



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Remoção de Paracetamol em solução aquosa via Processos Oxidativos Avançados (Fenton e Foto-Fenton)

Autor: Filipe de Oliveira

Orientadora: Liliana Amaral Feris

Co-orientadora: Nathalia K. Haro

Porto Alegre, julho de 16

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Fármacos e o Meio Ambiente	3
2.1.1	Paracetamol	5
2.2	Processos de Tratamento	6
2.3	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	8
2.3.1	Fenton	10
2.3.2	Foto-Fenton	11
3	Materiais e Métodos	12
3.1	Reagentes	12
3.2	Equipamentos	12
3.3	Procedimento Experimental e Planejamento de Experimentos	13
3.4	Métodos	14
3.4.1	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	14
3.4.2	Carbono Orgânico Total (COT)	15
4	Resultados e Discussão	16
4.1	Degradação do Paracetamol	16
4.1.1	Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio	20
4.1.2	Efeito da concentração de ferro	21
4.1.3	Efeito da radiação UV	22
4.2	Mineralização do Paracetamol	23
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6	Referências	27

Resumo

Diversos compostos farmacêuticos em concentrações variadas são frequentemente detectados em efluentes de Estações de Tratamento de Esgotos e em habitats aquáticos em todo o mundo. Alguns destes compostos podem causar sérios prejuízos ao meio ambiente mesmo em concentrações da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Entre estes fármacos encontra-se o paracetamol, o qual é altamente consumido e apresenta grande potencial de toxicidade. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação e mineralização de soluções aquosas contendo paracetamol, por meio de um planejamento experimental. Os experimentos foram realizados em um reator de vidro em escala laboratorial, avaliando-se a influência da intensidade da radiação UV (0 e 96 W), das concentrações iniciais de ferro (1 a 9 mg.L^{-1}) e de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (10 e 90 mg.L^{-1}) ao longo do tempo. A degradação do paracetamol foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a mineralização foi determinada pela análise de carbono orgânico total (COT). A eficiência de remoção foi analisada estatisticamente, onde se observou que as concentrações iniciais de H_2O_2 e de ferro e a intensidade da radiação UV são fatores significativos nos processos estudados. Foi possível identificar que, quanto maiores as concentrações destes parâmetros, melhores foram os resultados alcançados. A maior degradação de paracetamol obtida foi de aproximadamente 99 % em 60 minutos de reação, com concentração inicial de H_2O_2 de 90 mg.L^{-1} e de ferro de 9 mg.L^{-1} e intensidade de radiação de 96 W para foto-Fenton e sem radiação UV para Fenton. As mineralizações atingidas nestas condições foram de 30,3 e 37,5 % para Fenton e foto-Fenton, respectivamente. Os dados obtidos mostram que as técnicas Fenton e foto-Fenton são eficientes para a degradação do paracetamol. Desta forma, o presente trabalho mostra que existem alternativas tecnicamente viáveis para que poluentes emergentes, como o paracetamol, possam ser removidos de efluentes hospitalares, diminuindo assim o impacto ambiental causado pelo seu consumo.

Palavras-chave: Paracetamol, Fenton, foto-Fenton, remoção, peróxido de hidrogênio, ferro, radiação UV, planejamento experimental, fármacos.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Estrutura molecular do paracetamol.	5
Figura 3.1: a) Reator borossilicato. b) Estrutura aço inox. c) Detalhe das lâmpadas internas.	13
Figura 3.2: Curva de calibração de paracetamol.	15
Figura 4.1: Resultado da análise de HPLC para o ensaio 9. Condições: [Fe] = 5 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 50 mg.L ⁻¹ e UV = 48W	17
Figura 4.2: Diagrama de Pareto para degradação do paracetamol.	19
Figura 4.3: Valores experimentais versus valores preditos para o modelo obtido.	20
Figura 4.4: Superfície de resposta do percentual de degradação pela concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de ferro.	21
Figura 4.5: Comparação da remoção de paracetamol entre ensaio 6 e 8 para verificar influência da concentração inicial de ferro.	22
Figura 4.6: Superfície de resposta do percentual de degradação pela concentração inicial de peróxido de hidrogênio e radiação UV.	23
Figura 4.7: Mineralização do paracetamol do ensaio 4.	24
Figura 4.8: Mineralização do paracetamol do ensaio 8.	24

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Consumo de AINEs em toneladas na Europa.	4
Tabela 2.2: Propriedades do paracetamol.	5
Tabela 2.3: Principais tratamentos secundários e terciários.	7
Tabela 2.4: Potenciais de oxidação de agentes oxidantes comumente utilizados.	9
Tabela 2.5: Principais POAs empregados.	9
Tabela 3.1: Variáveis analisadas de acordo com o planejamento experimental.	14
Tabela 4.1: Resultados de remoção de paracetamol ao longo da reação.	16
Tabela 4.2: Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p.	18

Lista de Símbolos

n	Prefixo de unidades denotando fator de 10^{-6}
μ	Prefixo de unidades denotando fator de 10^{-9}
λ	Comprimento de onda
h ν	Luz ultravioleta

Lista de Abreviaturas e Siglas

AINE	Anti-inflamatórios Não-esteroides
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
[Fe]	Concentração de Ferro
Fe ²⁺	Íon Ferroso
Fe ³⁺	Íon Férrico
HO ⁻	Íon hidroxila
HO•	Radical hidroxila
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (sigla em inglês)
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de Hidrogênio
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultravioleta

1 Introdução

O setor industrial atinge avanços tecnológicos diariamente, encontrando novas rotas de processos ou desenvolvendo novos produtos. A indústria farmacêutica é um exemplo, sintetizando moléculas como princípio ativo para novos produtos e produzindo milhares de toneladas de remédios todo ano (TROVÓ *et al.*, 2012). Contudo, mesmo esses produtos sendo necessários para as pessoas, precisam ser corretamente destinados após sua utilização. Usualmente são excretados pelo corpo, indo para a rede de esgoto e tornando-se poluentes para a água (HAMDI EL NAJJAR *et al.*, 2014).

Diferentes estudos identificaram a ocorrência de compostos farmacêuticos em diferentes corpos de água em todo o mundo (MANSOUR *et al.*, 2016). Tais compostos, geralmente, são hidrofílicos permanecendo diluídos na água como micropoluentes. Além disso, alguns deles têm a capacidade de bioacumular em organismos aquáticos, aumentando os problemas ambientais relacionados (HAMDI EL NAJJAR *et al.*, 2014). Esse problema deve ser tratado com mais cuidado por instituições governamentais, que deviriam criar leis específicas para tratamento de fármacos.

Entre os diversos tipos de fármacos consumidos, o paracetamol é mundialmente comercializado como analgésico e antipirético, usado para aliviar febre, dor de cabeça ou demais dores menores. Este composto é de rápida metabolização, tornando-o assim bastante popular tanto para uso humano quanto veterinário. Devido a este alto consumo é encontrado nos efluentes gerados em unidades hospitalares e também em águas superficiais no meio ambiente na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (NUNES *et al.*, 2014). Evidencia-se, então, a necessidade de desenvolver processos para tratamento de efluentes contaminados, focando na degradação total ou parcial desse composto.

As técnicas regularmente aplicadas para tratamento de águas contaminadas envolvem processos convencionais como a precipitação, coagulação, floculação seguidos pela separação do lodo ou processos biológicos, que mesmo assim não são eficientes para remoção de fármacos. Novas tecnologias envolvem os chamados processos oxidativos avançados, técnicas potenciais para degradação completa de poluentes tóxicos ou recalcitrantes. Por tal motivo, POAs vêm sendo estudados e já sendo aplicadas em alguns ramos industriais para tratamento de efluentes, entretanto, ainda em pequena escala.

A utilização dos POAs traz como vantagem em relação aos demais tratamentos terciários, a possibilidade de mineralização dos contaminantes, não apenas transferindo-os para outra fase. Esses processos geram no próprio local de reação o radical hidroxila, que atua como forte agente oxidante, podendo degradar compostos sem especificidade de forma eficiente e rapidamente (SANTOS-JUANES *et al.*, 2011).

As técnicas Fenton e foto-Fenton destacam-se como POAs, sendo amplamente estudadas para tratamento de esgoto sanitário e efluentes industriais, eliminando uma grande variedade de poluente recalcitrantes e não-biodegradáveis. A reação Fenton se baseia na utilização do íon ferroso como catalisador da oxidação de peróxido de hidrogênio em meio ácido (LI *et al.*, 2016). A técnica foto-Fenton tem o incremento da radiação UV que age tanto produzindo mais radicais hidroxila, quanto realimentando a reação Fenton com íons ferrosos.

