Fe(III)-citrato, esse complexo de ferro também

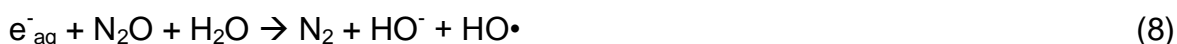
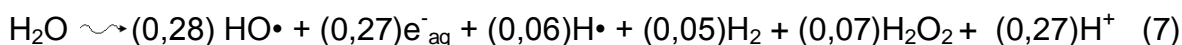
ofereceu uma vantagem na aplicação do processo foto-Fenton em soluções com valores de pH próximos 7,0.

1.3.2 Geração de radicais hidroxila por irradiação gama da água

Dentre os vários processos de geração de radicais hidroxila em água, a ionização da água por radiação gama pode ser uma opção eficiente de geração desses radicais. Alternativas de gerar HO• sem a necessidade de consumo de agente oxidante devem ser avaliadas com intuito de produzir radicais de alto potencial padrão de redução para degradação de compostos não biodegradáveis.

A molécula de água pode ser ionizada por radiação gama (radiação de alta energia) gerando espécies altamente reativas (HO•, e⁻_{aq} e H•) e moléculas inertes ou poucos reativas (H₂, H₂O₂, H⁺). Os números em parênteses na Equação 7 são a quantidade de cada espécie gerada por energia aplicada, em μmol J⁻¹, durante processo de irradiação gama da água (SONG *et al.*, 2009). Para total conversão de elétron hidratado (e⁻_{aq}) e o radical hidrogênio (H•) a radicais hidroxila (HO•) a solução aquosa deve ser saturada com óxido nitroso (N₂O) (Equação 8 e 9), garantindo, dessa forma, que a reação de degradação do poluente orgânico é promovido apenas por radicais hidroxila.

Radiação gama



Santoke e colaboradores (2009) promoveram degradação de antibióticos em solução aquosa por radicais hidroxila gerados a partir da ionização da água por radiação gama.

De acordo com Basfar e Rehim (2002), a aplicação de radiação gama como processo de tratamento não torna a água radioativa ou imprópria para uso humano.

A radiação ionizante tem se mostrado um instrumento eficiente na remoção de diversos fármacos (RAZAVI *et al.*, 2011; RAZAVI *et al.*, 2009; BASFAR; REHIM, 2002). O processo de ionização da água por radiação gama para formação de radicais hidroxila tem sido aplicado na degradação de diversos tipos de contaminantes, como ciprofloxacina (AN *et al.*, 2010), tetraciclina (JEONG *et al.*, 2010) e fluoroquinolonas (SANTOKE *et al.*, 2009).

1.4 Antibióticos no meio ambiente

Fármacos podem ser encontrados em águas superficiais devido ao seu descarte por indústrias farmacêuticas e em tratamentos de seres humanos e de outros animais. Além disso, uma vasta quantidade de antibióticos vem sendo utilizada indiscriminadamente pela pecuária como promotores de crescimento. Grande porcentagem dos antibióticos ingeridos por humanos e animais é excretada pela urina e fezes diretamente no sistema de esgotos. Por esta razão, esses fármacos são descartados no meio ambiente, seja no solo ou nos corpos hídricos.

Além de relatos de resistência de bactérias a antibióticos, essa classe de fármacos também pode inibir o crescimento de algas resultado em um desequilíbrio no ambiente aquático já que esses organismos são a base da cadeia alimentar (KÜMMERER, 2009a; HALLING-SØRENSEN, 1998). A concentração encontrada dos antibióticos em águas superficiais e em águas subterrâneas geralmente está na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (KÜMMERER, 2009a; KEMPER, 2008; HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998).

Os antibióticos correspondem à maior categoria de fármacos utilizados na medicina humana e veterinária, agindo contra bactérias patogênicas interrompendo seu crescimento e reprodução (efeito bacteriostático) e/ou indução da morte bacteriana (efeito bactericida). Estes efeitos ocorrem por interferência nas vias metabólicas desses agentes infecciosos que podem alterar desde a permeabilidade (membrana externa) até a síntese (parede celular, ácido fólico, DNA, RNA e proteínas) dessas bactérias (KÜMMERER, 2009a; KÜMMERER, 2009b; VICENTE; PÉREZ-TRALLERO, 2010).

Por serem compostos bastante persistentes e pouco biodegradáveis, os antibióticos normalmente são detectados em afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto sanitário. Estudos recentes mostraram que antibióticos possuem uma moderada persistência em águas superficiais, tanto em condições aeróbias, como anaeróbias. Alguns pesquisadores relatam que durante testes de biodegradação certos antibióticos continuaram ativos contra diferentes grupos de bactérias presentes (KÜMMERER, 2009a; KÜMMERER, 2009b; KEMPER, 2008; HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998).

A grande discussão sobre a importância da remoção de antibióticos em sistemas de tratamento de água e efluente se deve ao fato deles promoverem a resistência bacteriana. Kümmerer (2004a) e Le *et al.* (2005) informam que, embora presentes no ambiente em baixos níveis de concentração, resíduos de antibióticos podem contribuir para o desenvolvimento de organismos patogênicos mais resistentes à ação bacteriana.

A presença de antibióticos em águas é bem conhecida pela dificuldade de sua eliminação por processos convencionais e sua importante contribuição à poluição ambiental é devida à sua natureza recalcitrante (KÜMMERER, 2009a; HALLING-SØRENSEN *et al.*, 1998; KEMPER, 2008).

Em estudos recentes foi demonstrado o potencial dos processos oxidativos avançados (POA) na degradação de contaminantes emergentes, incluindo as sulfonamidas (BARAN *et al.*, 2009; ABELLÁN *et al.*, 2007; ELMOLLA; CHAUDHURI, 2009; TROVÓ *et al.*, 2009) já que os POA são tecnologias que permitem a oxidação de poluentes orgânicos refratários a CO₂, H₂O e íons inorgânicos ou compostos biodegradáveis (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A determinação e identificação de intermediários de degradação à baixa concentração também são um desafio. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE; HPLC: High-Performance Liquid Chromatography) representa uma importante ferramenta analítica na determinação de antibióticos e seus produtos de degradação, uma vez que a maioria deles é polar, possuem baixa volatilidade e/ou termolábeis. Um dos detectores mais utilizados em CLAE é o espectrofotométrico, cujo princípio é a absorção de luz ultravioleta ou visível pela amostra quando nela incide radiação eletromagnética. Existem três tipos de equipamentos operando de acordo com esse princípio: o fotômetro de

comprimento de onda fixo, o espectrofotômetro e o detector por arranjo de fotodiodos (DAD: Diode Array Detector). O detector fotométrico funciona com um ou dois comprimentos de onda fixos, o espectrofotômetro permite a escolha do comprimento de onda mais adequado a cada análise. Já o detector de arranjo de fotodiodos possibilita detecção em vários comprimentos de onda da região UV-Vis simultaneamente em única corrida cromatográfica.

A Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (CL/EM; LC/MS: Liquid Chromatography–Mass Spectrometry) apresenta alta sensibilidade e seletividade, tornando-se uma importante ferramenta na determinação e identificação de poluentes orgânicos e seus subprodutos. Segundo AN *et al.* (2010), sete produtos de degradação da ciprofloxacina, antibiótico do grupo das quinolonas, foram elucidados por análises LC/MS/MS. Em trabalhos realizados por JEONG *et al.* (2010) foi possível identificar os produtos de degradação do antibiótico tetraciclina utilizando o processo de ionização da água por radiação gama, baseado na análise de cromatogramas e correspondentes espectros de massas.

1.5 Mecanismo de ação e propriedades químicas de antibióticos sulfonamidas

Os antibióticos são um grupo de substâncias químicas que podem ser divididos em diferentes subgrupos como beta-lactâmicos, quinolonas, tetraciclina, macrolídeos, sulfonamidas e outros.

As sulfonamidas são antibióticos conhecidos como bacteriostático, que impede o crescimento de bactérias, comumente utilizados na medicina veterinária e humana que podem contaminar águas superficiais via diferentes rotas especialmente por lixiviação do solo contaminado (BOXALL *et al.*, 2003). Segundo Stolker e Brinkman (2005), as sulfonamidas estão presentes no ambiente em concentrações entre 0,07-0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Sulfadiazina (4-amino-N-(2-pirimidil)benzenosulfonamida) e sulfatiazol (4-amino-N-(2-tiazol)benzenosulfonamida) são sulfonamidas derivados da sulfanilamida (*p*-aminobenzenosulfonamida) freqüentemente usados no tratamento de infecções urinárias (BOXALL *et al.*, 2003). A sulfadiazina tem sido

detectada em corpos d'água e estações de tratamento de esgoto em concentrações variando de $0,04 \text{ ng L}^{-1}$ a $5,15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto a concentração de sulfatiazol varia de $0,08$ a $9,6 \text{ ng L}^{-1}$ (WEI; GE; CHEN, 2011; GARCÍA-GALÁN; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2011; GARCÍA-GALÁN *et al.*, 2010; CHANG *et al.*, 2008; PENG *et al.*, 2006).

Uma característica comum a todos os microrganismos sensíveis às sulfonamidas é a necessidade e capacidade de sintetizar o ácido fólico para seu crescimento e reprodução (BORGES *et al.*, 2005). Na Figura 5 podem ser visualizadas as interações moleculares necessárias para a síntese de ácido fólico.

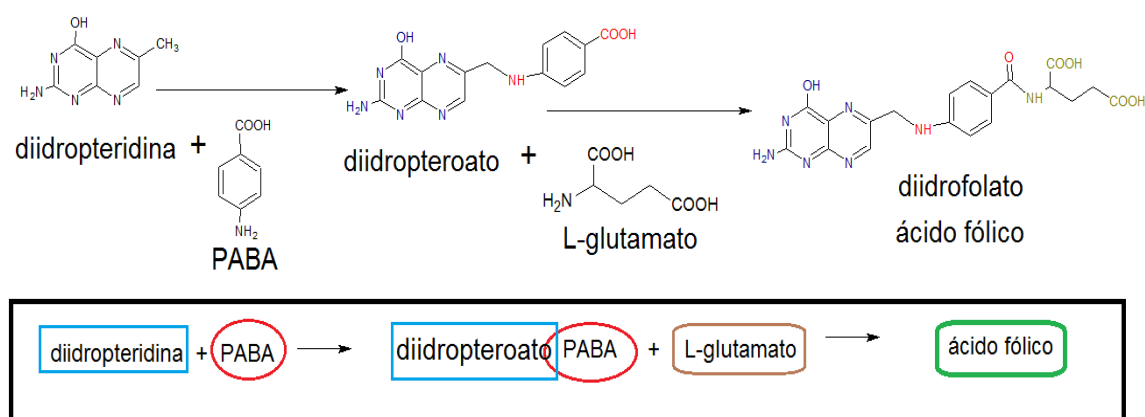


Figura 5: Etapas para síntese do ácido fólico.

As sulfonamidas são substâncias derivadas da sulfanilamida, uma substância que possui estrutura muito semelhante ao ácido p-aminobenzoico (PABA), que podem inibir de forma competitiva a interação do PABA na molécula do diidrofolato (ácido fólico) via seu grupo farmacofórico sulfonamídico (Figura 6).

As interações moleculares das sulfonamidas com o sítio receptor na molécula do ácido fólico ocorrem pelo seu grupo farmacofórico sulfonamídico, promovendo o efeito bacteriostático desejado, interrupção do crescimento e reprodução de bactérias patogênicas (VICENTE; PÉREZ-TRALLERO, 2010).

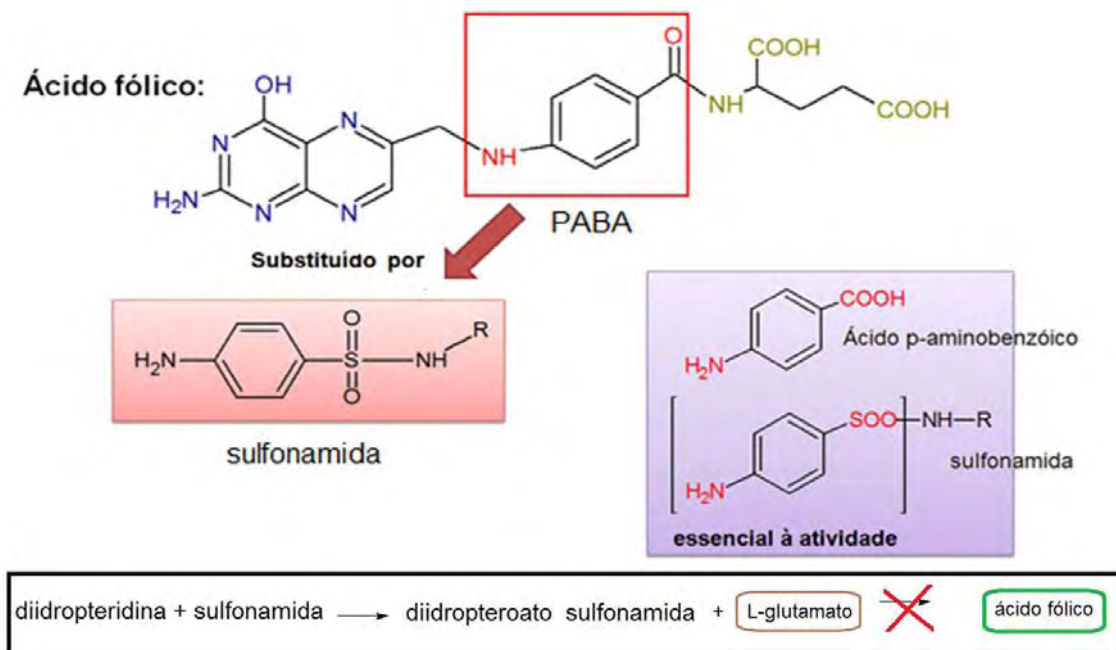


Figura 6: Molécula de ácido fólico. Esquema de substituição do ácido p-aminobenzóico (PABA) por sulfonamida na molécula do ácido fólico.

Em relação à sua estrutura química, as sulfonamidas são substâncias anfóteras que apresentam dois importantes grupos funcionais, uma amida, $-\text{NH}-\text{R}$ e uma amina, $-\text{NH}_2$. (Figura 7).

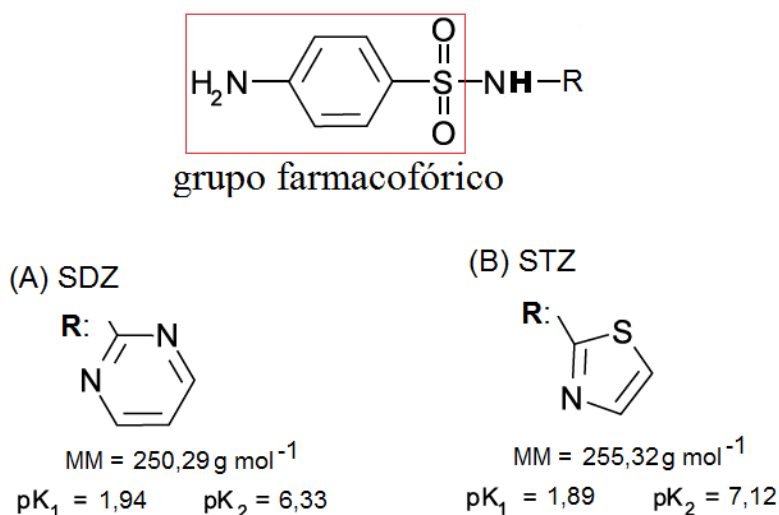


Figura 7: Estrutura molecular das sulfonamidas sulfadiazina e sulfatiazol.

O valor de pK_1 está associado ao grupo amino da sulfonamida. Já os diferentes grupos $-R$ que interagem com o grupo amida têm um papel crucial no valor de pK_2 e também na atividade bacteriostática das sulfonamidas (ŞANLI *et al.*, 2009). O pK_2 correspondente ao grupo amida é de 6,33 para SDZ e 7,12 para STZ. Essa diferença no valor de pK_a pode ser explicada pelos diferentes grupos $-R$ ligados ao átomo de nitrogênio no grupo amida via átomo de carbono. Na molécula de SDZ (grupo $-R$: anel pirimidínico) um átomo de carbono está ligado a dois átomos de nitrogênio (N), enquanto na molécula de STZ (grupo $-R$: anel tiazol), esse átomo de carbono está ligado a um átomo de nitrogênio (N) e um átomo de enxofre (S). Devido à diferente eletronegatividade da ligação N-C (entre o grupo amida e grupo $-R$) nas moléculas de SDZ e STZ, os elétrons de valência do N na amida são mais fortemente atraídos pelo grupo pirimidínico que pelo grupo tiazol, tornando o hidrogênio (H) do grupo amida mais ionizável na molécula da sulfadiazina em relação à molécula de STZ.

Acima do valor de pK_a a maioria das moléculas de SDZ e STZ está desprotonada liberando H^+ do grupo $-NH-R$. Em meio ácido, abaixo do valor do pK_1 , a maioria das moléculas de SDZ e STZ está ionizada por protonação do grupo amina, $-NH_2$.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação dos antibióticos SDZ e STZ por processo foto-Fenton. Avaliar o efeito dos diferentes grupamentos ligados ao grupo amida das sulfonamidas na velocidade de degradação inicial dos antibióticos pelo processo foto-Fenton. E comparar principais produtos de degradação dos antibióticos durante processo foto-Fenton e o processo de irradiação gama da água.

3. Material e métodos

3.1 Reagentes

Solução aquosa 25,00 mg L⁻¹ de Sulfadiazina (C₁₀H₁₀N₄O₂S) (Sigma-Aldrich 99,99%) – tomou-se a massa de 0,01250 g que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e completado o volume com água deionizada.

Solução aquosa 25,00 mg L⁻¹ de Sulfatiazol (C₉H₉N₃O₂S₂) (Sigma-Aldrich 99,99%) – tomou-se a massa de 0,01250 g que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e completado o volume com água deionizada.

Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) – 30% (m/m) (Synth).

Solução de metavanadato de amônio (NH₄VO₃) (Vetec) - 0,062 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,58 mol L⁻¹ – o preparo da solução foi feito dissolvendo-se 3,509 g do sólido em 15,00 mL de H₂SO₄ concentrado (Synth) sob agitação e aquecimento e o volume completado para 500,0 mL com água deionizada.

Solução de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 0,2500 mol L⁻¹ (Mallinkrodt) - tomou-se a massa de 0,5050 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e completado o volume com água deionizada.

Solução de citrato de amônio e Ferro (III) (C₆H₈O₇FeNH₃) 0,2500 mol L⁻¹ (Vetec) – tomou-se a massa de 0,3313 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e completado o volume com água deionizada.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) 1,0 mol L⁻¹ – tomou-se a massa de 2,0000 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 50,00 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

Acetato de sódio (proquímico) P.A. 1,22 mol L⁻¹ 10% (m/V) - tomou-se a massa de 50,03 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500 mL e adicionou-se algumas gotas de ácido sulfúrico, sendo completado o volume com água deionizada.