As condições operacionais do processo Fenton, já foram intensamente estudadas na literatura, levando ao estabelecimento de parâmetros que regularmente contribuem para o aumento da eficiência do processo.. O pH ácido, por exemplo, é aplicado na faixa em torno de 3; já a temperatura é característica do aquecimento natural da reação sob agitação, chegando a faixa de 40 °C (RAD, HARIRIAN, *et al.*, 2015). Contudo, há algumas variáveis que necessitam de maior cuidado, já que seus valores são intrinsecamente dependentes do processo de tratamento, como a concentração de peróxido de hidrogênio, a concentração de íon ferroso disponível e a intensidade de radiação UV (RAD, IRANI, *et al.*, 2015).

Assim, o presente trabalho objetiva avaliar comparativamente a eficiência de remoção de paracetamol em soluções aquosas via reação de Fenton e foto-Fenton.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Estudar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na eficiência de remoção de paracetamol no processo Fenton;
- Estudar o efeito da concentração de ferro na eficiência de remoção de paracetamol no processo Fenton;
- Estudar o efeito da radiação UV na eficiência de remoção de paracetamol no processo foto-Fenton;
- Verificar a remoção de carbono orgânico total para a condição de processo identificada como mais adequada.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados tópicos pertinentes à remoção de paracetamol via reação Fenton e foto-Fenton, embasado em literatura especializada, para melhor entendimento e contextualização do tema. Além dos aspectos teóricos, serão abordados tópicos sobre a interação dos fármacos com o meio ambiente e os mecanismos de processos oxidativos avançados.

2.1 Fármacos e o Meio Ambiente

O crescimento populacional impulsionado pelo desenvolvimento tecnológico é responsável por inúmeros benefícios para a vida e comodidade das pessoas. Contudo, a má administração dos recursos naturais tem causado enormes custos ambientais, grandes problemas de poluição tanto para o solo quanto para os recursos hídricos e desastres naturais que ocorrem devido a modificações climáticas causadas pelo homem. A atividade industrial tem papel principal na geração de resíduos sólidos, emissões gasosas e, principalmente, efluentes que são liberados diretamente no ambiente quando não possuem leis para regulá-los por órgãos governamentais (SECCO, 2015).

O cenário, porém, tem mudado aos poucos, não somente novas leis e regulamentações tem sido criadas para controlar e incentivar a diminuição da poluição, mas o aspecto social tem sido considerado. Assim, além de atender à legislação, as empresas têm se preocupado em apresentar uma imagem ambientalmente correta, tornando seu processo mais limpo e sustentável, reduzindo recursos e tratando melhor seus despejos (SECCO, 2015).

Além do setor industrial, as atividades hospitalares também contribuem para a alteração das condições ambientais. Efluentes hospitalares são fontes importantes de fármacos encontrados em águas residuais e carregados para a água. Efluentes hospitalares, quando comparados a efluentes domiciliares, podem apresentar concentrações 150 vezes maiores de analgésicos e antibióticos (CHONOVA *et al.*, 2016). Além disso, são raros estudos que estabeleçam com mínima exatidão a quantidade desses compostos liberados ao meio ambiente.

Esses poluentes estão relacionados ao uso humano e veterinário (principalmente os antibióticos). Muitos fármacos são altamente polares e hidrofílicos permanecendo em fase aquosa, assim sendo detectados em concentrações na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, esses compostos têm a capacidade de bioacumular em organismos vivos, já reportados em organismos aquáticos como peixes e algas (HAMDY EL NAJJAR *et al.*, 2014).

Os fármacos têm seus princípios ativos parcialmente metabolizados no corpo (às vezes em apenas 10 %) e, depois de excretados, são liberados na água. Os efluentes hospitalares nem sempre são tratados devidamente na sua fonte, sendo assim descartados no sistema de esgoto que então é tratado nas estações de tratamento de água (ETAs) juntamente com a água de casas, sem nenhum tratamento específico. As ETAs convencionais não são estruturadas para eliminar contaminantes hospitalares, logo esses efluentes ainda contêm seus princípios ativos (moléculas de fármacos, assim como

metabólitos ou conjugados) que são liberados para o meio ambiente e inseridos nos recursos hídricos (CHONOVA *et al.*, 2016).

Dentre os medicamentos mais utilizados estão os analgésicos, anti-inflamatórios e antibióticos. O primeiro anti-inflamatório registrado produzido extensivamente foi a aspirina em 1899 pela Bayer, desde então foram desenvolvidos muitos mais anti-inflamatórios não-esteroides (AINE). Em 2013, esse grupo de medicamentos incluía mais de 100 componentes conhecidos pela sua capacidade de reduzir o processo inflamatório e a sensação de dor (FENG *et al.*, 2013).

Há mais de 30 milhões de pessoas usando AINEs diariamente, o consumo nos Estados Unidos, Reino Unido, Japão, França, Itália e Espanha aumentou a uma taxa de 11,9 % por ano, o que gerou um aumento de 3,8 bilhões de dólares em 1998 para 11,6 bilhões em 2008. De acordo com a Agência Francesa da Segurança dos Produtos de Saúde, o consumo de produtos farmacêuticos varia significativamente entre países, a tabela 2.1 mostra o consumo dos principais AINEs em diferentes países salientando esta variação (FENG *et al.*, 2013).

Tabela 2.1: Consumo de AINEs em toneladas na Europa.

Pais	Aspirina	Ibuprofeno	Diclofenaco	Ano
Alemanha	500	180	75	2001
Inglaterra	78	345	86	2000
França	400	240	10	2004

Fonte: FENG *et al.*, 2013.

Comunidades microbianas aquáticas são a base para muitas cadeias alimentares e suas estruturas frequentemente revelam as pressões externas que o ambiente recebe. Examinar como essas comunidades reagem quando expostas a efluentes tratados, embora ainda com carga de poluentes, tem ajudado a identificar como é a adaptação do meio. Em ecossistemas aquáticos, biofilmes se desenvolvem em praticamente qualquer superfície respondendo a flutuações físicas, químicas e biológicas ao mudar sua estrutura, diversidade e biomassa. Biofilmes atuam como excelentes bioindicadores. Quando expostos a compostos farmacêuticos, ocorreram efeitos negativos aos biofilmes, como redução na biomassa e na diversidade e mudanças na estrutura da comunidade (CHONOVA *et al.*, 2016).

No Brasil existem leis, resoluções, portarias e decretos sobre descarte de fármacos e tratamento de resíduos hospitalares. Contudo, não há uma regulamentação exata sobre os limites máximos de disposição no solo e em corpos hídricos destes compostos. Como exemplo, há a Lei nº 11.445, de janeiro de 2007, que estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico. Há também a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que estabelece a classificação dos corpos de água e as condições e padrões de lançamento de efluentes; e a Resolução CONAMA nº 358, de 29 de abril de 2005, relaciona o tratamento e à disposição final de resíduos hospitalares (DA SILVA, 2015).

Alguns países têm demonstrado ações para diminuir os problemas de contaminação em ecossistemas aquáticos. A Agência Europeia de Medicamentos estabeleceu um limite de segurança máximo de 10 ng.L⁻¹ para fármacos em corpos hídricos (DA SILVA, 2015). Na

Suíça, medidas estão sendo aplicadas desde 2006 quando o projeto Estratégia Micropoll foi implementado pelo Escritório Federal do Ambiente. O objetivo do projeto é reduzir em 80 % o despejo pós tratamento em estações de tratamento de esgoto (ETEs) de no mínimo 6 poluentes da matriz de poluentes especificados. Tratamentos como processos oxidativos ou adsorção são sugeridos para resolver o problema (GIANNAKIS *et al.*, 2015).

2.1.1 Paracetamol

Dentre os fármacos que são encontrados em corpos de água, o composto que tem mostrado ter papel importante devido a sua popularidade e toxicidade é o paracetamol. A estrutura molecular deste composto é apresentada na figura 2.1 e suas propriedades estão descritas na tabela 2.2.

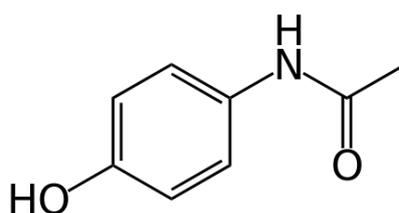


Figura 2.1: Estrutura molecular do paracetamol.

Tabela 2.2: Propriedades do paracetamol.

Nome comercial	Paracetamol
Nomenclatura UIPAC	N-(4-hidroxifenil)etanamida
Fórmula química	C ₈ H ₉ NO ₂
Número da CAS	103-90-2
Massa molar	151,17 g.mol ⁻¹
Aspecto	Pó branco

Fonte: Sigma-Aldrich FISPQ.

O paracetamol foi sintetizado por Harmon Northrop Morse através da redução do p-nitrofenol com o estanho em ácido acético glacial em 1873, mas ele não foi usado com fins medicinais durante décadas. No ano de 1893, Joseph von Mering em associação com a Companhia Bayer descobriu que o paracetamol era um poderoso analgésico e antipirético. No entanto, ele acreditava (erroneamente) que o paracetamol provocava o aumento de metemoglobina no sangue e foi deixado de lado. Passado meio século, foi descoberto que ele era o metabólito ativo da acetanilida e fenacetina. Mesmo sendo testado em altas doses, não foi observada a formação de metemoglobina, que confirmaram ser um equívoco. Em 1953, a Companhia Sterling-Winthrop lançou o paracetamol no mercado, onde permanece até hoje globalmente comercializado (FISCHER e GANELLIN, 2010). Segundo Feng *et al.* (2013), a quantidade de paracetamol produzida em 2003 na Coreia foi de 1069 toneladas e a produção tem aumentado anualmente.

O paracetamol é metabolizado (até 90 %) no organismo por biotransformação hepática em ácidos glucorônico e conjugados de sulfonato, que são eliminadas por via

urinária. Apenas de 3 a 5 % do paracetamol é excretado sem ser metabolizado pelos rins. Apesar de sua alta metabolização, considerando a elevada frequência de prescrição médica, esse medicamento é bastante encontrado como micropolvente (HAMDI EL NAJJAR *et al.*, 2014). Conforme Bosch *et al.* (2006), esse medicamento está associado à toxicidade hepática e à falha renal quando ingerido em altas concentrações, tais problemas ocorrem devido ao acúmulo de metabólitos e produtos intermediários tóxicos, como compostos fenólicos.

Segundo Trovó *et al.* (2012), paracetamol foi encontrado em concentrações de 0,22 e 6,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em ETAs na Espanha e na Coreia, respectivamente; em concentrações de 0,033 e 0,071 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em águas superficiais na Coreia do Sul e França, respectivamente; e é encontrado constantemente na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a mg.L^{-1} em efluentes hospitalares. Portanto, é de grande interesse desenvolver um processo de tratamento eficiente para limitar a presença desse fármaco no ambiente. É necessário também identificar os produtos intermediários formados após o tratamento e avaliar a sua toxicidade para garantir a aplicação do processo.

2.2 Processos de Tratamento

Diversos tratamentos biológicos podem ser aplicados para diminuir a carga de poluentes da água tratada por ETAs e ETEs. A redução da carga biológica após a captação de água de rios no tratamento para utilização em casas é pouco específica. Primeiramente, a água passa por processos físicos para retirada de particulados, e então parte para processos físico-químicos. Para redução mais específica da carga biológica, a água passa por um processo oxidativo simples, que é a cloração, sendo esse o tratamento geralmente realizado nas ETAs no Brasil.

A carga de poluentes nos resíduos e efluentes interfere na escolha do tipo de tratamento a ser aplicado e é analisada por DQO, que representa indiretamente a carga de poluentes. Os tratamentos terciários são específicos para baixas valores de DQO ($\leq 5,0 \text{ g.L}^{-1}$), pois essas técnicas demandariam um alto consumo de reagentes. Efluentes com maior carga de poluentes são geralmente tratados por oxidação úmida ou incineração. Oxidação úmida faz uso do oxigênio do ar para oxidação dos poluentes sob altas temperaturas (130-300 °C), sendo utilizado para um faixa de até 200 g.L^{-1} de DQO. Para valores superiores a 200 g.L^{-1} , utiliza-se a incineração (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os tratamentos secundários de efluentes são usados para retirar a matéria orgânica por meio do aceleração da biodegradação que ocorre naturalmente nos corpos receptores (GIANNAKIS *et al.*, 2015). Já os tratamentos terciários consistem em técnicas físico-químicas ou biológicas para a retirada de poluentes específicos que não foram retirados pelos outros processos mais comuns. Alguns desses poluentes específicos podem ser matéria orgânica, compostos não biodegradáveis, nutrientes ou metais pesados. Além disso, os diferentes processos que podem ser aplicados nos tratamentos terciários são classificados em dois tipos, as tecnologias de transferência de fase ou destrutivas. A tabela 2.3 apresenta os principais tratamentos secundários e terciários.

Tabela 2.3: Principais tratamentos secundários e terciários.

Tratamentos Secundários	Tratamentos Terciários
Lagoas de estabilização	Adsorção
Lagoas aeradas	Troca iônica
Lodos ativados	Microfiltração
Filtros de percolação	Osmose reversa
Reatores anaeróbios	POA

Tratamentos secundários são amplamente utilizados em ETEs, pois removem eficientemente a matéria orgânica. Chonova *et al.* (2016) estudaram comparativamente a remoção de matéria orgânica de efluentes hospitalares e urbanos por meio de lodo ativado e foi realizada a análise dos efeitos ambientais por meio de biofilmes. Dentre os fármacos encontrados no efluente, tanto hospitalar quanto urbano, o que apresentou maior concentração foi o paracetamol e também foi o que teve maior remoção (99,9 %). O efluente que obteve maior eficiência de remoção foi o hospitalar. Contudo ainda assim a sua corrente de saída continha maior carga de fármacos, porque sua concentração inicial era mais elevada.

Em alguns casos, o tratamento da matéria orgânica é realizado em etapas, passando pelo pré tratamento, tratamento secundário onde ocorre a maior remoção e tratamento terciário para compostos específicos ou para polimento. Giannakis *et al.* (2015) avaliaram três tipos de tratamento secundários (coagulação-floculação, lodo ativado e biorreator de leito móvel) aliados com processos oxidativos avançados (UV, H₂O₂, radiação solar, Fenton e foto-Fenton) para remoção de micropoluentes da corrente do esgoto municipal de Vidy, Lausanne (Suíça). Obteve-se remoção de 20 %, 25 % e 40 % para coagulação-floculação, lodo ativado e biorreator de leito movel, respectivamente. Já na segunda etapa, o processo que atingiu maior constante cinética de reação foi o de foto-Fenton.

A técnica de adsorção consiste em remover um contaminante específico do efluente por meio da transferência de fase para o adsorvente. Rad e Haririan *et al.* (2015) compararam a remoção de paracetamol e fenol via adsorção e processo foto-Fenton. Em ambas as técnicas atingiu-se remoção de 100 % para concentração de poluentes abaixo de 10mg.L⁻¹. A técnica Foto-Fenton se mostrou uma boa alternativa para remoção em concentrações mais elevadas, visto que o processo de adsorção não foi eficiente nessas concentrações. No entanto, a adsorção, devido a questões econômicas, é o processo mais indicado para remoção de paracetamol e fenol em baixas concentrações.

Em se tratando de processos terciários, a ozonização é um processo oxidativo avançado muito utilizado para remoção de composto farmacêuticos. A reação de ozonização baseia-se tanto na oxidação direta da matéria orgânica quanto indireta, através da oxidação da água formando o radical hidroxila, forte agente oxidante. Hansen *et al.* (2016) estudaram o efeito da ozonização para remoção dos fármacos sulfadiazina e ácido diatrizoico. Os autores observaram neste estudo que o ozônio requerido para a remoção de cada fármaco variou linearmente com a DQO. Como resultado, foi possível

obter 90 % de remoção dos compostos utilizando ozônio na faixa de 0,50 mgO₃/mgDQO para sulfadiazina e na faixa de 4,7 mgO₃/mgDQO para o ácido diatrizoico.

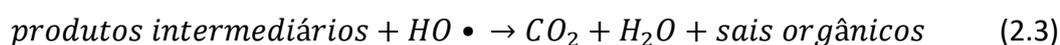
Para uma planta de tratamento de efluente operando com uma grande diversidade na matriz orgânica a ser degradada, os processos oxidativos avançados tem grande aplicabilidade. A reação de Fenton utiliza peróxido de hidrogênio para ser transformado no radical hidroxila e então degrada a matéria orgânica. Na literatura, há alguns casos nos quais o peróxido de hidrogênio é adicionado continuamente na reação, conforme foi estudado por Durán, Monteagudo, Carnicer *et al.* (2011). Neste estudo, foi possível obter uma remoção de 83 % da matriz de contaminantes (peptona, extrato de carne, ureia, K₂HPO₄, CaCl₂·2H₂O, NaCl e Mg₂SO₄·7H₂O) e 71 % de mineralização.