Sulfato ferroso amoniacal (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Carlo Erba 99,8%) - tomou-se a massa de 0,7065 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

Cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH HCL) (proquímico) P.A. 20% (m/V) - tomou-se a massa de 10 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 50 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

1,10-fenantrolina (Vertec química) P. A. 0,1% (m/V)- tomou-se a massa de 0,2958 g do sólido que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de 500 mL, sendo completado o volume com água deionizada.

Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Synth) – preparo de solução estoque 9,0 mol L⁻¹ por diluição de 25,00 mL do ácido concentrado para 50,00 mL com água deionizada.

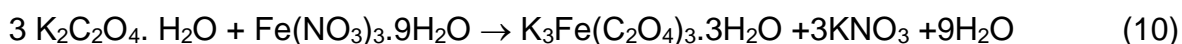
Ácido acético (CH₃COOH) (CLAE) (Quimex) – preparo de solução 0,1% V/V por diluição de 0,5000 mL do ácido concentrado para 500,0 mL com água deionizada.

Metanol (CH₃OH) (CLAE) (J.T. Baker).

Carbono Total (CT) e carbono inorgânico (CI) – foram preparadas soluções padrão 1000 mg L⁻¹ de CT a partir de hidrogeno ftalato de potássio (Nacalai Tesque) e de CI a partir de uma mistura de hidrogeno carbonato de sódio e carbonato de sódio (Nacalai Tesque), de acordo com o manual de instruções do equipamento TOC 5000A-Shimadzu.

A solução de metavanadato de amônio 0,0600 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,560 mol L⁻¹ foi preparada sob agitação e aquecimento.

O complexo Fe(III)-oxalato (FeOx, K₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O) foi sintetizado por reação entre oxalato de potássio e nitrato férrico (HATCHARD e PARKER, 1956) (Equação 10). Foram adicionados com agitação 17,00 mL da solução de nitrato férrico 1,76 mol L⁻¹ a 50,00 mL da solução de oxalato de potássio 1,80 mol L⁻¹. A solução após a mistura apresentou coloração verde, característica do complexo ferrioxalato de potássio. Nesta solução foi adicionado um pequeno cristal de ferrioxalato como primeiro núcleo para cristalização. O complexo foi recristalizado três vezes em água.



Solução de Fe(III)-oxalato (K₃Fe(C₂O₃·3H₂O) 0,2500 mol L⁻¹ – Sabendo-se que a massa molar do Fe(III)-oxalato é 491,26 g mol⁻¹, tomou-se a massa de 3,0704 g do sal que foi dissolvida e transferida para um balão volumétrico de

25,00 mL, sendo completado o volume com água deionizada. Esta solução foi mantida em frasco âmbar para evitar a sua decomposição.

Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura e reagentes de grau analítico. O peróxido de hidrogênio previamente padronizado foi adicionado diretamente à solução sem previa diluição. Para o ajuste de pH utilizou-se ácido sulfúrico $9,0 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

Os antibióticos sulfadiazina e sulfatiazol em grau analítico foram utilizados para a construção da curva analítica por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Metanol, acetronitrila e ácido acético de grau CLAE foram usados.

3.2 Degradação dos antibióticos

3.2.1 Processo foto-Fenton com radiação UVA

Os experimentos com irradiação UVA foram executados em um reator com recirculação previamente descrito por Nogueira e Guimarães (2000). A fonte de irradiação foi uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência, com máximo de emissão em 365 nm. A irradiância média emitida pela lâmpada de 19 W m^{-2} foi medida com um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co.).

O tempo de irradiação (t_{irrad}) foi calculado de acordo com $t_{\text{irrad}} = (t_{\text{total}} \times V_{\text{reator}}) / V_{\text{total}}$, em que t_{total} representa o tempo total, V_{reator} é o volume do reator e V_{total} é o volume total da solução do antibiótico. O volume total da solução dos antibióticos foi 500 mL e de irradiação 280 mL. A solução foi bombeada para a base do reator por meio de uma bomba peristáltica (Masterflex L/S 7518-12) a uma vazão de 80 mL min^{-1} e recirculada no sistema (Figura 8) depois da adição da solução de ferro, ajuste de pH para 2,5 (exceto nos experimentos em que foi avaliada a influência do pH), acrescentou-se um volume apropriado de H_2O_2 . Ligou-se a lâmpada apenas quando o reator foi completamente preenchido com a solução. A concentração dos fármacos usados nos experimentos foi de $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ que corresponde a 11,98 e $10,58 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono orgânico total, respectivamente para SDZ e STZ.

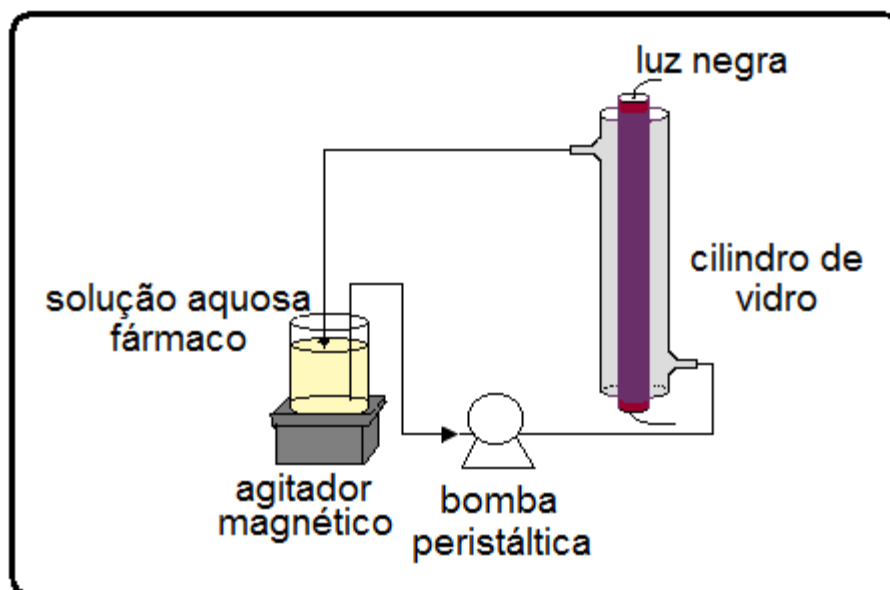


Figura 8. Esquema do reator com lâmpada de luz negra com recirculação.

3.2.2 Processo foto-Fenton com radiação solar

Os intermediários de degradação foram analisados após experimentos com irradiação solar usando simulador solar Luzchem LZCX-SSR. A fonte de radiação foi uma lâmpada de xenônio cerâmica de 175 W de potência, com amplo espectro de emissão UV desde 200 nm até região próxima IR, de irradiância média de 1000 W m^{-2} . (Informações adicionais sobre espectro de emissão da lâmpada podem ser obtidas no anexo 1).

3.2.3 Experimentos com radiação gama

Após preparo de solução aquosa $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada antibiótico, a solução foi transferida para tubos de vidro de 30 mL. As soluções de SDZ e STZ foram saturadas com óxido nitroso (N_2O) e irradiadas por uma fonte de Césio (radiação gama 662 keV, J. L. Shepherd Mark I modelo A68). A fonte de césio-137 está fixada em uma cavidade de 30 cm de diâmetro e 33 cm de altura. As amostras em tubos de vidro foram colocadas em um suporte de diferentes distâncias da fonte de radiação para promover diferentes doses de energia de 0,5 a 2 kGy h^{-1} . O Gray (Gy) é uma unidade de dose de energia e é definida como a quantidade de energia absorvida de radiação ionizante (um joule) por kilograma de matéria.

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS

As amostras foram analisadas por CLAE imediatamente antes e após a fotodegradação, sendo necessário interromper a reação de decomposição catalítica do H_2O_2 usando a enzima catalase bovina (2.300 unidades mg^{-1}) (Sigma-Aldrich) de acordo com procedimento descrito por Malato *et al.* (2002). Esse procedimento permitiu o armazenamento da amostra por até duas semanas.

3.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de COT foram feitas em analisador de carbono Shimadzu TOC-5000A das alíquotas retiradas antes e durante os experimentos as quais foram injetadas imediatamente no equipamento sem tratamento preliminar.

O COT foi determinado indiretamente pela diferença entre o conteúdo de carbono total da amostra (CT) e o carbono inorgânico (CI). Para determinação de CT, a amostra é oxidada a CO_2 em um tubo de combustão a $680\text{ }^\circ C$ e para a determinação do CI a amostra é injetada em uma solução de ácido fosfórico 25% e o carbono inorgânico presente é convertido a CO_2 . O equipamento quantifica o CO_2 formado em ambos os casos por absorção no infravermelho não dispersivo.

3.3.2 Determinação da concentração residual de H_2O_2

A concentração residual de H_2O_2 durante os experimentos foi determinada espectrofotometricamente pela medida da absorção da solução em 450 nm após reação do peróxido de hidrogênio residual com metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , que tem como produto o íon peroxovanádio (Nogueira *et al.*, 2005). A determinação foi feita em espectrofotômetro UV mini-1240/Shimadzu. Para esta análise, foram adicionados de 4,00 a 6,00 mL de amostra a 1,00 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água deionizada para 10,00 mL.

3.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

De acordo com o procedimento analítico de Sun *et al.* (2007), a concentração de SDZ e STZ foi medida por CLAE em fase reversa usando um

cromatógrafo Shimadzu LC-20AT com detector DAD SPD-M20A e uma coluna C-18, 5 μ (250mm X 4,60 mm) Phenomenex. A detecção foi executada por absorção em 266 nm (para SDZ) e 284 nm (STZ). O volume de injeção foi de 50 μ L e vazão 1,0 mL min⁻¹. A fase móvel utilizada foi uma mistura de metanol e ácido acético 0,1% (v/v) na proporção descrita na Tabela 1.

3.3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLAE-EM)

A identificação dos intermediários de degradação por CLAE-EM foi realizada durante estágio no laboratório do prof. Dr. William J. Cooper na Universidade da Califórnia Irvine.

Para determinação dos principais produtos de degradação das sulfonamidas sulfadiazina e sulfatiazol foi utilizado um sistema de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (CL-EM), que consiste de um Agilent 1100 HPLC e um espectrômetro de massas Waters LCT Classic com fonte ionização por electrospray de baixa resolução. EM de baixa resolução distingue íons de diferentes massas nominais, isto é, que diferem por uma unidade de massa atômica. A composição da fase móvel foi (A) acetronitrila + ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + ácido acético (a porcentagem de cada componente foi adaptada para cada análise) a uma vazão de 0,2 mL min⁻¹.

O detector de massas de tempo de vôo foi operado nas seguintes condições: polaridade, ESI+; capilar, 3000 V; nebulizador, 100 psi; gás de arraste, 300 L h⁻¹; temperatura do gás, 220 °C; temperatura da fonte, 120 °C; voltagem do skimmer, 30 V; fragmentador, 190 V. O volume de injeção foi de 10 μ L em uma coluna C₁₈ Phenomenex Luna (2,0 x 150 mm). O registro da massa foi feito na faixa de 100 a 300 *m/z*.

Os produtos de degradação foram propostos com base nos íons pseudo-moleculares e nos fragmentos de cada composto detectado. Os espectros de massas ESI(+)-MS das amostras irradiadas foram comparados aos respectivos espectros das sulfonamidas antes da irradiação.

3.3.4 Determinação de Fe^{2+} e Fe^{3+}

A concentração de Fe^{2+} foi determinada por espectrofotometria no UV-Vis após complexação com 1,10-fenantrolina, cujo $\epsilon_{510} = 1,150 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o complexo Fe(II)-fenantrolina. (MORTATTI *et al.*, 1982; SANDELL, 1995).

Para determinação de Fe^{2+} , foram adicionados de 5 mL de amostra a 10 mL de 1,10-fenantrolina 0,1% (m/V), 8 mL de acetato de sódio 10% (m/V) e completado o volume com água deionizada para 25 mL.

Para determinação de ferro total, o mesmo procedimento acima foi executado com adição de 1 mL de hidroxilamina 20% (m/V) na solução. A adição da hidroxilamina foi importante para promover a redução dos íons férricos a íons ferrosos. A concentração de Fe^{3+} foi calculada pela diferença do valor da concentração de ferro total do valor da concentração de Fe^{2+} de cada amostra.

3.3 Testes estatísticos

A distribuição média de cada condição experimental foi executada usando análise de variância (ANOVA) e os correspondentes desvios padrão calculados são mostrados nas figuras. Todos os dados foram analisados usando teste de comparação múltipla Tukey's ($p < 0,05$).

4. Resultados e discussão

4.1 Linearidade e limites de detecção e quantificação de SDZ e STZ

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do composto-alvo, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A relação matemática entre o sinal e a concentração conhecida dos antibióticos SDZ e STZ foi determinada a partir de sinais medidos para concentração conhecida de cada composto. Na Figura 9 é mostrado cromatogramas de uma solução padrão de SDZ e de STZ, ambos na concentração de $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ e nas condições de análise por CLAE apresentadas na Tabela 1.

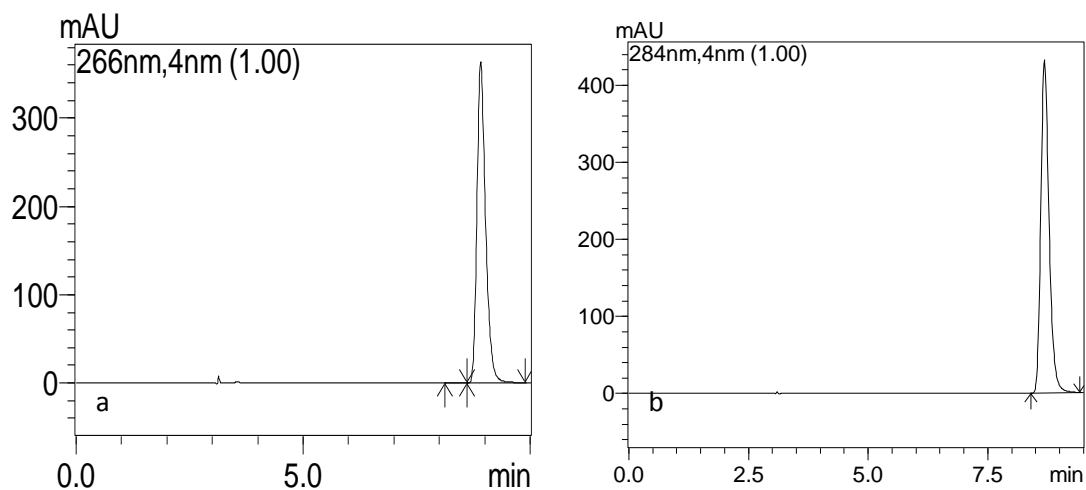


Figura 9. Cromatogramas obtidos por detector UV em (a) 265 nm para SDZ e (b) 284 nm para STZ. Concentrações iniciais: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH= 2,5.

Sun *et al.* (2007) relatam a utilização de fase móvel constituída de acetonitrila durante eluição de sulfonamidas: solução acetonitrila/metanol/0,1% ácido acético, vazão 1 mL min^{-1} , volume de injeção de $50 \mu\text{L}$ e coluna coluna C8 Zorbax eclipse XDB (150 mm x 4,6 mm de diâmetro interno, $5 \mu\text{m}$ de diâmetro de partícula). Em virtude do custo mais elevado da acetonitrila em relação ao metanol, testou-se a substituição daquele solvente como componente da fase móvel (Tabela1).

Tabela 1. Condições utilizadas nas determinações de antibióticos por CLAE em coluna C-18 5 μ (250mm X 4,60 mm) a 40 °C. Vazão = 1 mL min⁻¹, t_r = tempo de retenção, λ = comprimento de onda de detecção.

Antibiótico	λ (nm)	Fase móvel Metanol/ ácido acético 0,1% v/v	t _r (min)
SDZ	266	13:87	8,85
STZ	284	15:85	8,70

A determinação da concentração dos compostos foi feita por interpolação da curva analítica. A determinação gráfica das curvas de linearidade da solução de SDZ e STZ pode ser observada na Figura 10 e 11.

A partir do estudo de linearidade, com injeção das concentrações de 1,56 até 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 0,10 mmol L⁻¹, verificou-se que os coeficientes de correlação foram maiores que 0,99.

Nas Figuras 10b e 11b os gráficos foram construídos com as respostas relativas (sinal/concentração) no eixo y e as concentrações correspondentes em escala logarítmica no eixo x. A construção da curva com a concentração em escala logarítmica permitiu melhor visualização da faixa linear.

A linearidade do método na faixa de estudo, até o ponto em que a resposta relativa intercepta a linha de 95 ou 105%, para SDZ foi de 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 0,10 mmol L⁻¹ e no caso da STZ a faixa variou de 3,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 0,10 mmol L⁻¹ para dados medidos em área.

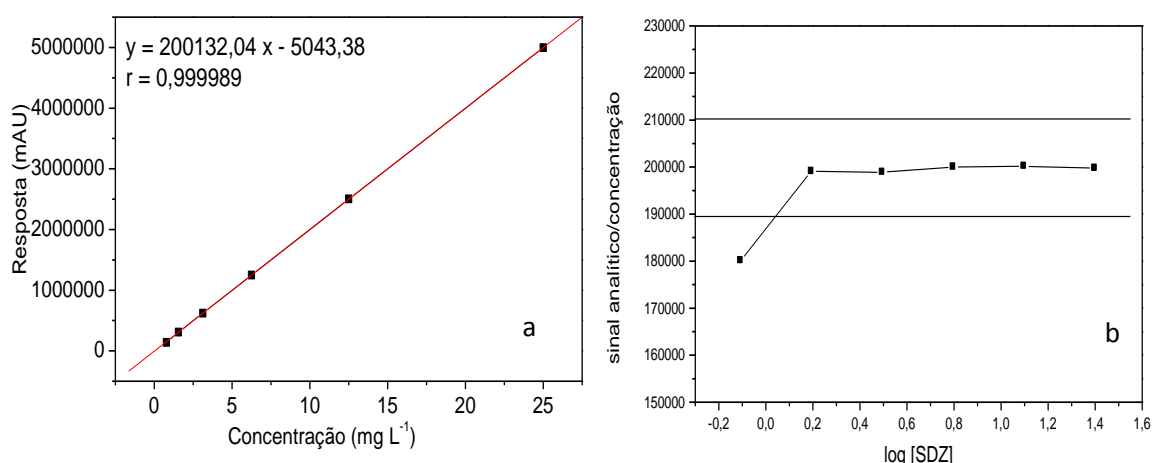


Figura 10. Determinação gráfica das curvas de linearidade da solução de SDZ por: (a) curva analítica clássica; (b) gráfico da razão sinal/concentração vs. concentração em escala logarítmica.