Assim, o tratamento de efluentes em ETEs pode minimizar a descarga de micropoluentes nos corpos de água e pode também melhorar a qualidade do efluente para possível reuso. A modernização da ETEs, através da implementação adicional de tecnologias avançadas ou tratamentos terciários antes da descarga no meio ambiente, surge como prática para a mineralização total de micropoluentes ou para convertê-los em compostos menos nocivos (RIBEIRO *et al.*, 2015).

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados são processos que se baseiam na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila (HO•), que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes eficientemente. Esses processos têm recebido grande atenção devido ao aumento da complexidade e dificuldade no tratamento de águas residuais, o que tem sido motivo para a busca de novas metodologias visando a redução desses rejeitos. Entretanto, para a maioria dos poluentes não é necessário atingir a degradação total, pois uma oxidação parcial da matéria orgânica seguida de um tratamento secundário pode ser mais viável (SANTOS-JUANES *et al.*, 2011).

De forma resumida, a matéria orgânica dissolvida na água, geralmente em concentrações muito baixas, na faixa de µg.L⁻¹, é oxidada por radicais livres de acordo com uma sequência de reações, iniciada pela remoção de um átomo de hidrogênio do substrato orgânico pelo radical hidroxila, por exemplo. Um grande número de poluentes como compostos tóxicos ou recalcitrantes são oxidados em tempos relativamente curtos pelo radical hidroxila, devido a sua baixa seletividade. A mineralização desses compostos pode ser atingida completa ou parcialmente, possibilitada pelo alto poder oxidativo desse radical. Um composto é dito completamente mineralizado quando ele é oxidado até as suas formas mais simples (gás carbônico, água e sais orgânicos). A sequência básica das reações está representada pelas reações 2.1 a 2.3 (SECCO, 2015).



O radical hidroxila é formado a partir de oxidantes como o peróxido de hidrogênio e o ozônio. Na tabela 2.4 observa-se o potencial padrão de oxidação de diversos agentes oxidantes, fica evidente a superioridade do radical hidroxila em relação aos demais agentes (ASGHAR *et al.*, 2015). Além disso, a eficiência na formação destes radicais pode ser aumentada pela combinação do oxidante com outras técnicas, como radiação ultravioleta (UV), ou aplicação de catalisadores metálicos e semicondutores.

Tabela 2.4: Potenciais de oxidação de agentes oxidantes comumente utilizados.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Radical hidroxila	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Radical peridróxido	1,70
Íon permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

Fonte: CRC Handbook 1985.

Os POAs compreendem uma série de técnicas e dentre as principais estão ozonização, fotocatalise, oxidação eletroquímica, Fenton e reações do tipo Fenton (como eletro-Fenton, foto-Fenton ou sono-Fenton). Embora essas técnicas apresentem mecanismos diferentes, eles são caracterizados por utilizar como agente oxidante o radical hidroxila (ASGHAR *et al.*, 2015). Nessas técnicas podem ser empregados tanto catalisadores homogêneos como heterogêneos, e geralmente são combinadas com radiação UV, com a finalidade de aumentar a geração do radical hidroxila (RIBEIRO *et al.*, 2015). Os principais POAs estão representados na tabela 2.5.

Tabela 2.5: Principais POAs empregados.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Não-Fotoquímicos	Fotoquímicos	Não-Fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização	Fotólise direta	Eletro-Fenton	Fotocatalise
H ₂ O ₂	Ozonização + UV	Ozonização + TiO ₂	TiO ₂ + UV
Fenton	H ₂ O ₂ + UV	H ₂ O ₂ + TiO ₂	H ₂ O ₂ + TiO ₂ + UV
Sono-Fenton	Foto-Fenton		

Fonte: RIBEIRO *et al.*, 2015.

A principal vantagem dos POAs quando comparados com os demais processos de tratamento está no fato deles terem o potencial de mineralizar ou biodegradabilizar os poluentes, enquanto que os demais processos apenas transferem os poluentes de uma fase para outra, com a finalidade de minimizar os problemas ambientais (RAD, HARIRIAN, *et al.*, 2015). Os POAs apresentam ótimos resultados no tratamento de compostos

recalcitrantes porque atuam de modo a detoxificar, desinfetar, descolorir, desodorizar e aumentar a biodegradabilidade de tais efluentes (BACARIM, 2007).

Outras vantagens da utilização destes processos estão em sua inespecificidade, podendo ser utilizados para degradar substratos de qualquer natureza química. Podem também ser utilizados para degradar poluentes cuja concentração seja muito baixa. As reações são bastante eficientes e rápidas, podendo ocorrer à pressão e à temperatura ambiente e sem grandes exigências nem cuidados operacionais (WANG *et al.*, 2016); (DURIGAN *et al.*, 2012).

Segundo Ribeiro *et al.* (2015), uma desvantagem dos POAs é que as condições de oxidação são muito complexas para diversos compostos, ou seja, é difícil controlar quais serão os intermediários de reação, ou ainda garantir que o poluente será completamente mineralizado, o que não ocorre com frequência. Logo, em alguns casos o poluente que está sendo tratado pode degradar para um composto que seja mais tóxico ou menos biodegradável que o inicial. Uma solução para esse problema é utilizar os POAs integrados com tratamentos biológicos como etapas complementares.

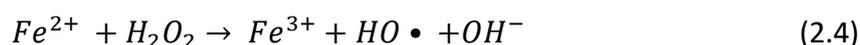
Outra desvantagem observada é a geração do radical hidroxila por ser um processo relativamente caro, em especial na sua implementação em grande escala devido aos equipamentos necessários (fontes de radiação, eletrodos ou geração de ozônio) e também devido aos reagentes necessários, como peróxidos ou catalisadores que necessitariam de demanda contínua (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Outra restrição para uso de POAs ocorre quando a concentração dos poluentes é muito elevada, na faixa de g.L^{-1} , pois assim demandam grande quantidade de energia e reagentes (BACARIM, 2007).

Entre os POAs, o processo Fenton é dos mais amplamente utilizados devido a sua versatilidade e por poder ser empregado combinado com outras técnicas. Essa técnica apresenta bons resultados para degradação de fármacos e também elevados níveis de mineralização, em especial quando operando junto com radiação UV, como estudado por Durán, Monteagudo e Carnicer (2011).

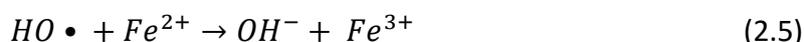
2.3.1 Fenton

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um agente oxidante forte e bem estabelecido para o tratamento de vários poluentes tanto orgânicos quanto inorgânicos. Mas o peróxido de hidrogênio sozinho não é tão efetivo contra altas concentrações de contaminantes refratários devido a baixas taxas de reação mesmo sendo usado em concentrações elevadas. Melhorias nesse processo podem ser atingidas quando são usados sais metálicos (como ferro, por exemplo), ozônio ou luz UV pois estes auxiliam na formação do radical hidroxila (NEYENS e BAEYENS, 2003).

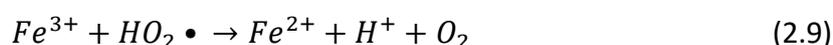
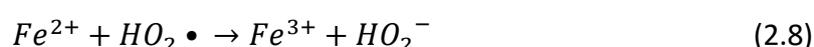
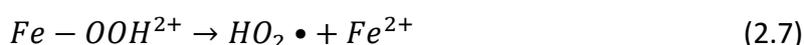
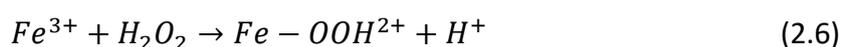
O processo de Fenton, especificamente, é caracterizado pela oxidação do peróxido de hidrogênio em meio ácido, tendo como catalizador da reação o íon ferroso (Fe^{2+}) a fim de produzir o radical hidroxila como principal produto, como é descrito na reação 2.4 (NEYENS e BAEYENS, 2003). O íon ferroso inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio resultando na grande geração de radicais hidroxila, além de gerar o íon férrico (Fe^{3+}) e íon hidroxila (OH^-).



O processo ocorre em meio aquoso, envolvendo uma complexa sequência de reações. A reação 2.4 representa o início do processo, enquanto que a reação 2.5 representa seu término. Essas reações ocorrem competitivamente.



O íon férrico formado pode reagir com peróxido de hidrogênio e seguir um mecanismo que envolve os radicais hidroxila e hidroperoxila e formar mais íons ferrosos, realimentando o processo, conforme é descrito nas reações 2.6 a 2.9.



Em relação à decomposição dos poluentes, os radicais hidroxila são capazes de atacar rapidamente substratos orgânicos (RH), causando ao longo de diversas etapas sua mineralização. Esse processo ocorre por meio de remoção do H e saturação das ligações entre carbonos em tais compostos produzindo radicais orgânicos (R•) que são altamente oxidativos dando continuidade ao processo, conforme mostrado nas reações 2.10 a 2.12.

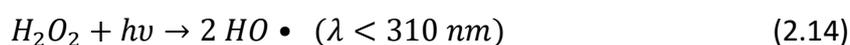


Segundo Wang *et al.* (2016), o pH do meio deve ser mantido ácido para que a reação Fenton ocorra, pois o equilíbrio deve ser deslocado para a esquerda da reação 2.4. Além disso, pHs acima de 3,0 devem ser evitados para que o íon férrico não precipite e reduza a capacidade catalítica. Contudo, o pH não deve descer a níveis abaixo de 2,5 a fim de que não haja altas concentrações de H⁺ que sequestrariam os radicais hidroxila e diminuiria a eficiência do processo, conforme a reação 2.13.



2.3.2 Foto-Fenton

Quando o processo Fenton é combinado com radiação UV, essa energia extra aumenta o potencial catalítico e produz mais radicais hidroxila, e assim aumenta a taxa de degradação de poluentes. A fotólise direta já é uma técnica de degradação de matéria orgânica, e quando em presença de peróxido de hidrogênio resulta na reação 2.14. Contudo, essa reação ocorre apenas com a incidência de radiação com comprimento de onda abaixo de 310 nm (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



O processo de foto-Fenton é caracterizado pelas reações apresentadas anteriormente com adição do efeito da radiação UV. A reação Fenton acumula íon férrico no sistema e a reação não prossegue uma vez que todo o íon ferroso foi consumido. Para diminuir esse problema, ocorre a redução fotoquímica do íon férrico (que em meio ácido geralmente se encontra na forma de $Fe(OH)^{2+}$), descrita pela reação 2.15, gerando assim mais catalisador para a reação Fenton e liberando mais radicais hidroxila, dando continuidade ao ciclo (WANG *et al.*, 2016; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e metodologia utilizados na realização dos experimentos. Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Separação e Operações Unitárias - LASOP do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

3.1 Reagentes

O paracetamol utilizado para os experimentos do trabalho foi fornecido pela Sigma-Aldrich em grau analítico, a partir dele foi preparada uma solução estoque de paracetamol na concentração de 500 mg.L^{-1} com água destilada e conservada sob refrigeração. O peróxido de hidrogênio, reagente da reação Fenton, em teor de 35 % foi fornecido pela Dinâmica. O ferro II, catalizador da reação Fenton, fornecido pela Synth, foi obtido a partir de sua forma sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) com 99 % de pureza. Para ajuste de pH, soluções 1 molar foram preparadas com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico fornecidos pela Sigma Aldrich.

3.2 Equipamentos

Para os experimentos, foi utilizado um reator cilíndrico de borossilicato com capacidade de 2 L, o qual possui agitador mecânico da marca Tecnal (modelo TE-039). Para as reações de foto-Fenton, o reator é inserido em uma estrutura de aço inox, a qual possui um arranjo de 12 lâmpadas UV de 8 W cada (lâmpadas BravoLuz, UV-C) em seu interior. As lâmpadas podem ser ligadas duas a duas proporcionando uma variação de 16 W a 96 W no sistema. O reator está apresentado na figura 3.1.

O pH foi analisado por um equipamento da Digimed (modelo DM 22). A remoção de paracetamol foi analisada em HPLC utilizando o equipamento da marca Agilent Technologies (modelo 1260 Infinity). Foi utilizada uma coluna C18 da marca Agilent Zorbax Eclipse Plus com dimensões 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 μm . E a mineralização de paracetamol foi determinada por análise de COT com o equipamento da marca Shimadzu TOC-VCSH.

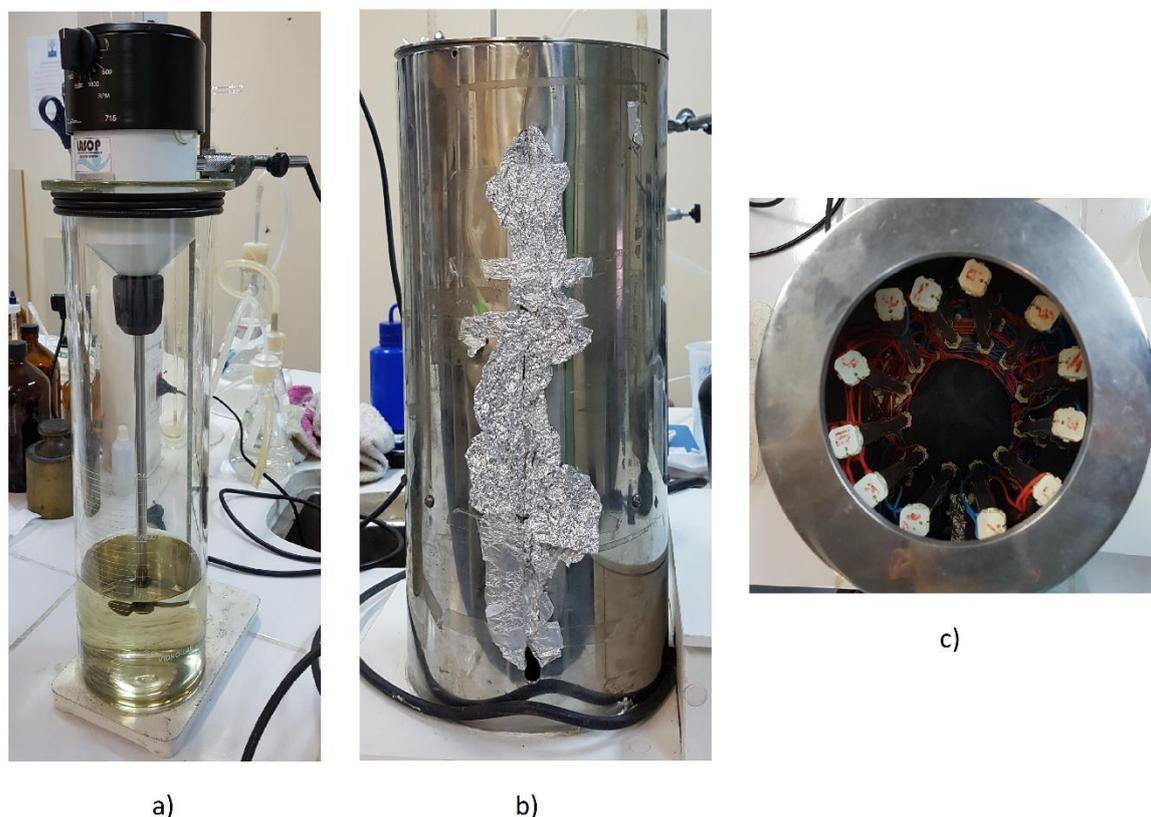


Figura 3.1: a) Reator borossilicato. b) Estrutura aço inox. c) Detalhe das lâmpadas internas.

Fonte: LASOP – DEQUI-UFRGS

3.3 Procedimento Experimental e Planejamento de Experimentos

A partir da solução estoque de paracetamol, foi preparada solução de 20 mg.L^{-1} em balão volumétrico de 1 litro, então acidificado o meio até pH 3 (faixa entre 2,9 e 3,1) e dessa solução foi retirada a primeira alíquota para análise, referente ao tempo zero de reação. Após pesada a quantidade de ferro referente ao experimento, ele foi adicionado à solução e misturado sob agitação magnética até dissolver. Solução foi então transferida para o reator e colocada sob agitação mecânica de forma a não apresentar vortex, assim foi adicionado o peróxido de hidrogênio com concentração referente ao experimento, e iniciou-se a reação. Alíquotas foram retiradas de 15 em 15 minutos até completar 1 hora, quando a reação foi finalizada, essas retiradas foram feitas para analisar a evolução da reação ao longo de todo o experimento. Para cessar a reação ao retirar as alíquotas, o meio foi ajustado para pH 11. Para as reações de foto-Fenton, as lâmpadas foram ligadas, no mínimo, com 10 minutos de antecedência do início da reação, a fim de que estivessem com sua intensidade estável por toda a reação.