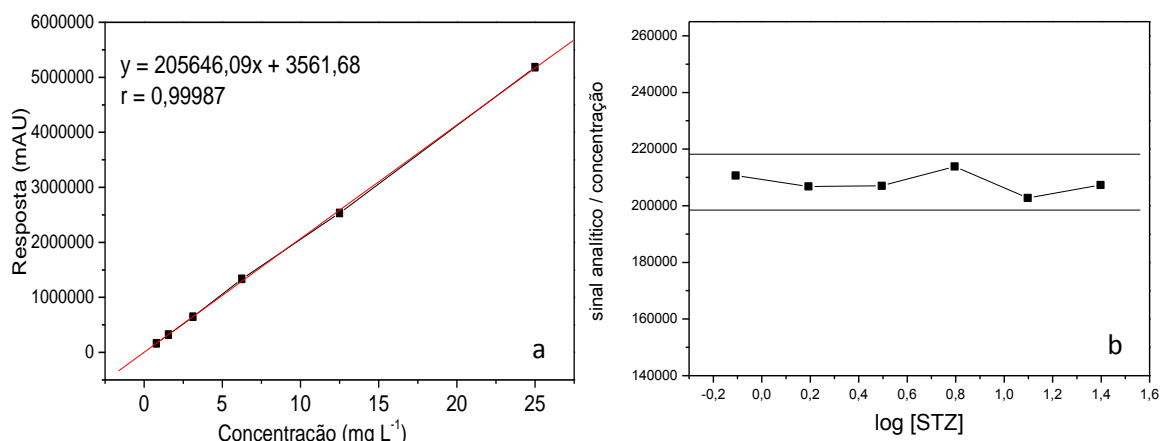


Figura 11. Determinação gráfica das curvas de linearidade da solução de STZ: (a) curva analítica clássica; (b) gráfico da razão sinal/concentração vs. concentração em escala logarítmica.

Na Tabela 2 são mostradas as equações das curvas analíticas, intervalo de linearidade, coeficientes de correlação (r), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os antibióticos estudados.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. O limite de detecção pode ser expresso como:

$$LD = 3 \times s/S \quad (11)$$

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida com confiabilidade, utilizando um determinado procedimento experimental. O LQ pode ser calculado utilizando a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (s) e a inclinação da curva analítica (S) a partir da equação 12:

$$LQ = 10 \times s/S \quad (12)$$

Em que \underline{s} é a estimativa do desvio padrão da resposta e \underline{S} é a inclinação ou o coeficiente angular da curva analítica (RIBANI, 2004).

O software Microcal Origin foi usado para calcular os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo destes parâmetros.

Tabela 2. Equações das curvas analíticas, intervalo de linearidade, coeficientes de correlação (r), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os contaminantes estudados.

antibiótico	curva analítica	intervalo de linearidade (mg L ⁻¹)	r	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
SDZ	$y = 2,00132,04x - 5043,38$	1,56-25	0,999	0,11	0,34
STZ	$y = 205646,09x + 3561,68$	0,78-25	0,999	0,55	1,6

Pelas medidas da linearidade, com os dados obtidos por área, foi calculado o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) de acordo com as equações 11 e 12, respectivamente, obtendo-se os valores de 0,4 µmol L⁻¹ (SDZ) e 2,2 µmol L⁻¹ (STZ) para o limite de detecção de 1,4 µmol L⁻¹ (SDZ) e 6,3 µmol L⁻¹ (STZ;) para o limite de quantificação.

Esses valores de LD e LQ são maiores que os citados por Sun *et al.* (2007), que apresenta o limite de detecção para as sulfonamidas estudadas, incluindo SDZ e STZ, de 0,3 a 0,41 µg kg⁻¹ e o limite de quantificação de 1,5 a 2,2 µg kg⁻¹. Essa diferença nos valores de LD e LQ, entre o trabalho acima citado e o presente estudo, pode ser explicada pelas distintas fases estacionárias (C₈ e C₁₈) e pelos distintos detectores (espectrofotômetro e DAD) utilizados durante análise CLAE.

4.2 Experimentos controle

Antes de avaliar a degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton, experimentos controle foram executados. A irradiação de SDZ e STZ na ausência de íon ferro e peróxido de hidrogênio resultou em fotólise desprezível devido à baixa absorção desses compostos na região UVA. A absorção máxima de SDZ e STZ é de 266 nm a 284 nm (Figura 12), respectivamente, enquanto a emissão da lâmpada de luz negra é em 360 e 410 nm, com máximo de emissão em 365 nm. Além disso, nenhuma degradação foi observada durante irradiação de SDZ e STZ na presença de apenas H₂O₂, devido à baixa absorção de H₂O₂ na faixa UVA

(KIM; YAMASHITA; TANAKA, 2009). E, também, nenhuma degradação no escuro na presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e peróxido de hidrogênio foi observada.

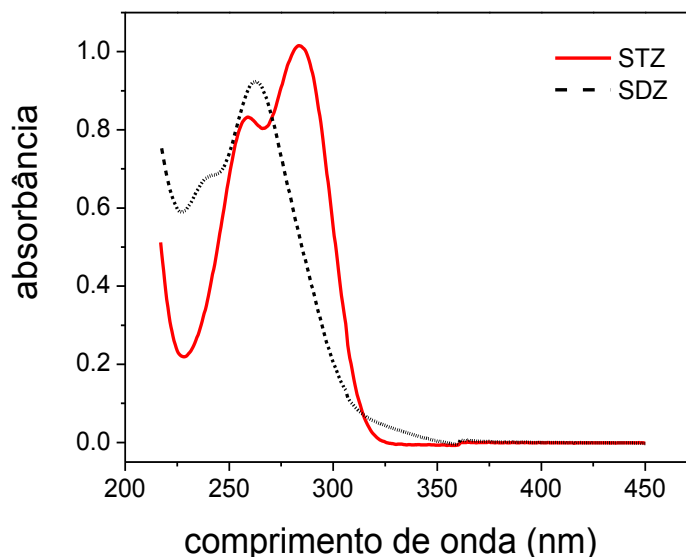


Figura 12. Espectros de absorção da solução 0,05,0 mmol L⁻¹ SDZ e STZ.

4.3 Fotólise de complexos de Fe(III): remoção de carbono orgânico total (COT) e formação de Fe(II).

Dependendo do valor de pH da solução, a hidrólise de íons Fe^{3+} pode ocorrer levando à formação de espécies hidroxiladas como $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (FAUST E HOIGNÉ, 1990). No caso dos complexos carboxilatos, os ligantes citrato e oxalato interagem com os sítios de coordenação do íon férrico ocupados anteriormente pela água nos aquocomplexos. A irradiação dessas espécies gera íons Fe^{2+} que reage com H_2O_2 na reação de Fenton produzindo radicais hidroxila. Esses complexos de ferro têm importante papel como agente de transferência de elétrons no processo Fenton induzido por radiação.

A alta eficiência de degradação de poluentes orgânicos quando mediada pelos complexos policarboxilatos de ferro (Fe(III)-oxalato e Fe(III)-citrato) frente ao Fe(III)-aquocomplexo (íon férrico livre, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) tem sido relatada na degradação de diferentes classes de compostos orgânicos, embora o uso desses complexos orgânicos como fonte de ferro implique no aumento da quantidade de carbono

orgânico total no meio reacional (NOGUEIRA *et al.*, 2005b; SILVA *et al.*, 2007). Dessa forma, foi avaliada a remoção de carbono orgânico total (COT) e a concentração de íons Fe^{2+} formados durante irradiação de Fe(III)-oxalato, Fe(III)-citrato e Fe(III)-aquocomplexos na ausência ou presença de H_2O_2 (Figura 13).

Pode ser observado na Figura 13A que a adição inicial de peróxido de hidrogênio na solução aumentou a eficiência de remoção de COT. Total remoção de COT foi observada após 11 e 17 min de irradiação, respectivamente, para solução contendo $13,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato e $13,1 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe (III)-citrato, mostrando que a presença de complexos de ferro na solução contendo poluentes orgânicos a serem degradados não é uma desvantagem já que esses ligantes são mineralizados durante o processo.

A concentração de Fe^{2+} foi determinada durante 8 min de irradiação por espectrofotometria no UV-Vis após complexação com 1,10-fenantrolina. Foi observado que a concentração de íons Fe^{2+} formada durante fotólise dos complexos Fe(III)-oxalato e Fe(III)-citrato foi maior que aquela formada pelas espécies hidroxiladas de ferro, com diminuição da quantidade de Fe^{2+} com a presença inicial de H_2O_2 na solução (Figura 13B).

Enquanto praticamente todo Fe^{3+} foi foto-reduzido a Fe^{2+} na ausência de H_2O_2 , aumento gradual da concentração de Fe^{2+} foi observado na presença de peróxido de hidrogênio e à medida que sua concentração diminui a concentração dos íons ferrosos tende a aumentar.

Durante reação Fenton os íons ferrosos foram oxidados por H_2O_2 alcançado a concentração de $0,014 \text{ mmol L}^{-1}$ após 8 minutos de irradiação de aquocomplexos de Fe(III). No caso de oxalato e citrato de ferro, a concentração de íons ferrosos alcançou valores próximos a $0,13$ e $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente. Esse fato pode ser explicado pela maior constante de velocidade da reação de Fenton quando os ligantes orgânicos citrato e oxalato interagem com sítio de coordenação de Fe^{3+} ocupado anteriormente pela água.

Após irradiação, o íon Fe^{2+} complexado por moléculas de água reage com peróxido de hidrogênio apresentando constante de velocidade de $63 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto na presença dos ligantes citrato e oxalato, essa constante de velocidade aumenta para $5,8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $3,1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente (BALMER; SULZBERGER, 1999; LU; KOPPENOL, 2005). Conforme FAUST e

HOIGNÉ (1990) os aquocomplexos de ferro apresentam baixo rendimento quântico de geração de Fe^{2+} , sendo em torno de 0,14 em 313 nm. Na presença de Fe(III)-oxalato, esse rendimento quântico aumenta consideravelmente atingindo 1,24 em 300 nm (HATCHARD; PARKER, 1956).

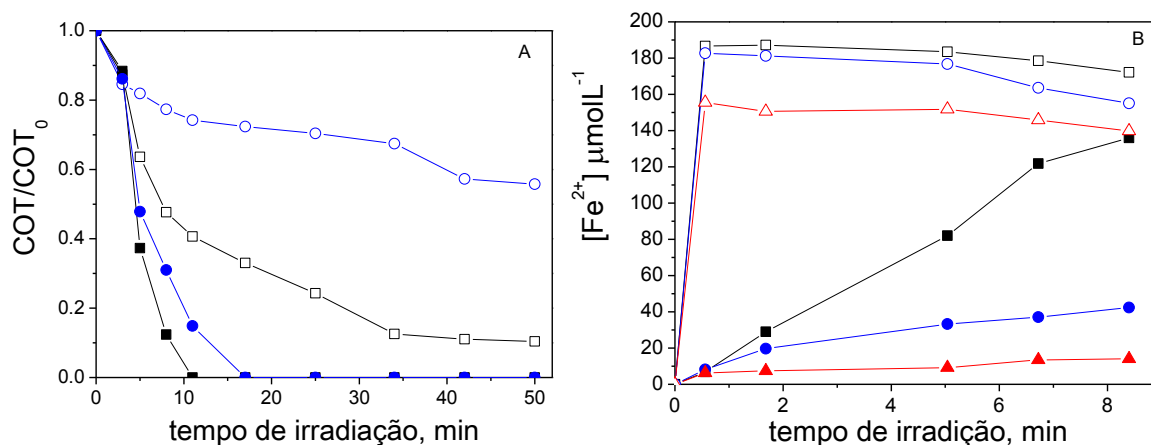


Figura 13. (A) Mineralização de Fe(III)-oxalato e Fe(III)-citrato e (B) concentração de Fe^{2+} formado durante irradiação dos complexos por luz negra em pH 2,5 na ausência (símbolos abertos) e presença (símbolos fechados) de H_2O_2 . Concentração inicial: $\text{COT}_{\text{Fe(III)-oxalato}} = 13,4 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{COT}_{\text{Fe(III)-citrato}} = 13,1 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{Fe(III)-oxalato} = \text{Fe(III)-citrato} = \text{Fe(NO}_3)_3 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. (-■-) Fe(III)-oxalato, (-●-) Fe(III)-citrato e (-▲-) Fe(III)-aquocomplexo.

É importante observar que há uma diferença significativa na formação de Fe^{2+} com oxalato e citrato na presença de H_2O_2 . O complexo Fe(III)-citrato apresentou menor velocidade de remoção de COT e formação de íons Fe^{2+} quando comparado com Fe(III)-oxalato. Conforme já mencionado, durante irradiação dos complexos, a concentração de Fe^{2+} aumentou gradualmente já que o íon ferroso reage com H_2O_2 , resultando na geração de íons Fe^{3+} , OH^- e $\text{HO}\cdot$. Devido a essa baixa velocidade de remoção de COT, a matéria orgânica remanescente do ligante citrato pode competir com o composto-alvo por $\text{HO}\cdot$ influenciando a velocidade de degradação de poluentes orgânicos durante processos oxidativos, diminuindo a eficiência de degradação.

Os estudos posteriores de degradação dos antibióticos foram avaliados apenas na presença de Fe(III)-oxalato.

4.4 Efeito da concentração inicial de H₂O₂

A influência da concentração de H₂O₂ (2,5; 5,0; 7,5 e 10 mmol L⁻¹) na degradação de sulfadiazina e sulfatiazol usando Fe(III)-oxalato/H₂O₂/UV foi estudada em pH 2,5 (Figura 14). Essas concentrações de H₂O₂ correspondem à razão molar [H₂O₂]/[antibióticos] de aproximadamente 25, 50, 75 e 100, respectivamente.

A velocidade de degradação dos antibióticos aumentou com o aumento da concentração de H₂O₂ de 2,5 para 5,0 mmol L⁻¹ devido à alta produção de radicais hidroxila após decomposição de H₂O₂ na reação de Fenton. As concentrações dos antibióticos estavam abaixo do limite de detecção após 8 min (SDZ) e 11 min (STZ) de irradiação. No entanto, o aumento da concentração de H₂O₂ para 10 mmol L⁻¹ diminuiu a velocidade de degradação dos antibióticos alcançando concentração abaixo do limite de detecção após 34 min de irradiação (Figura 14).

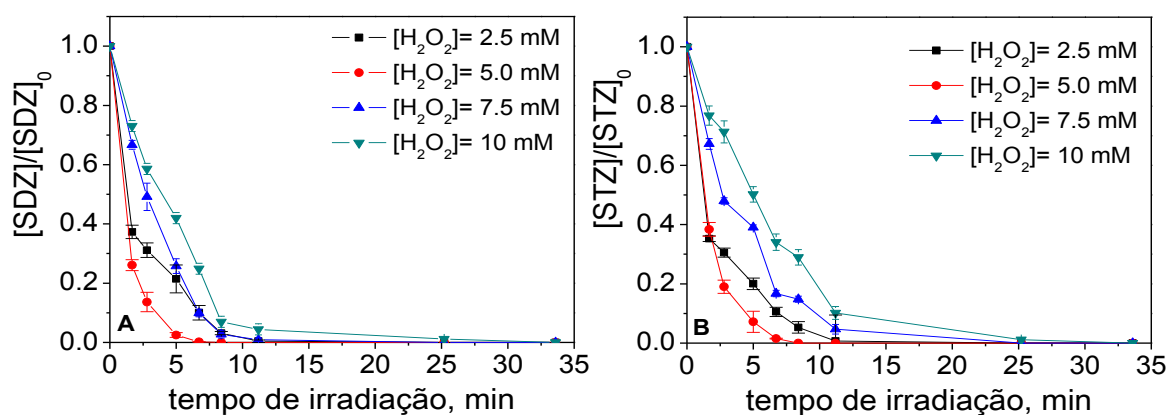


Figura 14. Influência da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de SDZ (A) e STZ (B) durante irradiação em pH 2,5 na presença de 0,20 mmol L⁻¹ de Fe(III)-oxalato. Concentração inicial: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹.

Comportamento semelhante foi observado para remoção de carbono orgânico total (COT) (Figura 15), com alta velocidade de remoção quando 5,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ foram usados. Sob essas condições, um patamar sem degradação subsequente foi observado após 25 min de irradiação, alcançando

92% e 90% de mineralização de SDZ e STZ, respectivamente. Isso corresponde à concentração residual de COT de $2,0 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ para SDZ e $4,2 \pm 0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para STZ. O monitoramento da concentração de H_2O_2 indicou que a degradação não foi limitada devido à quantidade insuficiente de H_2O_2 já que seu total consumo não foi alcançado em nenhum caso (Figura 16). A concentração inicial de H_2O_2 de $2,5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ resultou em remoção de COT incompleta, devido provavelmente à formação de compostos mais recalcitrantes. Esses resultados também mostram alto consumo de H_2O_2 na presença de Fe(III)-oxalato em relação ao $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

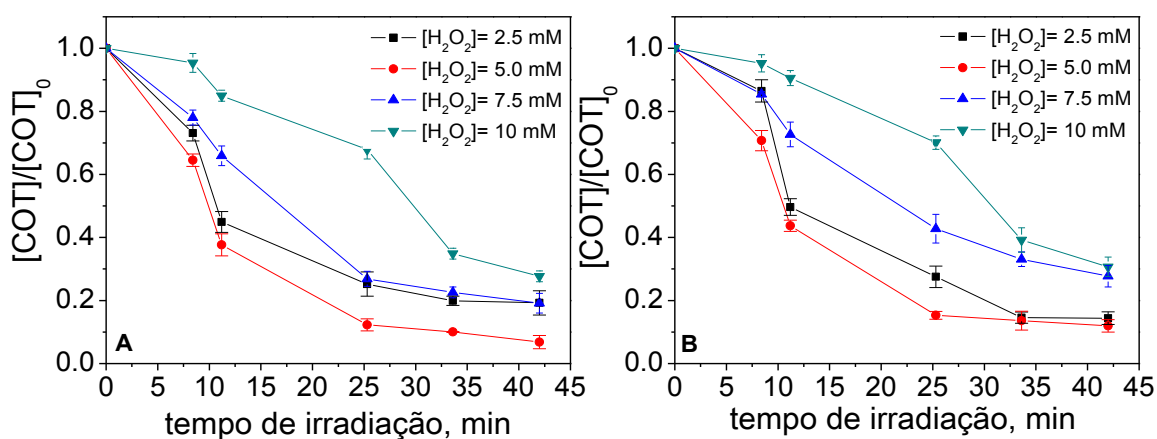


Figura 15. Remoção de COT durante irradiação de solução contendo (A) SDZ e (B) STZ em pH 2,5 e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$

O efeito negativo de altas concentrações de H_2O_2 pode ser atribuído ao seqüestro de radicais hidroxila pelo excesso de H_2O_2 e/ou a recombinação de $\text{HO}\cdot$ (Equação 13 e 14) (ARSLAN-ALATON; GURSES, 2004):



Os experimentos posteriores foram feitos com a concentração inicial de H_2O_2 de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

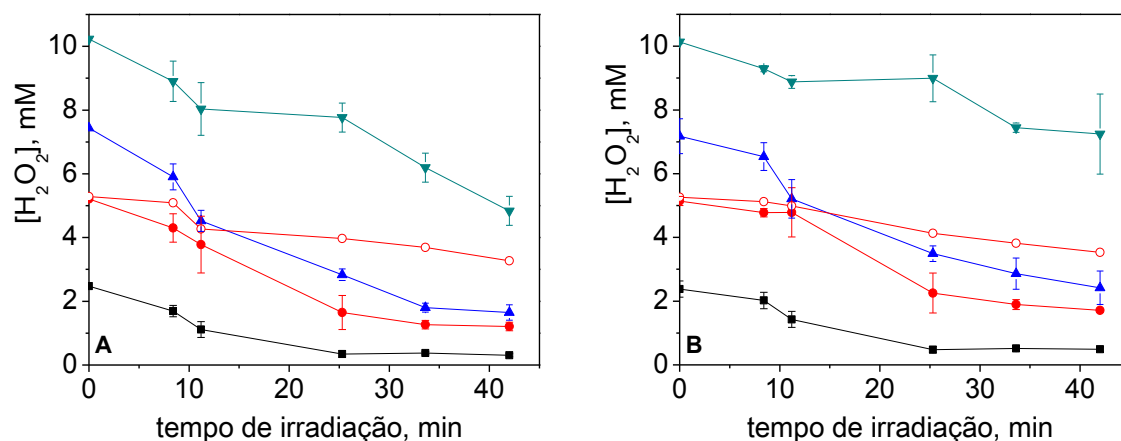


Figura 16. Consumo de peróxido de hidrogênio durante irradiação de solução contendo (A) SDZ e (B) STZ em pH 2,5. Concentração inicial: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹; Fe(III)-oxalato (símbolo fechado) ou Fe(NO₃)₃(símbolo aberto) = 0,2 mmol L⁻¹; H₂O₂: -■- 2,5,0 mmol L⁻¹; -●- 5,0 mmol L⁻¹; -▲- 7,5,0 mmol L⁻¹; -▼- 10 mmol L⁻¹;

4.5 Efeito da complexação de íons Fe³⁺

O pH do meio controla a especiação de Fe²⁺ e Fe³⁺. O íon férrico em baixos valores de pH apresenta-se como aquocomplexo, [Fe(H₂O)₆]³⁺. O aumento do pH resulta na formação de espécies hidroxiladas ocorrendo precipitação dos íons férricos e diminuindo, dessa forma, sua participação na reação de Fenton. Portanto, o valor de pH pode influenciar drasticamente a geração de radicais hidroxila e conseqüentemente a eficiência de degradação de compostos orgânicos. Foi também avaliado nesse trabalho a complexação de íon ferro com ligantes orgânicos com intuito de entender a faixa de pH ótimo (entre 2,5 e 3,0) do processo Fenton.

Quando comparada a degradação dos antibióticos sulfadiazina e sulfatiazol mediada por Fe(III)-oxalato e por íons livres (íons ferro complexados apenas por molécula de água) em pH 2,5, foi observado um efeito positivo quando Fe(III)-oxalato foi usado, alcançando concentrações dos antibióticos abaixo do limite de detecção após 8 minutos de irradiação. Enquanto os aquocomplexos de ferro

foram usados, apenas 38% e 35% de degradação de SDZ e STZ em pH 2,5 foram alcançados, respectivamente (Figura 17).

Além disso, a eficiência de degradação na presença de Fe(III)-oxalato em pH 6 foi maior que aquela observada na presença de íons ferro livre (Fe(III)-aquocomplexo) em pH 2,5 após o mesmo tempo de irradiação. Essa significativa melhora na velocidade de degradação na presença de Fe(III)-oxalato foi anteriormente relatada para o herbicida tebuthiuron (NOGUEIRA *et al.*, 2005b).

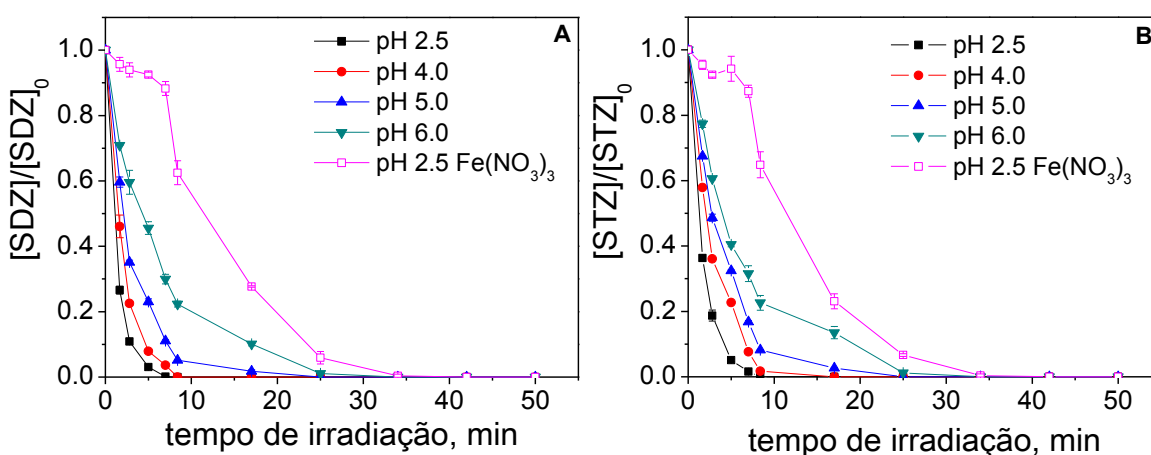


Figura 17. Influência do pH na degradação de (A) SDZ e (B) STZ . Concentração inicial: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹; Fe(III)-oxalato ou Fe(NO₃)₃ = 0,2 mmol L⁻¹ ; H₂O₂ = 5,0 mmol L⁻¹.

Estudos posteriores demonstraram que a complexação do tebuthiuron com os íons ferro, provavelmente pelos pares de elétrons não compartilhados do átomo de nitrogênio presente em sua estrutura, impediu a reação de Fenton (SILVA *et al.*, 2010).

Esse tipo de complexação é também possível de ocorrer com as sulfonamidas estudadas nesse trabalho. É também interessante notar que com os aquocomplexos de ferro, a velocidade de reação é muito baixa nos primeiros 8 minutos, aumentando significativamente após esse tempo (Figura 17). Isso se deve, provavelmente, à lenta redução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺ na ausência de ligante orgânico (Fe(III)-aquocomplexo), para subsequente reação com peróxido de hidrogênio na presença das sulfonamidas. Esse fato pode ser observado na Figura 18 que mostra que durante 8 minutos de irradiação de solução aquosa contendo 0,20 mmol L⁻¹ Fe(NO₃)₃ e 5,0 mmol L⁻¹ H₂O₂, aproximadamente 30% de

Fe^{3+} presente na solução foi reduzido a Fe^{2+} e após 11 min de irradiação essa redução alcançou aproximadamente 60%.

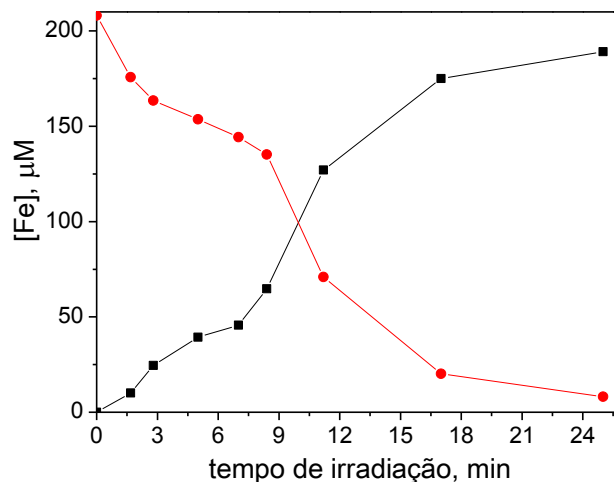


Figura 18. Concentração de Fe^{3+} (---●---) e Fe^{2+} (---■---) durante irradiação de solução Fe(III)-aquocomplexo (íon ferro livre) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ por luz negra na presença de H_2O_2 em pH 2,5 na ausência dos antibióticos. Concentração inicial: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Com o objetivo de verificar se as sulfonamidas podem complexar íons ferrosos, a concentração de Fe^{2+} foi determinada durante irradiação do Fe(III)-aquocomplexo (íon férrico livre, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) e Fe(III)-oxalato na presença e ausência de SDZ e STZ (na mesma concentração dos outros experimentos de degradação). Na ausência dos antibióticos, a concentração de Fe^{2+} formada durante irradiação de Fe(III)-oxalato foi $158 \pm 5 \mu\text{M}$ após 8 min, enquanto durante irradiação do Fe(III)-aquocomplexo apenas $65 \pm 5 \mu\text{M}$ foram formados no mesmo tempo (Figura 19).

A alta concentração de Fe^{2+} formado do Fe(III)-oxalato em relação ao Fe(III)-aquocomplexo já era esperado devido ao seu alto rendimento quântico de geração de Fe^{2+} (HATCHARD; PARKER, 1956). A menor concentração de Fe^{2+} na presença de SDZ e STZ com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ indica que a foto-redução de Fe^{3+} foi dificultada provavelmente devido à complexação de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} com os antibióticos, diminuindo a decomposição do H_2O_2 na reação de Fenton e a eficiência do processo foto-Fenton.

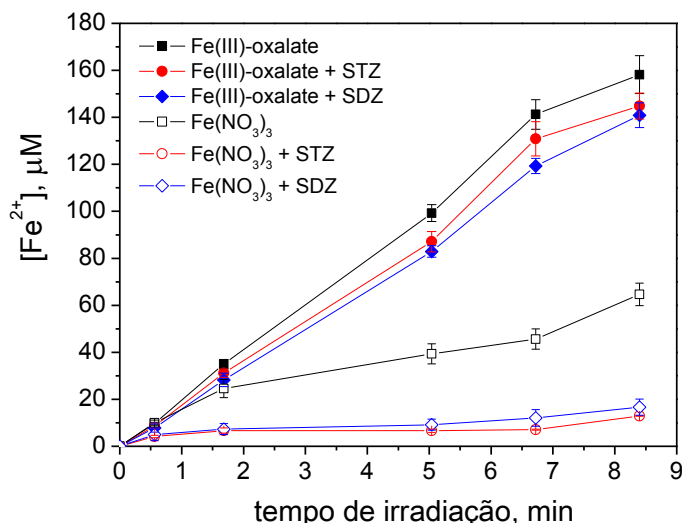


Figura 19. Concentração de Fe^{2+} durante irradiação de solução contendo SDZ e STZ em pH 2,5. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; Fe(III)-oxalato ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 = $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

É importante mencionar que nenhuma interferência na determinação espectrofotométrica da concentração de Fe^{2+} devido à presença de SDZ e STZ foi verificada, já que nenhuma mudança na absorção em 510 nm foi observada no espectro de absorção da solução contendo o complexo Fe(II)-1,10-fenantrolina com e sem a adição dos antibióticos (Figura 20).

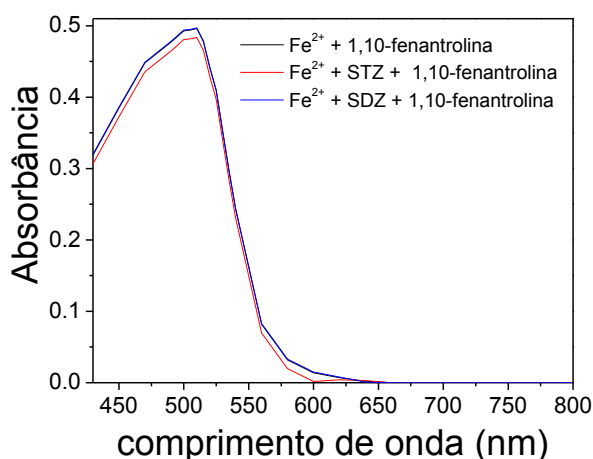


Figura 20. Espectro de absorção do complexo formado entre Fe(II) e 1,10-fenantrolina na ausência e presença de sulfadiazina e sulfatiazol. $\lambda_{\text{máx.}} = 510 \text{ nm}$.

Por outro lado, quando a irradiação de Fe(III)-oxalato foi feita na presença de SDZ ou STZ, nenhuma diferença significativa na concentração de Fe^{2+} foi

observada ($F = 0,08363$; $P = 0,77834$ para SDZ e $F = 0,03234$; $P = 0,86074$ para STZ), alcançando $141 \pm 5 \mu\text{M}$ na presença de SDZ e $145 \pm 5 \mu\text{M}$ na presença de STZ. Esses resultados ilustram a importância da complexação do ferro no processo foto-Fenton.

Conseqüentemente, a alta eficiência de degradação de SDZ e STZ no sistema UV/H₂O₂/Fe(III)-oxalato pode ser explicada pela sua eficiência na formação de Fe²⁺ disponível para reação de Fenton. Estudos anteriores de NOGUEIRA *et al.*, 2005 e JEONG; YOON, 2005 revelaram que o peróxido de hidrogênio reage mais rapidamente com Fe(III)-oxalato que com Fe(III)-aquocomplexo acelerando a eficiência da degradação do poluente.

É importante mencionar que embora o ligante oxalato promova alta eficiência de degradação, ele foi também oxidado durante irradiação seguindo de precipitação dos íons ferro, mas, após total degradação de SDZ e STZ (Figura 13a).

4.6 Efeito do pH

Em relação ao efeito do pH, um decréscimo linear da constante de velocidade de degradação para os antibióticos foi observado (seguindo cinética de primeira ordem) com o aumento de pH de 2,5 para 6,0 na presença de Fe(III)-oxalato, mais significativo para SDZ (Figura 21). Após 25 minutos de irradiação a concentração de ambos antibióticos estava abaixo do limite de detecção em pH 6 (Figura 17). Esse decréscimo da constante de velocidade de degradação com o aumento do valor de pH pode ser explicada pela especiação dos íons Fe(III)-oxalato. Diferentes espécies de Fe(III)-oxalato ocorrem em diferentes valores de pH, como o íon $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ em baixos valores de pH, o íon $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ entre pH 2,0 e 3,0 e o íon $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ entre pH 4,0 e 5,0 com decréscimo do rendimento quântico de formação de radicais hidroxila (CHEN *et al.*, 2007).

Embora 77% e 70% de degradação de SDZ e STZ, respectivamente, foram alcançados na presença de Fe(III)-oxalato em pH 6 (Tabela 3), essa porcentagem de degradação foi maior quando comparada com aquela alcançada em pH 2,5 na presença de íons férricos na ausência de ligante orgânico (Figura 17).

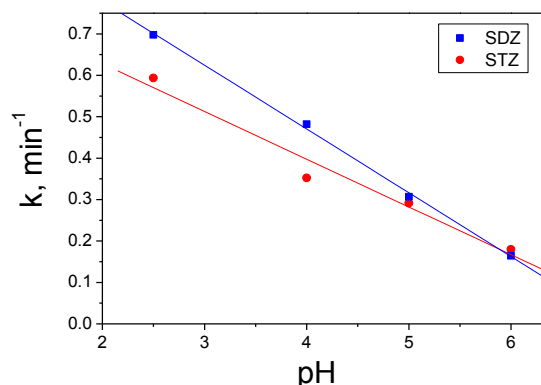


Figura 21. Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para degradação de SDZ e STZ em diferentes valores de pH. Concentração inicial: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹; Fe(III)-oxalato ou Fe(NO₃)₃ = 0,2 mmol L⁻¹ ; H₂O₂ = 5,0 mmol L⁻¹ .

Considerando que o meio fortemente ácido (pH 2,5 a 3,0) necessário para a máxima eficiência do processo foto-Fenton é considerado sua principal limitação, a complexação de Fe³⁺ com ligantes orgânicos se torna uma possibilidade para estender sua aplicação, evitando custos com ajustes de pH.

Tabela 3. Efeito do pH na velocidade de degradação de SDZ e STZ por processo foto-Fenton após 8 minutos de irradiação na presença de Fe(III)-oxalato.

Processo foto-Fenton	SDZ + Fe(III)-oxalato				STZ + Fe(III)-oxalato			
	pH				pH			
	2,5	4,0	5,0	7,0	2,5	4,0	5,0	7,0
r	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,997
k (min⁻¹)	0,806	0,471	0,411	0,251	0,742	0,477	0,327	0,191
t_{1/2} (min)	0,908	1,44	1,58	2,07	0,992	1,43	1,81	2,34
% degradação	100,0	95,0	92,3	76,7	100,0	91,9	88,4	69,2

r: coeficiente de correlação; k: constante de velocidade; t_{1/2}: tempo de meia vida. Condições iniciais: SDZ = STZ = 0,10 mmol L⁻¹; H₂O₂ = 5,0 mmol L⁻¹; Fe(III)-oxalato = 0,20 mmol L⁻¹.

4.7 Efeito do substituinte

Para melhor compreender a característica química das sulfonamidas, a estrutura geral desse antibiótico deve ser esclarecida antes da discussão do efeito dos grupos substituintes em sua estrutura durante processo de degradação. A sulfadiazina e sulfatiazol são compostos que podem ser distinguidos pelos grupos -R ligados à sulfonamida, o anel pirimidínico no caso da SDZ e o anel tiazol no caso da STZ. Esses compostos contêm um grupo amino básico ($pK_1 = 1,94$ para SDZ e $pK_1 = 1,89$ para STZ) e um grupo amida ácida ($pK_1 = 6,33$ para SDZ e $pK_1 = 7,12$ para STZ) em sua estrutura. Abaixo do valor do pK_a , em meio ácido, a maioria das moléculas sulfonamidas apresentam-se na forma protonada via grupo amina, $-NH_2$. Acima do valor de pK_a a maioria delas estão ionizadas liberando $-H^+$ do grupo amida, $-NH-R$.

Como o valor de pK_a da SDZ é menor que o valor de pK_a da STZ, em relação ao grupo ácido, maior a acidez (desprotonação) do primeiro antibiótico devido à tendência dos elétrons no átomo de nitrogênio da amida serem mais fortemente atraídos pelo grupo -R pirimidínico que pelo grupo tiazol, proporcionando ao grupo pirimidina maior densidade eletrônica em relação ao grupo tiazol (ŞANLI *et al.*, 2009).

Embora os experimentos anteriores já tivessem indicado natureza mais recalcitrante de STZ em relação a SDZ, experimentos foram realizados em maior concentração dos antibióticos (50 mg L^{-1}), com o objetivo de melhor avaliar a diferença da velocidade de degradação da SDZ e STZ (Figura 22). Neste caso, a concentração de H_2O_2 e complexo de ferro foram 10 mmol L^{-1} e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, respectivamente, em pH 2.5.