Para determinar quais as faixas de concentração inicial de reagente e catalizador para a reação Fenton, diversos artigos da literatura foram revisados (AY e KARGI, 2010; JORDÁ *et al.*, 2011; DURÁN, MONTEAGUDO e, 2011; TROVÓ *et al.*, 2012; SECCO, 2015; RAD, IRANI, *et al.*, 2015); DA SILVA, 2015; GARCÍA-BALLESTEROS *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2016). A partir das concentrações estudadas, foram realizados experimentos preliminares para verificar a real remoção de paracetamol, então após análise da remoção atingida por estes definiu-se as concentrações iniciais que estão apresentadas na tabela 3.1. A

concentração de paracetamol foi escolhida por ser a média encontrada em análise de efluentes hospitalares previamente estudados no LASOP. A intensidade das lâmpadas foi decidida de acordo com os limites do equipamento, sendo 96 W o máximo atingido.

Foi realizado um planejamento experimental para o trabalho de modo a minimizar o número de experimentos e encontrar melhores correlações entre as variáveis analisadas. Foram avaliadas as concentrações iniciais de Fe^{2+} e de H_2O_2 e a intensidade da luz UV. Foi aplicado um planejamento de experimento fatorial 2^k com $k = 3$ e triplicata no ponto central. As variáveis foram codificadas em dois níveis (-1 e +1), que podem ser observadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Variáveis analisadas de acordo com o planejamento experimental.

Nível	Concentração inicial Fe^{2+} (mg.L^{-1})	Concentração inicial H_2O_2 (mg.L^{-1})	Intensidade da irradiação (W)
-1	1	10	0
0	5	50	48
+1	9	90	96

Os resultados foram avaliados no software Statistica 10.0 (StatSoft Inc.). Foram gerados diagramas de Pareto e gráficos de superfície com curvas de nível para os dados experimentais.

3.4 Métodos

3.4.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

O método aplicado para análise da remoção do paracetamol com a técnica de HPLC se baseou em Ziyilan-Yavas *et al.* (2015) e Lin *et al.* (2015). A fase móvel de composição 75 % água e 25 % metanol em volume teve vazão de 10 mL.min^{-1} . O tempo de execução do método foi de 10 minutos com volume de injeção de $20 \mu\text{L}$. A análise ocorreu com um detector DAD operando com comprimento de onda de 243 nm. Foi verificado que o tempo de retenção do paracetamol foi de $4,7 \pm 0,2$ minutos.

A curva de calibração foi feita nas concentrações de 0,25 0,50 0,75 1,0 2,5 5,0 10,0 15,0 20,0 e 25,0 mg.L^{-1} de paracetamol. A figura 3.2 mostra a relação entre a concentração de paracetamol e a área sob o pico no tempo mencionado para os resultados de HPLC. A partir da curva de calibração, foi obtida a equação 3.1 para o cálculo da concentração de paracetamol nos experimentos, apresentando R^2 de 0,9988.

$$[\text{paracetamol}] = \text{área} / 72,842 \quad (3.1)$$

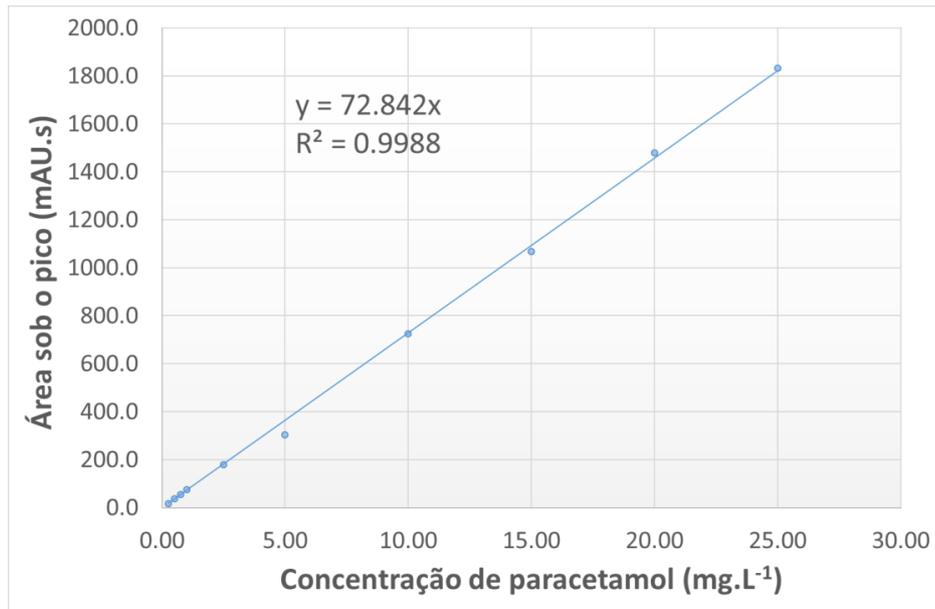


Figura 3.2: Curva de calibração de paracetamol.

3.4.2 Carbono Orgânico Total (COT)

A mineralização do paracetamol e dos demais compostos degradados foi determinada por meio de análise de COT para as 5 alíquotas referentes à melhor condição de operação. Para essa análise o pH foi ajustado para a faixa entre 6 e 8 segundo especificações do equipamento.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no estudo da degradação do paracetamol por meio das reações Fenton e foto-Fenton. A discussão se baseia na análise estatística do planejamento de experimento realizado.

4.1 Degradação do Paracetamol

A tabela 4.1 apresenta os índices de remoção de paracetamol obtidos para os diferentes tempos de reação.

Tabela 4.1: Resultados de remoção de paracetamol ao longo da reação.

Ensaio	[Fe] (mg.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	UV (W)	Remoção (%)			
				15 min	30 min	45 min	60 min
1	1 (-1)	10 (-1)	0 (-1)	8,67	16,07	18,18	21,66
2	1 (-1)	90 (+1)	0 (-1)	21,42	35,04	69,80	78,83
3	9 (+1)	10 (-1)	0 (-1)	22,79	25,01	26,81	28,95
4	9 (+1)	90 (+1)	0 (-1)	94,02	98,51	99,16	99,37
5	1 (-1)	10 (-1)	96 (+1)	17,71	23,03	30,81	32,14
6	1 (-1)	90 (+1)	96 (+1)	27,43	65,21	87,77	95,39
7	9 (+1)	10 (-1)	96 (+1)	31,47	32,61	34,46	35,59
8	9 (+1)	90 (+1)	96 (+1)	97,94	98,42	99,58	99,72
9	5 (0)	50 (0)	48 (0)	72,87	80,08	82,61	82,78
10	5 (0)	50 (0)	48 (0)	74,45	80,53	82,27	83,05
11	5 (0)	50 (0)	48 (0)	73,35	81,89	82,36	82,68

De acordo com a tabela 4.1, é possível observar que a degradação do paracetamol é gradativa ao longo de toda a reação e segue um mecanismo de quebras consecutivas da molécula até sua completa mineralização, conforme estudado por Andreozzi *et al.* (2003) e Trovó *et al.* (2012). A figura 4.1 mostra a análise de HPLC do ensaio 9 no qual ocorre a gradual degradação do paracetamol ao longo do experimento. Verifica-se que antes da reação iniciar havia apenas paracetamol em solução (representada pela curva vermelha em t_0) com pico em 4,3 minutos. Com a diminuição do pico do paracetamol há a formação de um pico em 2,2 minutos que representa os intermediários da reação de mineralização do paracetamol. O estudo desses intermediários é bastante completo, pois envolve conhecimento das cinéticas e dos mecanismos de reação além de ser necessário possuir banco de dados para validação dos compostos formados.

Esse comportamento se repetiu para todos os demais ensaios realizados, ou seja, a degradação do paracetamol foi sempre acompanhada da formação de outros produtos.

Assim, constata-se que a mineralização é um processo mais lento, podendo haver a formação de compostos recalcitrantes.