A partir do estudo cinético da degradação da SDZ e STZ na concentração inicial de 50 mg L^{-1} foi possível obter a constante de velocidade inicial da reação (k) demonstrando que a velocidade de degradação para SDZ ($0,165 \pm 0,03 \text{ min}^{-1}$) foi aproximadamente quatro vezes maior que a de STZ ($0,042 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$).

Assim como o valor da constante de dissociação ácida das sulfonamidas, a maior velocidade de reação inicial para SDZ poderia ser explicada pelo efeito indutivo e mesomérico devido ao diferente grupo -R ligado ao átomo de nitrogênio na amida.

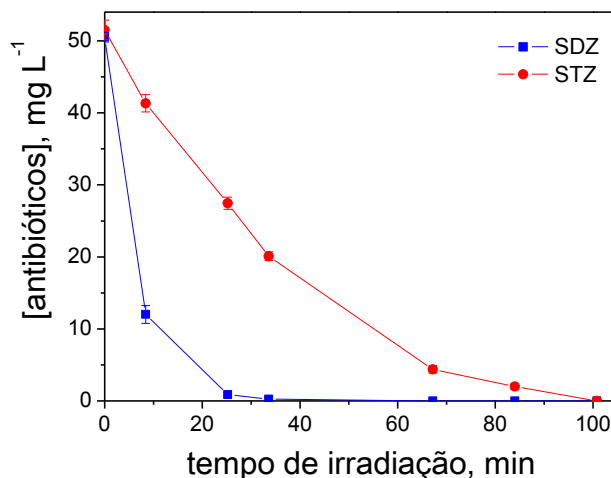


Figura 22. Comparação da degradação da SDZ e STZ em alta concentração (50 mg L^{-1}) em pH 2,5. Concentração inicial: SDZ = STZ = 50 mg L^{-1} ; Fe(III)-oxalato = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

O átomo de nitrogênio do grupo amida, em cada sulfonamida aqui estudada, está ligado ao grupo $-R$ via um átomo de carbono (Figura 23). Esse átomo de carbono está ligado a dois átomos de nitrogênio no caso da SDZ e, enquanto no caso da STZ, o átomo de carbono está ligado a um átomo de nitrogênio e um átomo de enxofre, menos eletronegativo que o nitrogênio, resultando em menor densidade eletrônica no anel tiazol. Em outras palavras, a diferente eletronegatividade das ligações C-N e C-S nas moléculas de SDZ e STZ proporciona maior densidade eletrônica no anel pirimidínico que no anel tiazol, favorecendo a reação de adição eletrofílica de radical hidroxila à molécula da SDZ e conseqüentemente, sua maior velocidade de degradação.

De acordo com Trovó e colaboradores (2009) existem duas rotas iniciais de transformação da sulfonamida que envolve o ataque do radical hidroxila ao anel benzênico ou ao grupamento $-R$. Foi observado que durante a degradação de sulfametoxazol que o anel benzênico é menos susceptível ao ataque de radical hidroxila que o anel isoxazol (contendo nitrogênio e oxigênio no anel de cinco membros), já que a maioria dos produtos de degradação foram os produtos de ataque de radicais hidroxila ao anel isoxazol.

Considerando a semelhança estrutural dos três antibióticos e levando em conta que o anel pirimidínico e tiazol são os grupamentos $-R$ ligado à amida no

antibiótico sulfadiazina e sulfatiazol, respectivamente, pode-se esperar que o anel benzênico da SDZ e STZ deve ser menos suscetível ao ataque de radicais hidroxila que o anel pirimidínico e tiazol como é no anel isoxazol no sulfamethoxazol. A discussão sobre os intermediários de degradação de SDZ e STZ será apresentada no item 4.8.

Além desse efeito indutivo também se deve levar em conta as contribuições do efeito de ressonância do anel substituinte (-R). Pode-se também justificar a maior reatividade da SDZ, quando comparada a STZ, pelo maior número de estruturas de ressonância possível após reação com radicais hidroxila. Na Figura 23 também são mostradas as possíveis estruturas formadas após substituição eletrofílica de radical hidroxila no anel pirimidina e tiazol.

Um número maior de possíveis estruturas de ressonância obtido pelo radical intermediário formado após reação de adição eletrofílica do radical hidroxila pode ser observado para SDZ que para STZ, abaixando a energia do sistema por deslocalização eletrônica. Esse fato explicaria a sulfadiazina ser menos recalcitrante que sulfatiazol devido a sua maior reatividade frente à energia do sistema pela deslocalização eletrônica do anel pirimidínico.

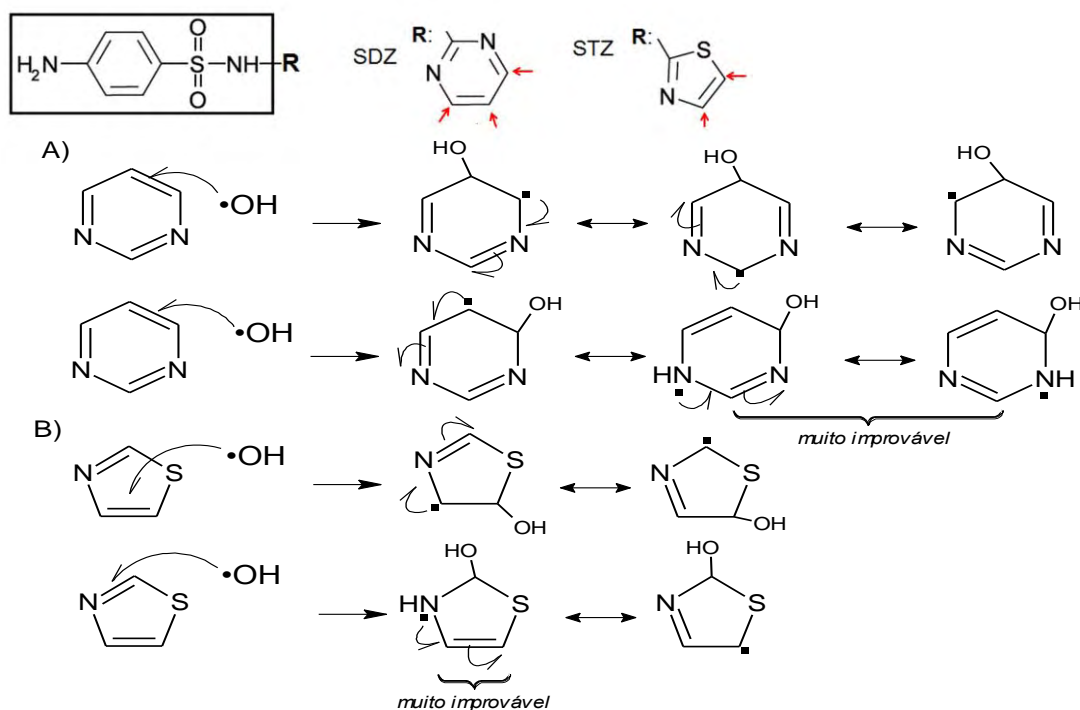


Figura 23. Possíveis posições de ataque de radical hidroxila na estrutura da sulfadiazina (SDZ) e sulfatiazol (STZ) e suas estruturas de ressonância do intermediário após substituição eletrofílica aromática na (A) pirimidina e (B) tiazol.

4.8 Identificação dos intermediários de degradação de sulfonamidas por irradiação gama da água e processo foto-Fenton

Os intermediários de degradação da sulfadiazina e sulfatiazol foram analisados por ESI(+)-MS. As amostras para essa análise foram retiradas de um experimento de degradação por processo foto-Fenton e por irradiação gama da água.

Os experimentos de degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton foram executados em um simulador solar (Figura 24). Usando simulador solar, as sulfonamidas foram degradadas com menor tempo de irradiação quando comparadas com aquele usando uma lâmpada de luz negra (Figura 17) já que foram necessários 5 min de irradiação para degradação da SDZ e 7 min para STZ nas mesmas condições experimentais ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ do antibiótico na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato em pH 2,5.

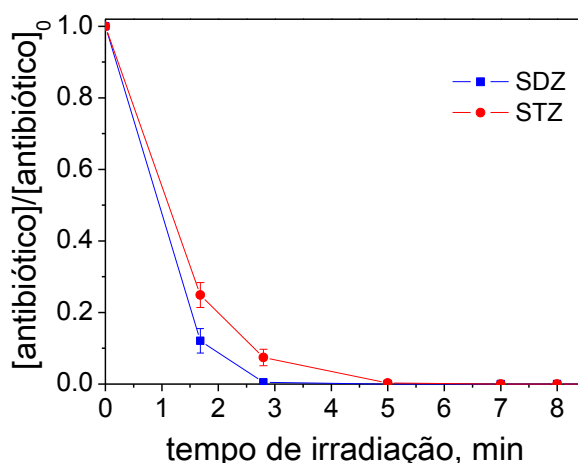


Figura 24. Degradação de SDZ e STZ por processo foto-Fenton usando simulador solar. Concentração inicial: SDZ = STZ = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; Fe(III)-oxalato = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH 2,5.

Embora o complexo Fe(III)-oxalato apresente alta absorção na região UV-Vis quando a luz solar é aplicada (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005b; BAUTITZ; NOGUEIRA, 2007), o aumento da velocidade de degradação dos antibióticos usando simulador solar ocorreu devido ao aumento da irradiância média emitida pelo simulador (1000 W m^{-2}) quando comparado com aquela emitida pela lâmpada de luz negra (19 W m^{-2}).

Nesse contexto, a radiação solar se mostra uma alternativa economicamente atraente já que permite diminuir custos com energia durante a degradação de poluentes orgânicos por processo foto-Fenton.

O processo de degradação dos antibióticos também foi avaliado durante ionização da água por irradiação gama, uma vez que radicais hidroxila são gerados durante esse processo (equação 7). A solução aquosa contendo o composto-alvo foi saturada com óxido nitroso (N_2O) para conversão quantitativa do elétron hidratado (e^-_{aq}) e do radical hidrogênio ($H\cdot$) a radicais hidroxila ($HO\cdot$) (equações 8 e 9), garantindo que a degradação de SDZ e STZ por processo de ionização da água por irradiação gama tenha sido exclusivamente por reação com radicais hidroxila. Soluções contendo cada antibiótico foram irradiadas por diferentes doses de energia gama variando de 0,5 a 2 $kGy\ h^{-1}$ e posteriormente foram analisadas por LC-MS. Maior quantidade de radicais hidroxila é formada à medida que a dose de energia de radiação gama aumenta.

Os intermediários de degradação de SDZ e STZ gerados por processo foto-Fenton foram comparados com aqueles gerados por irradiação gama da água.

4.8.1 Intermediários de degradação da sulfadiazina (SDZ)

O espectro ESI(+)-MS referente ao padrão de sulfadiazina pode ser verificado na Figura 25 apresentando massa molar (M) 250 e íon molecular protonado $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) 251. O íon de m/z 502 é referente à dimerização da molécula da SDZ, característica inerente à amostra.

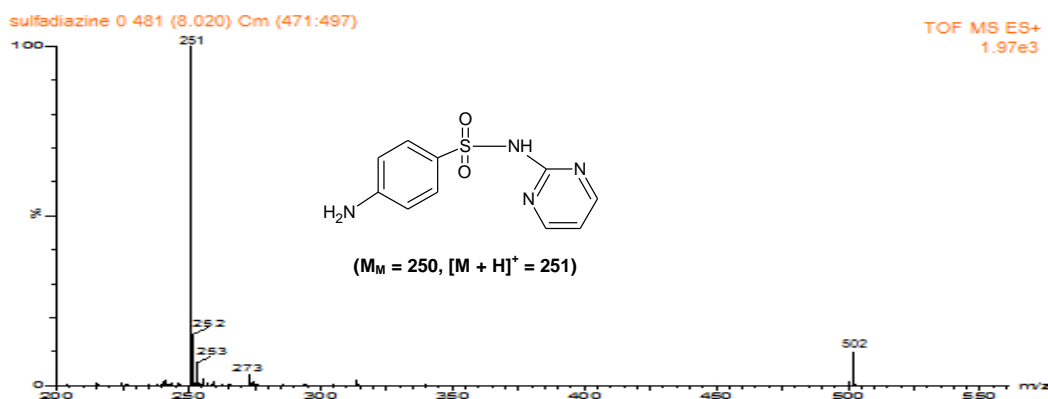


Figure 25: Espectro de massas de sulfadiazina.

No cromatograma obtido da degradação de SDZ por irradiação gama pode ser observada a presença de quatro intermediários (Figura 26), sendo que os compostos SDZ2 e SDZ4 são os intermediários que persistiram após aumento da quantidade de radicais hidroxila devido ao aumento da dose de energia de radiação gama de 0,5 para 2,0 kGy. Estes quatro intermediários apresentam íons moleculares protonados $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) 345, 315, 313 e 283 (Figura 27) referentes aos compostos SDZ 1, SDZ 2, SDZ 3 e SDZ 4, respectivamente.

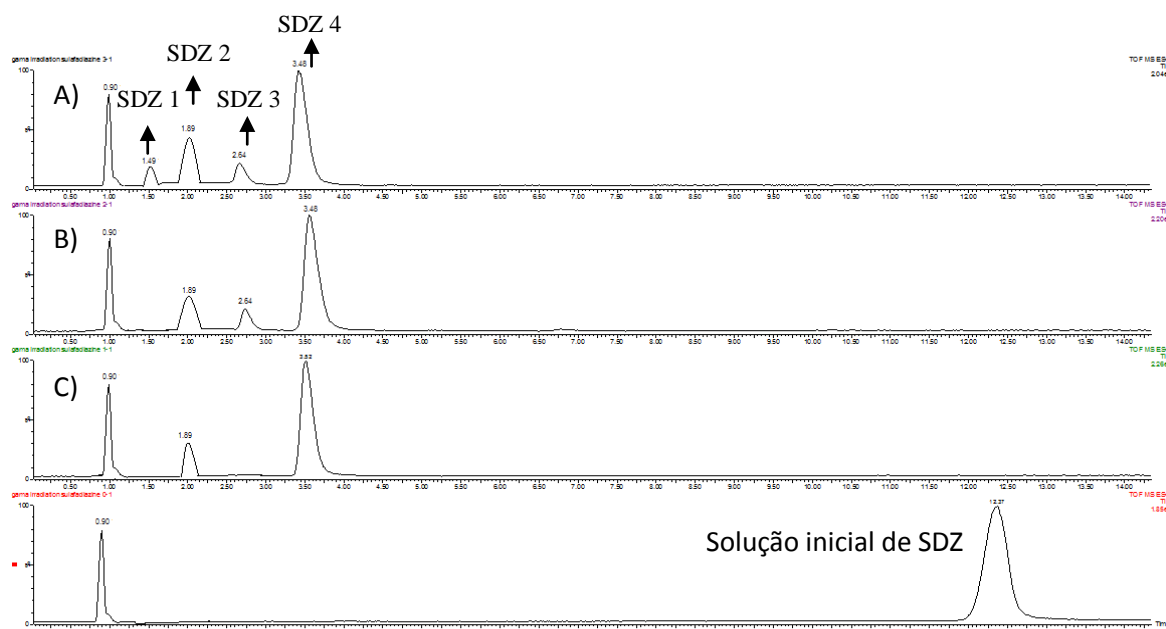


Figura 26: Cromatogramas LC/MS de amostras retiradas durante degradação de sulfadiazina (SDZ) por radiação gama em diferentes doses de energia: A) 2 kGy, B) 1 kGy and C) 0,5 kGy. Condições iniciais: [Sulfadiazina] = 0,10 mmol L⁻¹. Condição da fase móvel: (A) 2% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético

A presença do intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 345 (composto SDZ 1, C₁₀H₈N₄O₈S) em solução após processo de irradiação gama da água pode ser atribuído a sucessivas adições de radicais hidroxila à molécula de sulfadiazina, com conseguinte oxidação dos grupos hidroxila e clivagem do anel benzênico.

O intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 313, que corresponde ao composto SDZ 3 de fórmula molecular $C_{10}H_8N_4O_6S$, pode ser atribuído ao produto da adição de 4 radicais hidroxila à molécula da SDZ com posterior oxidação de duas hidroxilas ligadas ao anel benzênico após degradação por processo de irradiação gama da água.

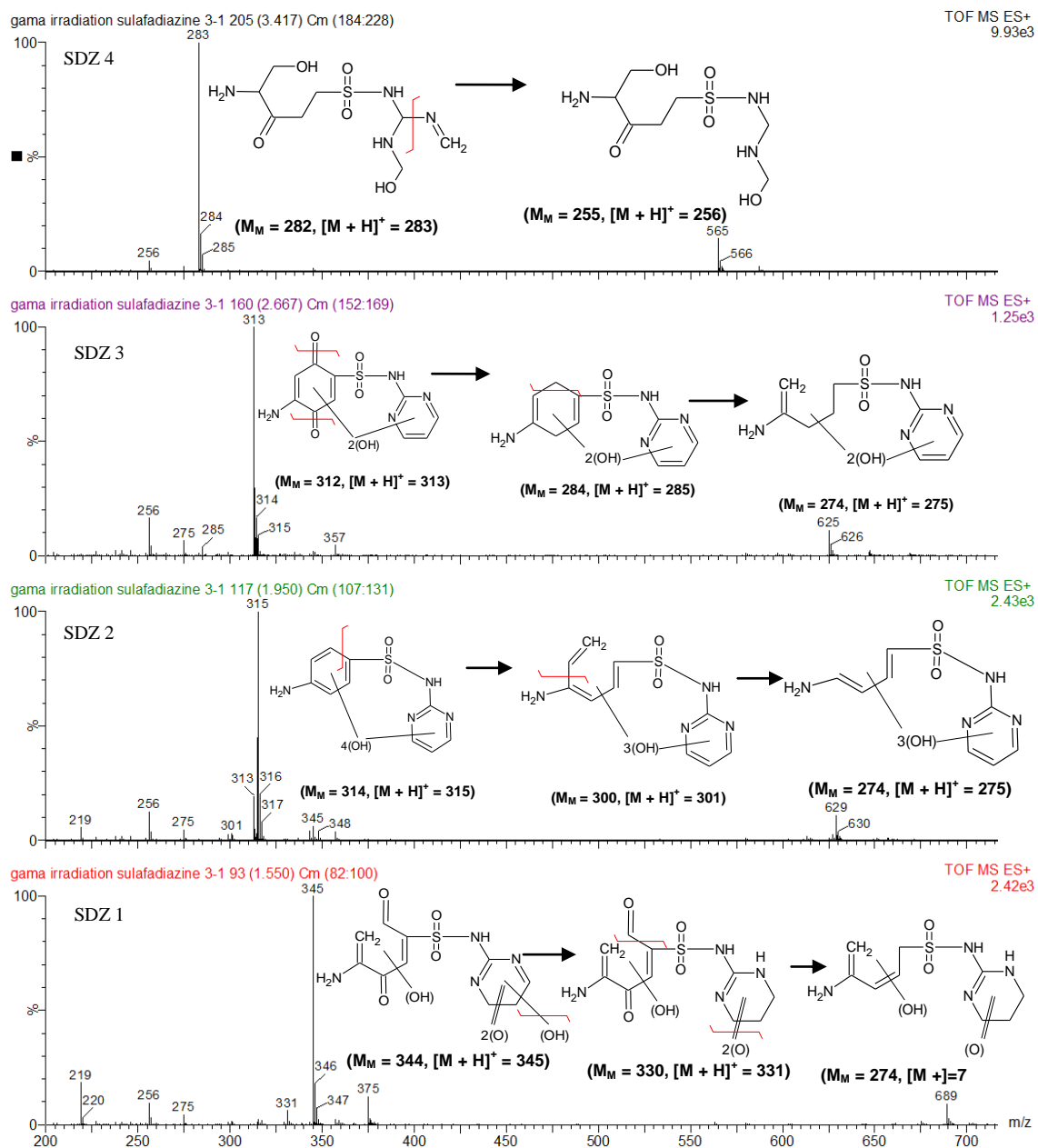


Figura 27: Espectros ESI(+)-MS referentes aos intermediários de degradação de sulfadiazina por radiação gama. Condições iniciais: [Sulfadiazina] = 0,10 mmol L⁻¹; dose de energia = 2 kGy.

Os intermediários formados durante experimento de degradação de SDZ por processo foto-Fenton podem ser visualizados no cromatograma LC/MS da Figura 28 e seus espectros ESI(+)-MS referentes aos íons moleculares protonados $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) = 315, 283, 301 e 331 (Figura 29) correspondentes aos compostos SDZ 1', SDZ 2', SDZ 3' e SDZ 4'.

A presença do íon molecular protonado $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) 331 (composto SDZ 4', $C_{10}H_8N_4O_8S$) em solução após processo foto-Fenton pode ser atribuído ao produto da adição de 5 radicais hidroxila à molécula da SDZ.

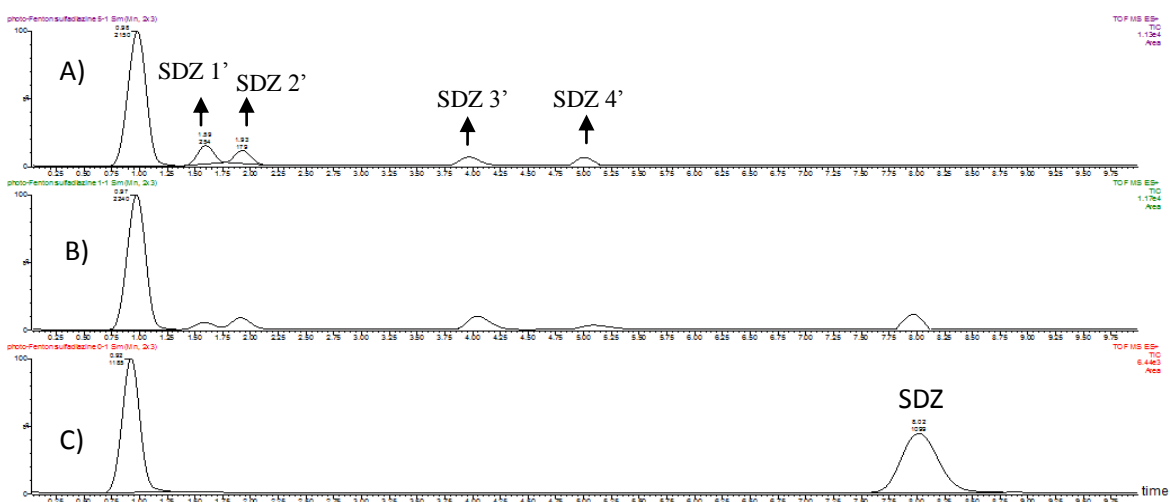


Figura 28: Cromatograma LC/MS da amostra retirada do experimento de degradação de SDZ por processo foto-Fenton em pH 2,5 na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato durante: A) 5 min; B) 1 min; C) 0 min de irradiação em simulador solar. Condição da fase móvel: (A) 2% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H_2O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético.

O intermediário de íon protonado $[M+H]^+$ de m/z 301, corresponde à fórmula $C_{10}H_{12}N_4O_5S$ (composto SDZ 3'), pode ser atribuído ao produto de degradação da SDZ após adição de três hidroxilas à molécula da SDZ e clivagem do anel benzênico.

Pode-se perceber que dois intermediários de degradação com íons moleculares protonados $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) 283 e 315 são

gerados tanto por processo de irradiação gama da água como por processo foto-Fenton (Figuras 27 e 29).

O íon molecular protonado $[M + H]^+$ de relação massa/carga (m/z) 283, que corresponde ao composto SDZ 4'/SDZ 2' de fórmula $C_8H_{18}N_4O_5S$, refere-se ao composto resultante de abertura dos anéis anilínico e pirimidínico na molécula da SDZ após processo de hidroxilação e descarbonilação.

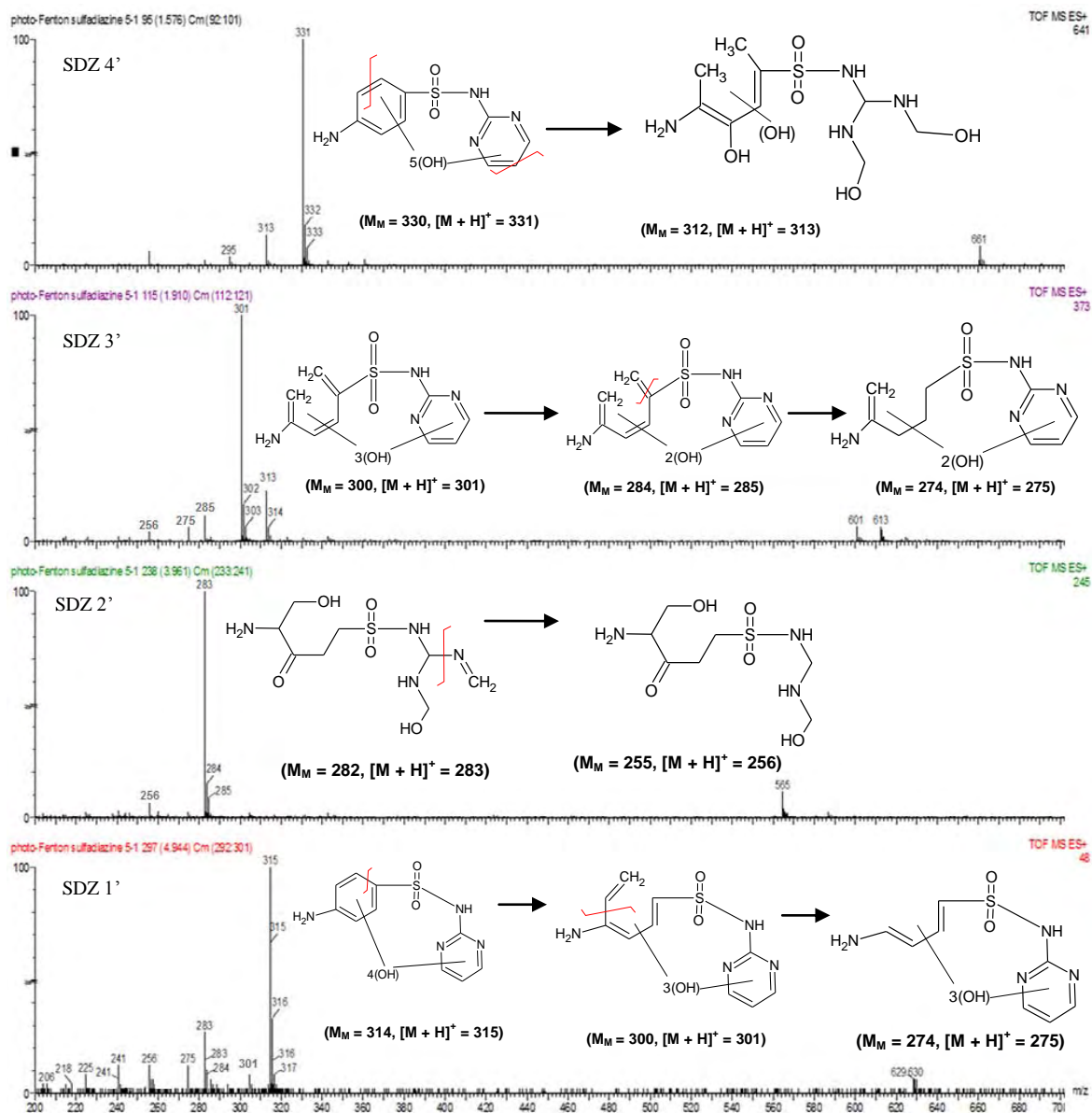


Figura 29: Espectros de massas referentes aos intermediários de degradação de sulfadiazina por processo foto-Fenton durante 5 min de irradiação em simulador solar em pH 2,5 na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato.

O intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 315, que corresponde ao composto SDZ 2/SDZ 1' de fórmula molecular $C_{10}H_{10}N_4O_6S$, pode ser atribuído ao produto da adição de 4 radicais hidroxila à molécula da SDZ durante degradação por ambos processos oxidativos avançados.

4.8.2 Intermediários de degradação de sulfatiazol (STZ)

Assim como no estudo de degradação da SDZ, as amostras de degradação da STZ por processo foto-Fenton e por radiação gama foram analisadas por ESI(+)-MS visando a identificação dos intermediários formados por processo foto-Fenton e irradiação gama da água. O espectro ESI(+)-MS referente ao padrão de sulfatiazol pode ser verificado na Figura 30 apresentando massa molar (M) de 255 g mol^{-1} e $[M + H]^+ = 256$. O íon de m/z 512 é referente à dimerização da molécula da STZ, característica inerente à amostra.

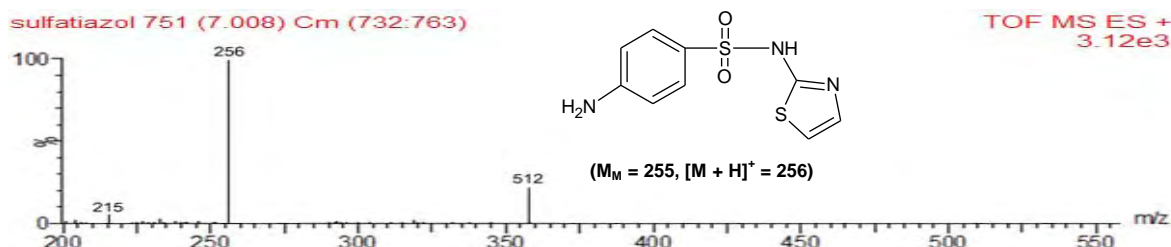


Figure 30: Espectro de massas de sulfatiazol.

Diferentes doses de energia de radiação gama foram aplicadas durante processo de degradação de STZ com intuito de aprofundar o estudo de elucidação da estrutura molecular dos intermediários. Seus cromatogramas LC/MS e os espectros de massas são apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente.

No cromatograma LC/MS (Figura 31) podem ser observados picos referentes a dois intermediários de degradação gerados por radiação gama, o intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 286 (composto STZ 1) e o

intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 284 (composto STZ 2) (Figura 32), sendo que os compostos STZ 1 e STZ 2 são apenas visualizados no cromatograma quando foi aplicada uma dose de energia de 1,0 e 2,0 kGy, respectivamente, em que maior quantidade de radicais hidroxila foi gerada.

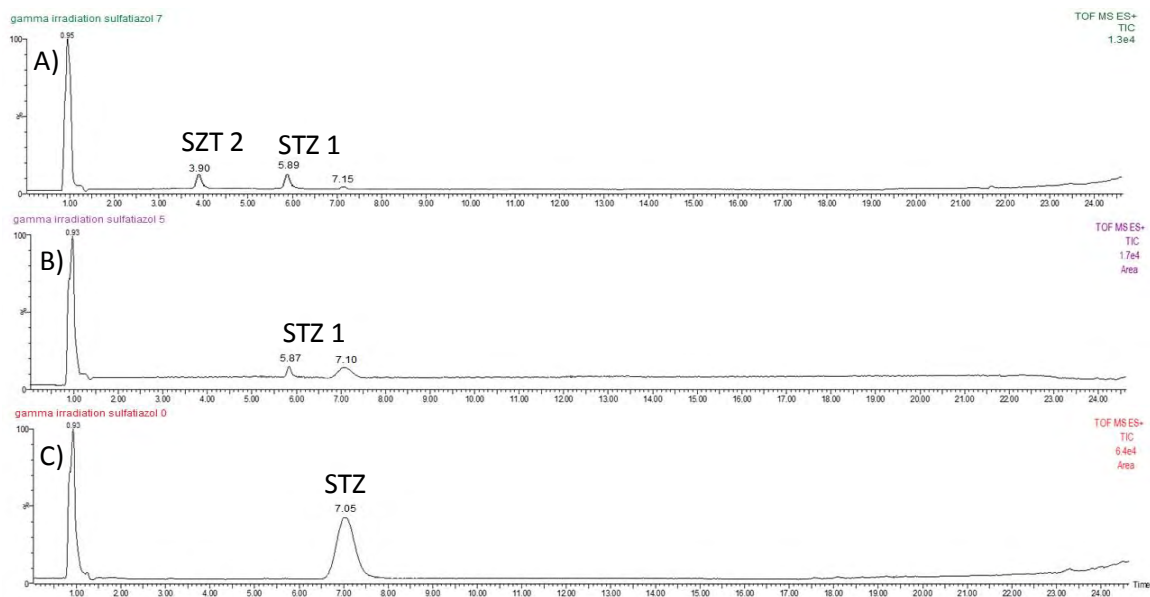


Figure 31: Cromatograma LC/MS de amostra retirada do experimento de degradação de sulfatiazol por radiação gama em diferentes doses de energia absorvida: A) 2,0 kGy, B) 1 kGy and C) 0,5 kGy. Condições iniciais: sulfatiazol = 0,10 mmol L⁻¹. Condição da fase móvel: (A) 3% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H₂O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético.

Assim como no caso da SDZ, pode ser observado que o produto de degradação da STZ, o composto STZ 1, persistiu mesmo com aumento da quantidade de radicais hidroxila gerados após aumento da dose de energia de radiação gama de 1,0 para 2,0 kGy.

O composto STZ 2 de formula C₈H₁₇N₃O₄S₂ pode ser resultado da abertura do anel tiazol após hidroxilação e também da quebra do anel benzênico após

processo de hidroxilação, oxidação e descarbonilação. Já o composto STZ 1 corresponde à fórmula $C_9H_7N_3O_4S_2$ como resultado de provável adição eletrofílica de radicais hidroxila ao anel benzênico com conseguinte oxidação dos grupos.

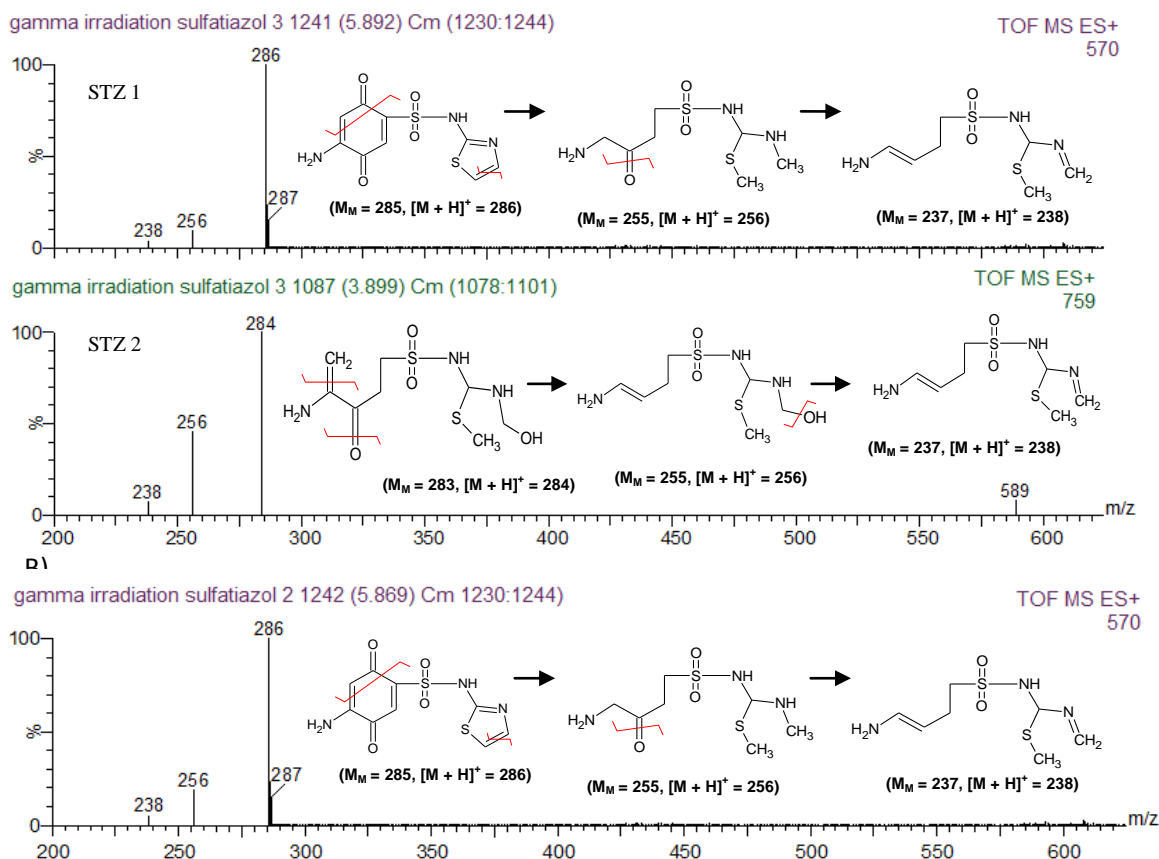


Figura 32: Espectro de massas referentes aos intermediários de degradação de sulfadiazina por radiação gama em diferentes doses de energia absorvida: A) 2 kGy; B) 1 kGy. Condições iniciais: sulfadiazol = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Pode ser visualizada no cromatograma da amostra retirada do experimento de degradação de STZ por processo foto-Fenton (Figura 33) a presença de apenas um intermediário de degradação (composto STZ 1). Para essa análise as amostras foram retiradas durante 7 min, 5 min e 0 min de irradiação de solução de sulfadiazol ($0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato em pH 2,5 usando simulador solar. No seu correspondente

espectro ESI(+)-MS, presente na Figura 34, observa-se também o intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 284.