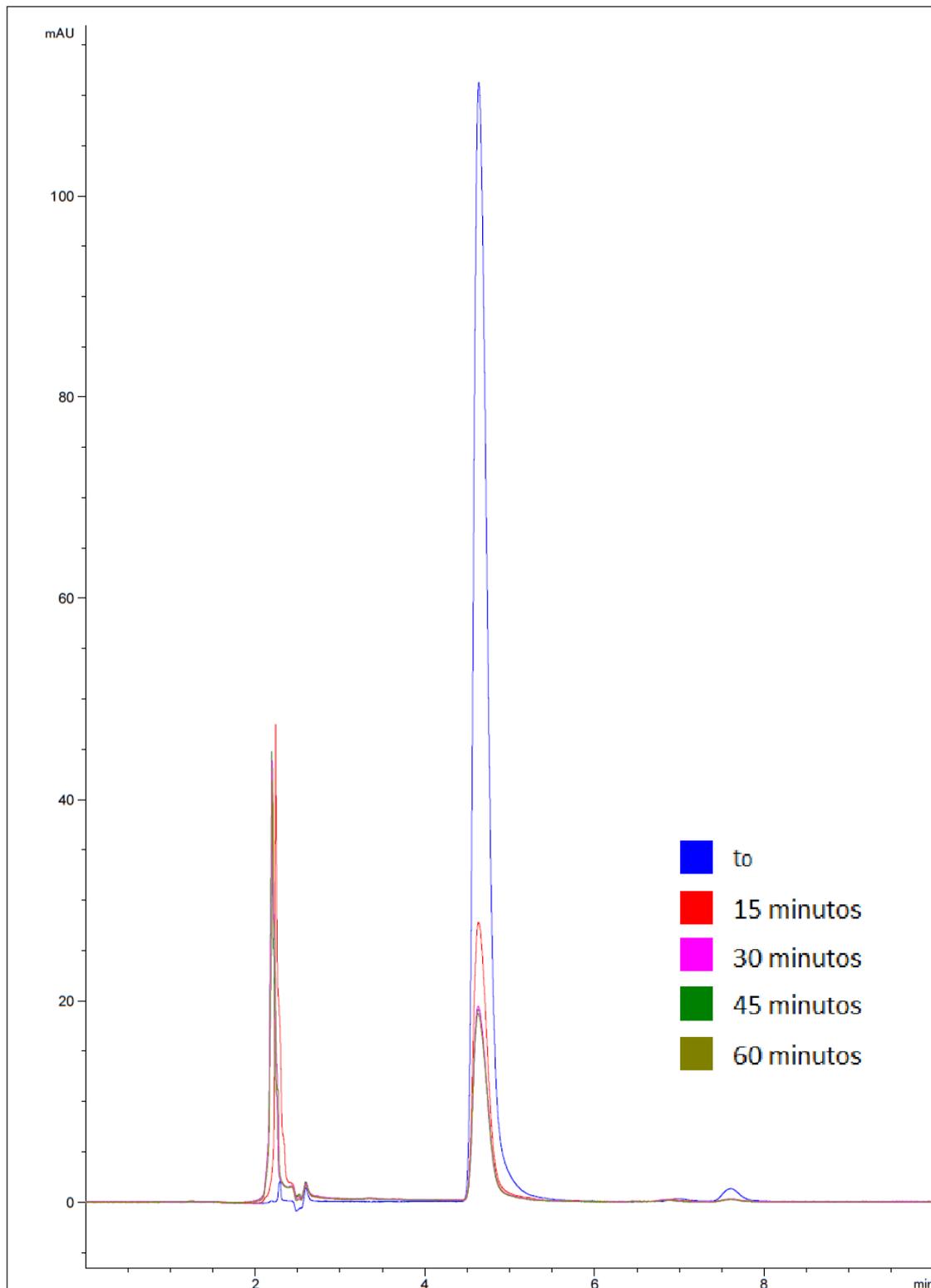


Figura 4.1: Resultado da análise de HPLC para o ensaio 9. Condições: $[\text{Fe}] = 5 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{UV} = 48\text{W}$

Os resultados da eficiência de degradação foram avaliados de forma a se obter uma análise estatística do planejamento experimental realizado utilizando como variável resposta o percentual de degradação do paracetamol em 60 minutos. Para avaliação dos

resultados foi utilizado o erro puro em vez do erro residual. Os efeitos de cada variável são apresentados pela tabela 4.2. Nessa análise, é possível identificar quais variáveis e interações foram significativas, com 95 % de confiança.

Tabela 4.2: Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p.

	Efeito	Erro Padrão	t_{tabelado}	Valor de p
Média	0,614577	0,000662	928,9187	0,000001
Curvatura	0,427586	0,002534	168,7561	0,000035
Efeitos Principais				
[H₂O₂]	0,637422	0,001323	481,7243	0,000004
[Fe]	0,088992	0,001323	67,2548	0,000221
UV	0,085037	0,001323	64,2656	0,000242
Interações				
[H₂O₂] por [Fe]	0,035328	0,001323	26,6985	0,001400
[H₂O₂] por UV	-0,000536	0,001323	-0,4048	0,724808
[Fe] por UV	-0,050140	0,001323	-37,8928	0,000696

* t_{calculado} = valor de influência no processo (estatística do teste).

* p = probabilidade de significância do teste t.

Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p, o qual representa a probabilidade de significância da variável ou interação, deve ser menor que 0,05 para o nível de confiança considerado. Observando o valor de p, nota-se que as três variáveis do estudo influenciam na degradação do paracetamol. Considerando as interações, aquelas que envolvem a concentração de ferro se mostram significativas, tanto com a radiação UV quanto com o peróxido de hidrogênio.

O planejamento experimental fatorial 2^k tem como resultado um modelo linear, com a adição do ponto central aos experimentos é necessário checar se o comportamento realmente é linear, para isso é calculada a média da resposta no ponto central e a média nos demais pontos, caso essas médias variem muito há um comportamento não linear (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A análise da curvatura foi realizada onde se verificou que este efeito é significativo, conforme indicado pelo seu valor de p < 0,05 (vide Tabela 4.2). Portanto, há uma relação quadrática entre os parâmetros avaliados e a variável resposta no intervalo estudado.

A análise de significância também pode ser realizada de forma gráfica por meio do diagrama de Pareto como apresentado na figura 4.2, que mostra em ordem decrescente os efeitos dos fatores sobre a resposta.

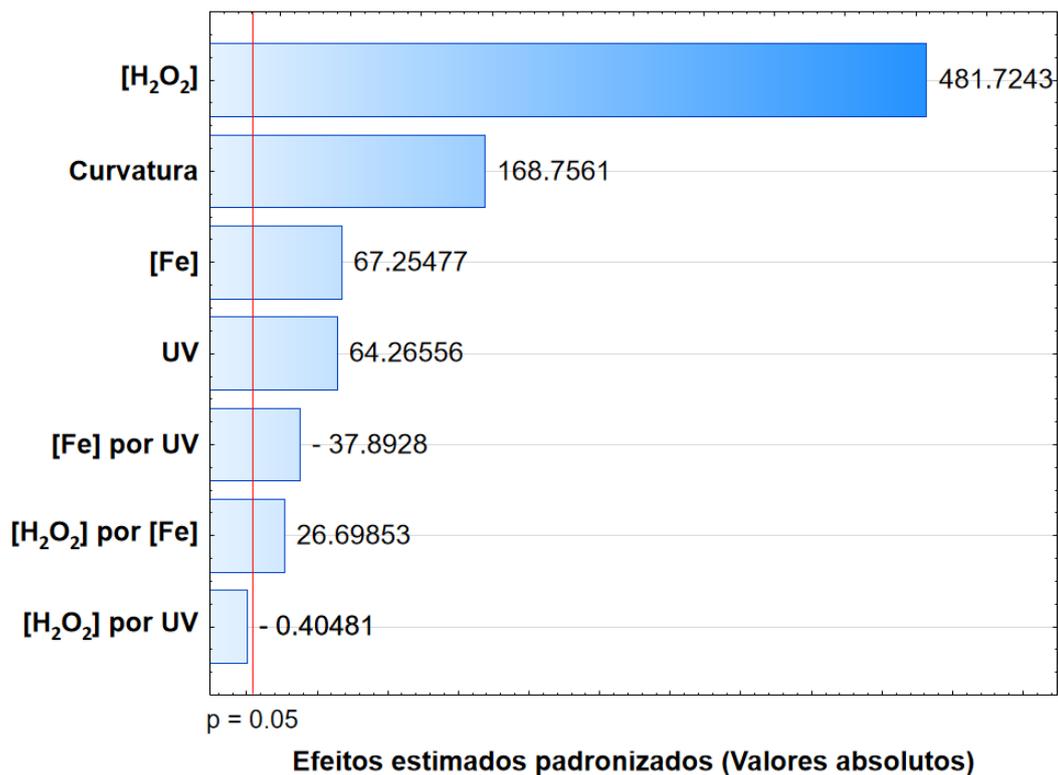


Figura 4.2: Diagrama de Pareto para degradação do paracetamol.

É possível observar que a variável que exerce maior influência sobre a degradação do paracetamol é a concentração de peróxido de hidrogênio. Seu efeito é positivo, indicando que em concentrações mais elevadas a degradação da molécula é favorecida. O efeito da concentração de ferro, além de ser significativo, apresenta seu valor positivo, o que demonstra que quanto maior a concentração de catalisador maior será a degradação de paracetamol. Esse mesmo efeito é observado para a radiação UV, quanto maior a intensidade maior os percentuais obtidos. Entre as interações, a relação entre o peróxido de hidrogênio e a concentração de ferro também apresenta efeito positivo, confirmando a eficiência da reação Fenton na degradação do fármaco em estudo.