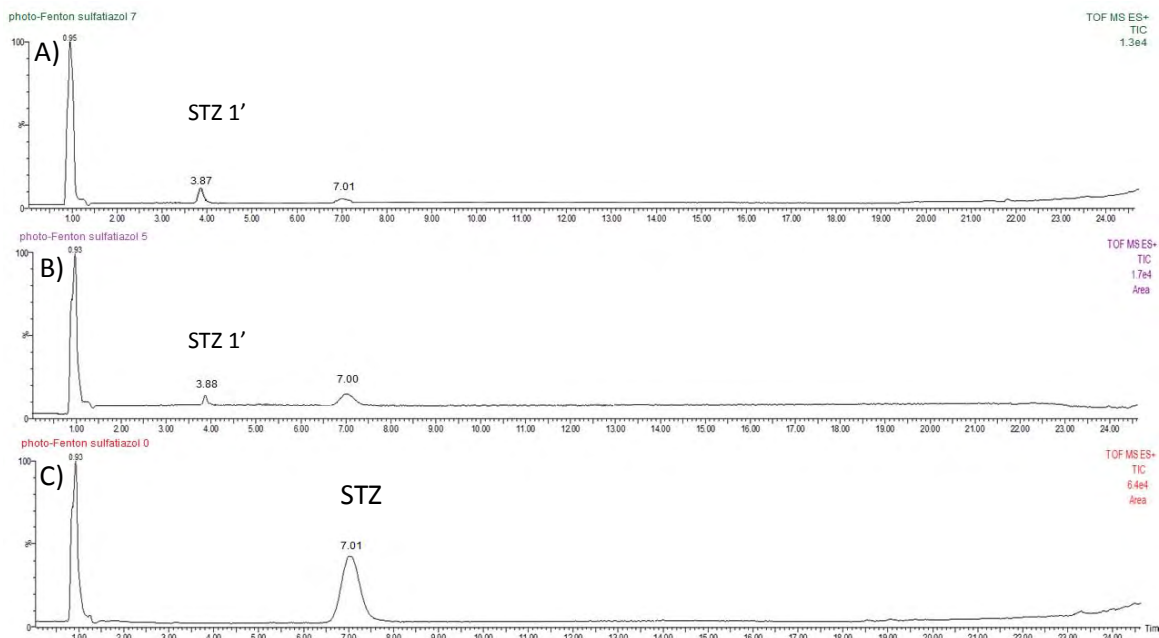


Figura 33: Cromatograma LC/MS da amostra retirada do experimento de degradação de STZ por processo foto-Fenton em pH 2,5 na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato durante: A) 7 min, B) 5 min e C) 0 min de irradiação em simulador solar. Condição da fase móvel: (A) 3% acetronitrila + 0,2% ácido acético + H_2O e (B) acetronitrila + 0,2% ácido acético

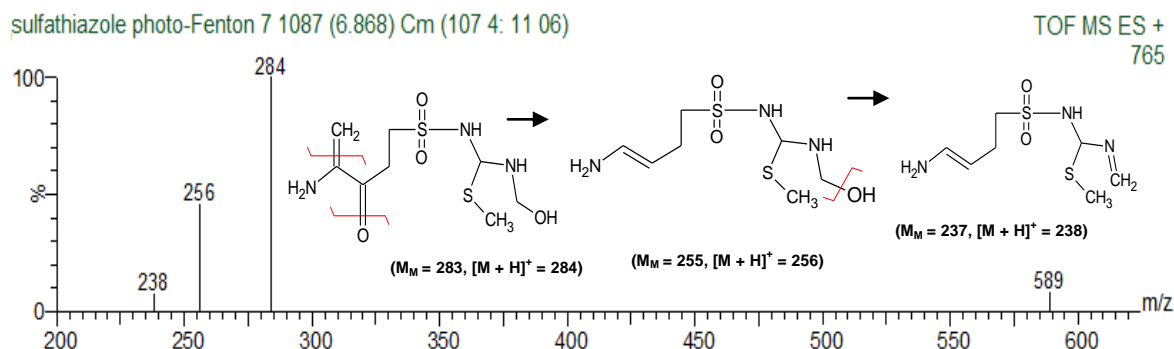


Figura 34: Espectro de massas referentes ao intermediário de degradação de sulfatiazol por processo foto-Fenton gerado após 7 min de irradiação em simulador solar em pH 2,5 na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe(III)-oxalato.

4.8.3 Rota de degradação da sulfadiazina (SDZ) e sulfatiazol (STZ) por processo oxidativo avançado

Baseado nos dados dos espectros de massas e nos cromatogramas de degradação das sulfonamidas, por processo foto-Fenton e irradiação gama da água, rotas de degradação foram propostas para SDZ (Figura 35) e para STZ (Figura 36).

Diferentes intermediários de degradação foram observados durante degradação de SDZ por radicais hidroxila (Figura 35), sendo que o intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 283 (composto SDZ4) que correspondente à fórmula molecular $C_8H_{18}N_4O_5S$ e intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 315 (composto SDZ 2) de fórmula molecular $C_{10}H_{10}N_4O_6S$ foram inicialmente formados após aplicação de 0,5 kGy de irradiação gama e persistiram mesmo após aumento da dose de energia para 2,0 kGy, aparentando, portanto, serem compostos recalcitrantes.

De acordo com a rota de degradação proposta para sulfadiazina, após adição de três radicais hidroxila a molécula de SDZ, acontece a descarbonilação e abertura do anel benzênico (composto SDZ 3'). Em seguida, o composto SDZ 4'/SDZ 2' é sugerido como resultado de futuras adições de radicais hidroxila, descarbonilação e abertura do anel pirimidínico. Ainda em conformidade com essa rota de degradação foram propostos o composto SDZ 1'/SDZ 2 e o composto SDZ 4' que correspondem aos produtos de degradação resultantes, respectivamente, da adição de quatro e cinco radicais hidroxila à molécula de SDZ. (Informações adicionais podem ser obtidas no anexo 2).

Comparando os espectros de massas dos intermediários de degradação da STZ, tanto por processo foto-Fenton como por irradiação gama, pode ser observado na Figura 36 o intermediário com $m/z = 284$ (composto STZ 2/ STZ1') como resultado de hidroxilação, descarbonilação e quebra do anel benzênico e da abertura do anel tiazol, após adição de hidroxila.

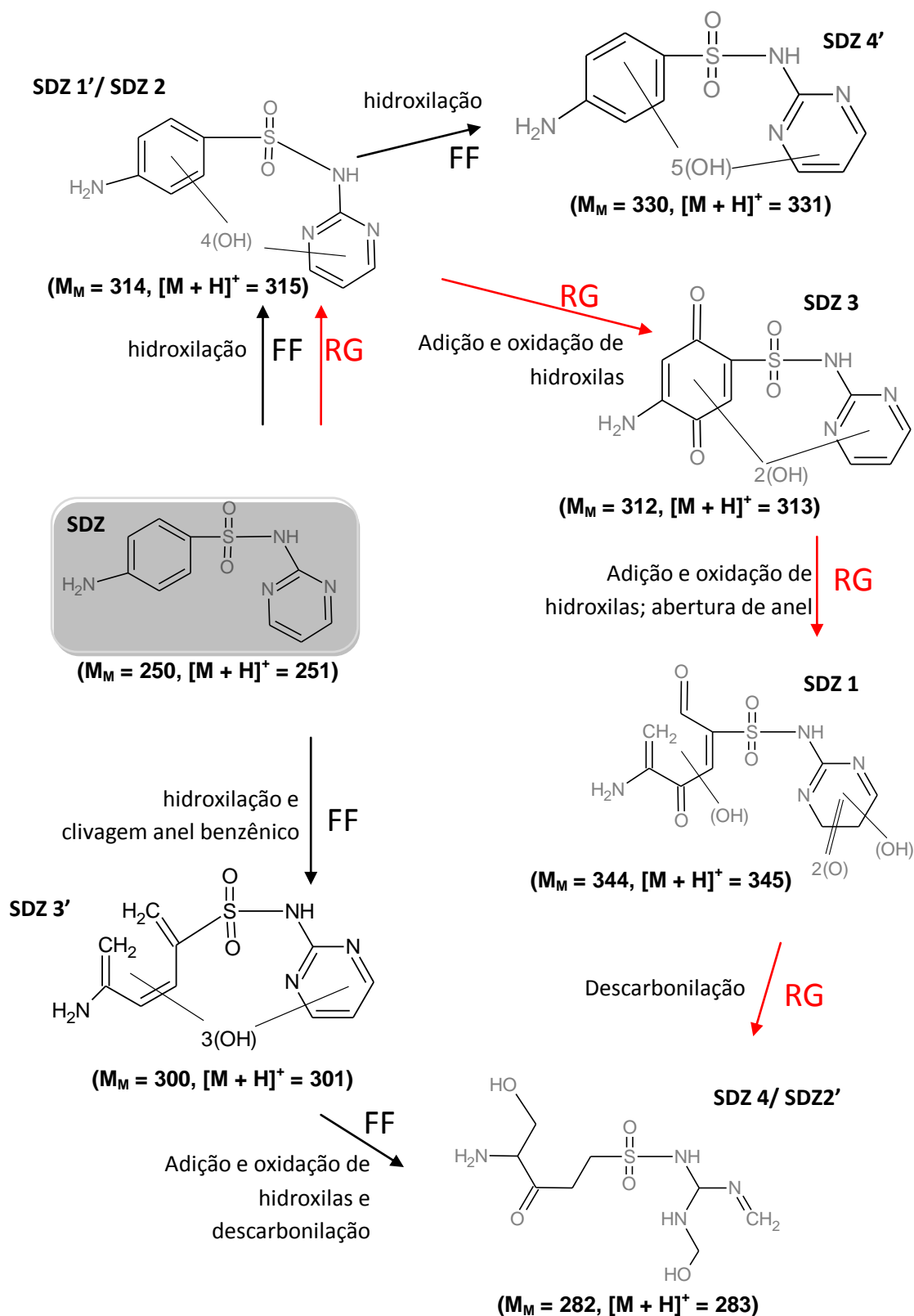


Figura 35: Rota de degradação de sulfadiazina (SDZ) por processos oxidativos avançados: RG - processo irradiação gama da água por radiação gama; FF- processo foto-Fenton.

A formação, em baixas concentrações, do composto intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 286 pelo processo foto-Fenton pode, provavelmente, ter impedido sua detecção pela técnica LC/MS nas condições experimentais aqui estudadas, já que durante processo de irradiação gama da água esse composto (STZ 1) é detectado (Figura 31). Ainda durante processo de irradiação gama pode ser observado que o composto STZ 1 aparenta ser um composto recalcitrante já que seu pico correspondente é visualizado no cromatograma LC/MS após aumento de dose de energia de 1,0 para 2,0 kGy.

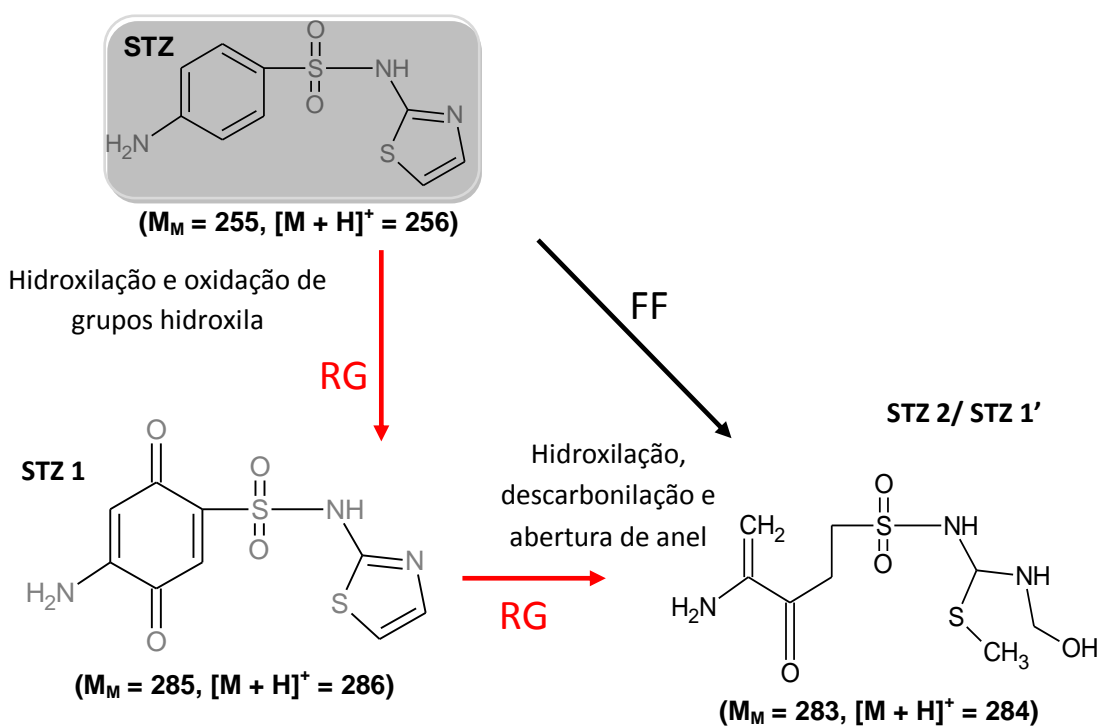


Figura 36: Rota de degradação de sulfatiazol (STZ) por processos oxidativos avançados: RG- processo irradiação gama da água por radiação gama; FF- processo foto-Fenton. (Informações adicionais podem ser obtidas no anexo 3).

De fato, sob as condições experimentais realizadas neste trabalho, foi observada uma incompleta mineralização dos antibióticos sulfadiazina e sulfatiazol por processo foto-Fenton (Figura 15). Provavelmente, esse

comportamento pode ser resultado da formação de compostos recalcitrantes como, por exemplo, os compostos SDZ 4/SDZ 2' de $[M + H]^+ = 283$, SDZ 1'/SDZ 2 de $[M + H]^+ = 315$ e SDZ 4' de $[M + H]^+ = 331$ durante o processo de degradação da molécula da sulfadiazina e o composto STZ 1 de $[M + H]^+ = 286$ durante processo de degradação da molécula da sulfatiazol por radicais hidroxila. É importante lembrar que o monitoramento da concentração de H_2O_2 indicou que a mineralização de SDZ e STZ não foi limitada por insuficiência de H_2O_2 (Figura 16).

De acordo com os dados obtidos pela técnica LC/MS de amostras oriundas de experimentos de degradação de SDZ e STZ, pode ser observado ataque de radicais hidroxila no grupo substituinte pirimidina na molécula da SDZ e no grupo tiazol na molécula da STZ (Figuras 35 e 36). Além disso, a degradação desses compostos-alvo atingiu estágios superiores à hidroxilação visto que mais de 90% do COT foi removido. A COT inclui o conteúdo de carbono de cada antibiótico, intermediários formados e o ligante orgânico oxalato.

Não foram detectados os produtos de degradação sulfanilamida e ácido sulfanílico resultantes de clivagem de sulfonamidas durante o presente estudo de degradação da sulfadiazina e sulfatiazol como anteriormente observados por Calza *et al.* (2004) e Boreen *et al.* (2004) utilizando, respectivamente, processo de fotocatalise heterogênea e fotólise direta. Todavia, assim como em outros trabalhos (VREE *et al.*, 1995; LAMSHÖFT *et al.*, 2007; TROVÓ *et al.*, 2009), é observada a adição eletrofílica de radicais hidroxila ao anel benzênico e ao grupo substituinte -R ligado à amida nas sulfonamidas.

Lamshöft *et al.* (2007) identificaram o composto 4-OH-sulfadiazina como um produto de degradação da sulfadiazina após reação de adição eletrofílica do radical hidroxila ao anel pirimidínico.

Trovó e colaboradores (2009) propuseram duas rotas iniciais de transformação de sulfonamida que envolve o ataque do radical hidroxila ao anel benzênico ou ao grupamento -R. No entanto, diferentemente desse último trabalho, não foi possível afirmar, nesse presente estudo, que grupamento -R (ligado à amida na molécula de SDZ e STZ) foi mais suscetível ao ataque $\bullet OH$ que o anel benzênico.

5. Conclusão

A presença de 0,20 mM de Fe(III)-oxalato favoreceu a degradação de SDZ e STZ em relação ao uso do Fe(NO₃)₃. Em pH 2,5, quando o complexo Fe(III)-oxalato foi usado, a concentração dos antibióticos estiveram abaixo do limite de detecção após 8 minutos de irradiação, enquanto, no mesmo tempo de irradiação, apenas 38% e 35% de degradação de SDZ e STZ, respectivamente, foram alcançados na presença de aquocomplexos de ferro. O efeito positivo da presença do ligante oxalato na degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton se deve ao impedimento de complexação dos íons ferro com os antibióticos que diminuiria a disponibilidade dos íons Fe²⁺ reagirem com H₂O₂ na reação de Fenton.

Com o aumento do valor de pH da solução tratada houve um decréscimo da constante de velocidade de degradação da SDZ e STZ de forma linear embora degradação significativa (mais de 69%) tenha sido observada na presença de Fe(III)-oxalato, mesmo em pH 6, devido à complexação que contribuiu para a estabilização das espécies de ferro. Esse fato é uma vantagem, pois permite o descarte dessa solução sem necessidade de ajuste prévio de pH ou seu uso em sistemas híbridos (químico e biológico) para tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes.

O estudo da degradação dos antibióticos sulfadiazina e sulfatiazol em solução aquosa por radiação gama permitiu a confirmação de que os intermediários de degradação identificados foram formados por meio de entrada de hidroxilas tanto no anel benzênico como anel pirimidínico na molécula da SDZ e no grupo tiazol na molécula da STZ, com conseguinte abertura desses anéis após processo de descarboxilação. Estes resultados corroboram com os dados de mineralização, visto que mais de 90% da concentração orgânica total das soluções contendo cada antibiótico foi removida.

Os diferentes grupamentos ligados à amida nos antibióticos demonstraram ter influência no processo de degradação, sendo que a diferença da cinética de degradação inicial dos antibióticos SDZ e STZ pôde ser explicada pelo efeito dos grupos substituintes na sulfonamida.

O antibiótico SDZ mostrou-se menos recalcitrante que STZ devido à existência de maior número de estruturas de ressonância obtidas pelo radical intermediário formado, considerando ataque de radicais hidroxila no anel pirimidínico, o que baixa a energia do sistema pela deslocalização eletrônica.

6. Perspectiva

Avaliar a toxicidade dos produtos de degradação dos antibióticos por processo foto-Fenton;

Estudo da influência da matéria orgânica dissolvida em água contendo resíduos de antibióticos durante processo de degradação foto-Fenton.

Referências

- ABELLÁN, M. N.; BAYARRI, B.; GIMENEZ, J.; COSTA, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 3-4, p. 233-241, 2007.
- AN, T.; YANG, H.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; NIE, X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3-4, p. 288-294, 2010.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo-Fenton-like and photo-Fenton-like oxidation of procaine penicillin G formulation effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 165-175, 2004.
- BALMER, M. E.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 14, p. 2418-2424, 1999.
- BARAN, W.; ADAMEK, E.; SOBCZAK, A.; MAKOWSKI, A. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment-kinetics and degradation pathway. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 516-525, 2009.
- BASFAR, A. A.; REHIM, F. A. Disinfection of wastewater from a Riyadh wastewater treatment plant with ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 65, n. 4-5 p. 527-532, 2002.
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 33-39, 2007.
- BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; McNEILL, K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 14, p. 3933-3940, 2004.
- BORGES, A. D. L.; PONTE, G.; CARVALHO, I. Síntese de sulfadiazina e sulfadiazina de prata em escala semi-micro: prática experimental em síntese de fármacos. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 727-731, 2005.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L. Jr.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.
- BOXALL, B. A.; FOGG, L. A.; KAY, P.; BLACKWELL, P. A.; PEMBERTON, E. J.; CROXFORD, A. Prioritization of veterinary medicines in the UK environment. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 207-218, 2003.

BUXTON, G. U.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot$) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CALZA, P.; MEDANA, C.; PAZZI, M.; BAIOCCHI, C.; PELIZZETTI, E. Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 1, p. 63-69, 2004.

CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. reactive blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.

CHANG, H.; HU, J.; ASAMI, M.; KUNIKANE, S. Simultaneous analysis of 16 sulfonamide and trimethoprim antibiotics in environmental waters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1190, n. 2, p. 390-393, 2008.

CHEN, Y.; WU, F.; LIN, Y.; DENG, N.; BAZHIN, N.; GLEBOV, E. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1-2, p. 360-365, 2007.

CIEŚLA, P.; KOCOT, P.; MYTYCH, P.; STASICKA, Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 224, n. 1-2, p. 17-33, 2004.

CHRISTIAN, T.; SCHNEIER, R.; FÄRBER, H. A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M. T.; GOLDBACH, H. E. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 31, n. 1, p. 36-44, 2003.

DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; ANDREOZZI, R. Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2525-2532, 2007.

DODD, M. C.; HUANG, C. H. Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: kinetics, mechanisms, and pathways. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 21, p. 5607-5615, 2004.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1476-148, 2009.

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of $\text{HO}\cdot$ radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FAUST, B. C.; ZEPP, R. G. Photochemistry of aqueous iron (III)-carboxylate complexes: role in the chemistry of atmospheric and surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2517-2522, 1993.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, 2000.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin: removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment. **Environment International**, v. 37, n. 1, p.462-473, 2011.

GARCÍA-GALÁN, M.; GARRIDO, T.; FRAILE, J.; GINEBREDÀ, A.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Simultaneous occurrence of nitrates and sulfonamides antibiotics in two ground water bodies of Catalonia (Spain). **Journal of Hydrology**, v. 383, n. 1-2, p. 93-101, 2010.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H.; The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. **Ozone Science & Engineering**, v. 9, n. 2, p. 335-352, 1987.

GOLDSTEIN, S.; RABANI, J. The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region. **Journal of Photochemistry e Photobiology: Chemistry**, v. 193, n. 1, p. 50-55, 2008.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN-LUTZHOFT, H. C.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer II. potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 235, n. 1203, p. 518-536, 1956.

HOFFMANN, E.; STROOBANT V. **Mass spectrometry: principles and applications**. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007.

HUBER, M. M.; GOBEL, A.; JOSS, A.; HERRMANN, N.; LOFFLER, D.; McARDELL, C.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, A. T.; GUNTEN, U. V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 11, p. 4290-4299, 2005.

JEONG, J.; YOON, J. Dual roles of CO_2^- for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 38, n. 16, p. 531-534, 2004.

JEONG, J.; YOON, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Water Research**, v. 39, n. 13, p. 2893-2900, 2005.

JEONG, J.; SONG, W.; COOPER, W. J.; JUNG, J.; GREAVES, J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 533-540, 2010.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. **Ecological Indicators**, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2008.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1134-1140, 2009.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009a.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435-441, 2009b.

LAMSHÖFT, M.; SUKUL, P.; ZÜHLKE, S.; SPITELLER, M. O. Metabolism of ¹⁴C-labelled and non-labelled sulfadiazine after administration to pigs. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 388, n. 8, p. 1733-1757, 2007.

LE, T. X.; MUNEKAGE, Y.; KATO, S. Antibiotic resistance in bacteria from shrimp farming in mangrove areas. **Science of the Total Environment**, v. 349, n. 1-3, p. 95-105, 2005.

LU, C.; KOPPENOL, W. H. Inhibition of the Fenton reaction by nitrogen monoxide. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v.10, n. 7, p. 732-738, 2005.

MARTEL, A. C.; ZEGGANE, S. HPLC determination of sulfathiazole in French honeys. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 26, n. 6, p. 953-961, 2003.

MORTATTI, J.; KRUG, F. J.; PESSEDA, L. C. R.; ZAGATTO, E. A. G. Determination of iron in natural waters and plant material with 1,10-phenanthroline by flow injection analysis. **Analyst**, v. 107, n. 1275, p. 659-663, 1982.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PANG, G.; CAO, Y.; FAN, C.; ZHANG, J.; LI, X.; LI, Z.; JIA, G. Liquid chromatography-fluorescence detection for simultaneous analysis of sulfonamides residues in honey. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, n. 4, p. 534-541, 2003.

PENG, X.; WANG, Z.; KUANG, W.; TAN, J.; LI, K. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou. **China Environmental Science**, v. 371, n. 1, p. 314-322, 2006.

PÉREZ, S.; BARCELÓ, D. Application of advanced MS techniques to analysis and photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 1, p. 63-69, 2004.

RAZAVI, B.; SONG, W.; SANTOKE, H.; COOPER, W. J. Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: kinetic considerations and destruction mechanisms. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 453-461, 2011.

RAZAVI, B.; SONG, W.; COOPER, W. J.; GREAVES, J.; JEONG, J. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of fibrate pharmaceuticals: kinetic studies and degradation mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 7, p. 1287-1294, 2009.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-444, 1996a.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, n. 1, p. 8-26, 1996b.

ŞANLI, S.; ALTUN, Y.; ŞANLI, N.; ALSANCAK, G.; BELTRAN, J. L. Solvent effects on pK_a values of some substituted sulfonamides in acetonitrile-water binary mixtures by the UV-spectroscopy method. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 11, p. 3014-302, 2009.

SANTOKE, H.; SONG, W.; COOPER, W. J.; GREAVES, J.; MILLER, G. E. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of fluoroquinolone pharmaceuticals: kinetic studies and degradation mechanism. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 27, p. 7846-7851, 2009.

SHARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 1, p. 187-192, 2007a.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 508-513, 2007b.

SILVA, M. R. A.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide terbutiuron under solar irradiation: iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745-3753, 2010.

SIRTORI, A.; ZAPATA, I.; OLLER, W.; GERNJAK, A.; AGÜERA, S.; MALATO, L. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 661-668, 2009.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of trace of metals**. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1995.

SONG, W.; COOPER, W. J.; PEAKE, B. M.; MEZYK, S. P.; NICKELSEN, M. G.; O'SHEA, K. E. Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of n,n'-diethyl-m-toluamide (DEET): kinetic studies and degradation pathway. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 635-642, 2009.

SUN, H.; AI, L.; WANG, F. Quantitative analysis of sulfonamide residues in natural animal casings by HPLC. **Chromatographia**, v. 66, n. 5-6, p. 333-337, 2007.

THOMPSON, T. S.; NOOT, D. K. Determination of sulfonamides in honey by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytica Chemical Acta**, v. 551, n. 1-2, p. 168-176, 2005.

TROVÓ, G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALATO, S. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process, chemical and toxicological assessment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1394-1402, 2011.

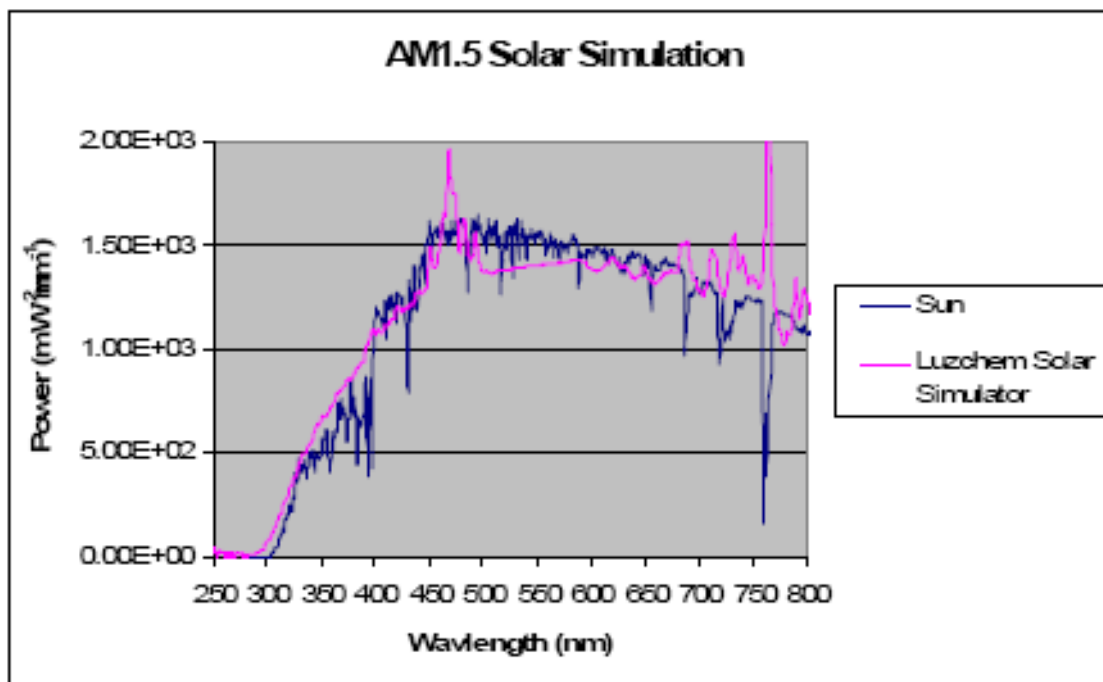
TROVÓ, G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton, chemical and toxicological evaluation. **Water Research**, v. 43, n. 16, p. 3922-3931, 2009.

VICENTE, D.; PÉREZ-TRALLERO, E. Tetracyclines, sulfonamides, and metronidazole. **Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica**, v. 28, n. 2, p. 122-130, 2010.

VREE, T. B.; SCHOONDERMARK-VAN DE VEN, E.; VERWEY-VAN WISSEN, C. P. W. G. M.; BAARS, A. M.; SWOLFS, A.; VAN GALEN, P. M.; AMATDJAIS-GROENEN, H. Isolation, identification and determination of sulfadiazine and its hydroxy metabolites and conjugates from man and rhesus monkey by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 670, n. 1, p. 111-1231, 1995.

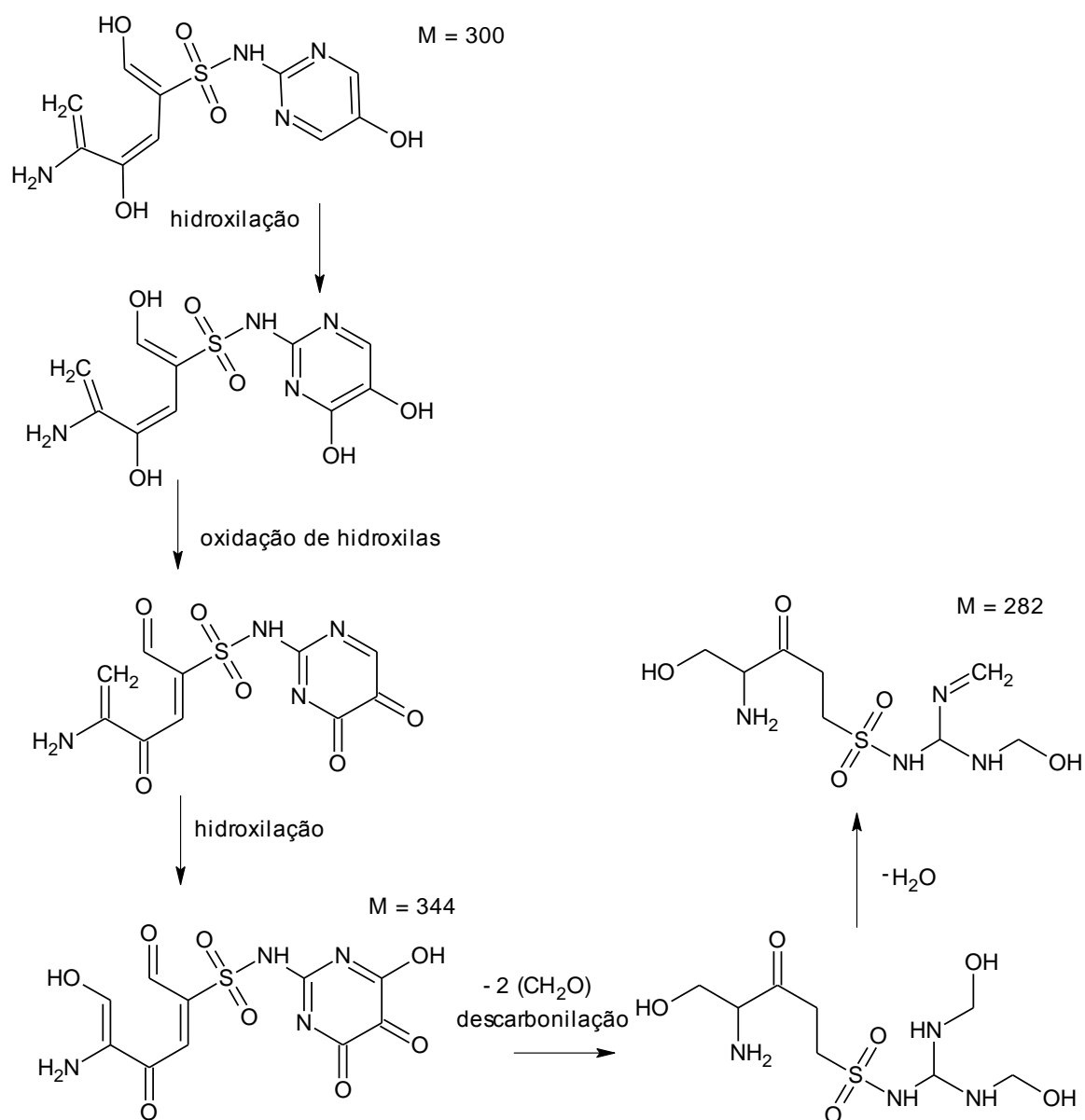
WEI, R.; GE, F.; HUANG, S.; CHEN, M.; WANG, R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu province, China. **Chemosphere**, v. 82, n. 1, p. 1408-1414, 2011.

ANEXO 1



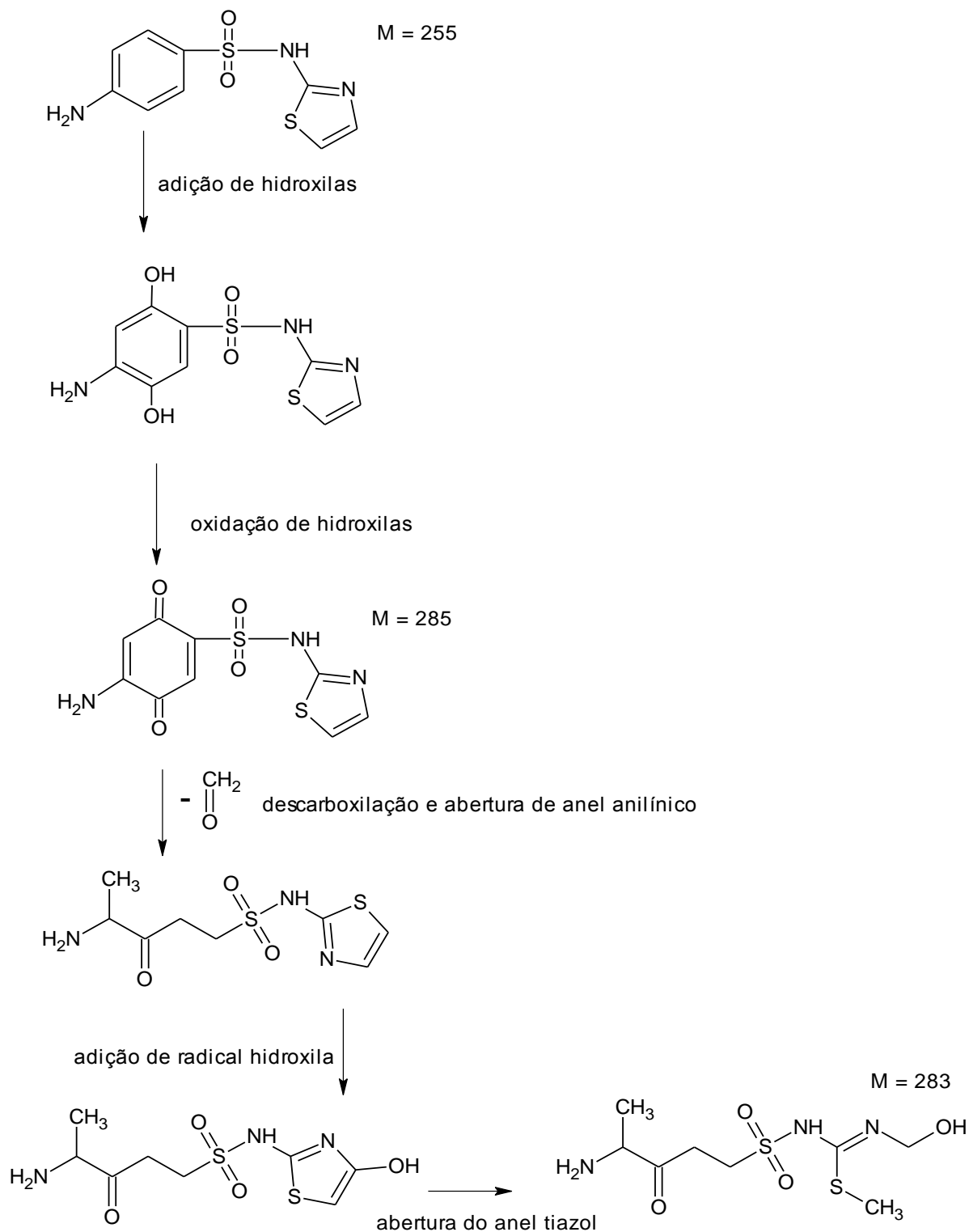
Espectro da lâmpada de xenônio cerâmica de 175 W de potência de irradiância média de 1000 W m⁻² do simulador solar Luzchem LZCX-SSR. Fonte: www.luzchem.com

ANEXO 2



Proposta de oxidação partindo do intermediário dos íons protonados $[M + H]^+$ de: m/z 301 ($M = 300$) e m/z 345 ($M = 344$) para chegar ao intermediário de íon protonado $[M + H]^+$ de m/z 283 ($M = 282$).

ANEXO 3



Proposta de oxidação partindo da molécula de STZ $[M + H]^+$ de m/z 256 ($M = 255$) para chegar ao intermediário de  ion protonado $[M + H]^+$ de m/z 284 ($M = 283$).