Para obtenção do modelo de regressão mais apropriado para descrever os dados experimentais, os efeitos não significativos foram excluídos, sem que houvesse prejuízo no coeficiente de determinação (R^2). Assim, foram mantidos os fatores dos efeitos que apresentaram maiores valores de p , resultando na equação 4.1 com coeficiente de determinação (R^2 de 0,9980. Para essa equação, C é o parâmetro de ajuste aplicado no ponto central, apresentando valor igual a 1 neste caso, e y representa o percentual de degradação de paracetamol em uma hora.

$$y = 0,114312 + 0,213793 * C + 0,007416 * [H_2O_2] + 0,011872 * [Fe] + 0,001539 * UV + 0,000110 * [H_2O_2] * [Fe] - 0,000131 * [Fe] * UV \quad (4.1)$$

A figura 4.3 apresenta um gráfico que relaciona os valores experimentais obtidos com os valores preditos pelo modelo de regressão. É possível observar que existe boa correlação entre os valores observados e os valores calculados pelo modelo, fato que também pode ser evidenciado pelo valor elevado de R^2 .

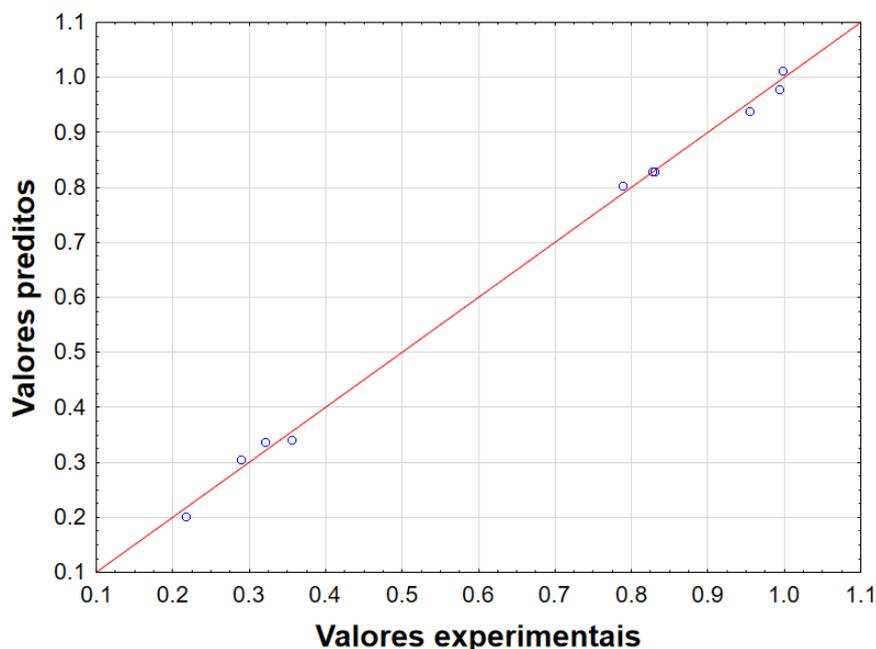


Figura 4.3: Valores experimentais versus valores preditos para o modelo obtido.

4.1.1 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio é um parâmetro fundamental no processo Fenton, justamente ser o componente principal da reação. A maior disponibilidade de peróxido de hidrogênio implica maior produção do radical hidroxila, o qual é o forte agente oxidante que provoca a degradação do paracetamol e posterior mineralização de todos os compostos formados pela quebra dessa molécula.

Tal efeito causa a maior diferença entre as condições de alta e baixa como pode ser visualizado na figura 4.4, confirmando que nas condições experimentais analisadas, quanto maior sua concentração, maior é a remoção do paracetamol. Entretanto, essa condição de maior-melhor não necessariamente ocorre para fora dos valores estudados. Como a análise estatística mostrou, há uma curvatura representativa para o modelo, indicando em algum ponto fora do intervalo estudado há uma inversão da curva, obtendo-se um ponto ótimo. Segundo Babuponnusami e Muthukumar (2014), a dosagem ideal deve ser encontrada para que não haja excesso, pois este aumenta a toxicidade e pode aumentar a DQO do efluente, além de causar o desperdício de reagente.

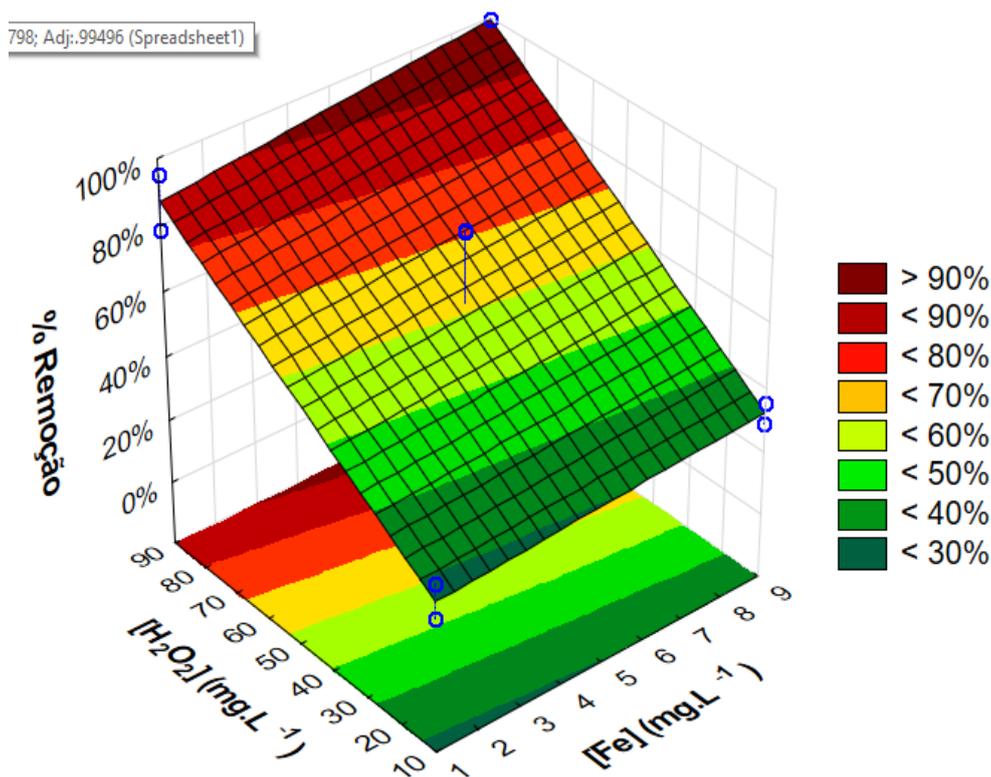


Figura 4.4: Superfície de resposta do percentual de degradação pela concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de ferro.

4.1.2 Efeito da concentração de ferro

O ferro é o catalisador da reação de Fenton, logo ele proporciona a redução da energia de ativação do processo, atingindo mais rapidamente os produtos (Neyens e Baeyens, 2003). Este efeito pode ser visualizado na figura 4.5, que apresenta ensaios com a mesma concentração de peróxido de hidrogênio (90 mg L^{-1}) e radiação UV de 96 W (ensaios 6 e 8) com diferentes concentrações de ferro. Os ensaios atingem valores de remoção significativamente iguais, contudo o tempo para que isso ocorra difere bastante, visto que para a baixa concentração de ferro (1 mg.L^{-1} , ensaio 6) há uma evolução gradual da degradação e para a alta concentração (9 mg.L^{-1} , ensaio 8) a degradação ocorreu quase completamente logo nos primeiros 15 minutos de reação.

Segundo Trovó *et al.* (2012), o ferro influencia significativamente na eficiência de degradação e também na de mineralização. Portanto, seu efeito é melhor observado ao longo da reação, tornando-a mais rápida. Isso ocorre, devido à maior concentração de catalizador aumentar a velocidade de reação, aumentando, conseqüentemente, a disponibilidade do radical hidroxila no meio, que por fim, pode atacar mais o poluente, degradando-o mais rapidamente.

O efeito da concentração de ferro é o segundo mais significativo para a degradação de paracetamol (vide tabela 4.2), o que implica que não somente na velocidade de reação o ferro tem influência, mas também na quantidade degradada de fármaco. Esse resultado também foi encontrado por Durán, Monteagudo e Carnicer (2011), como segundo efeito

que mais influenciou na mineralização de componentes orgânicos na corrente de efluentes em uma indústria de sucos, utilizando a reação de foto-Fenton.

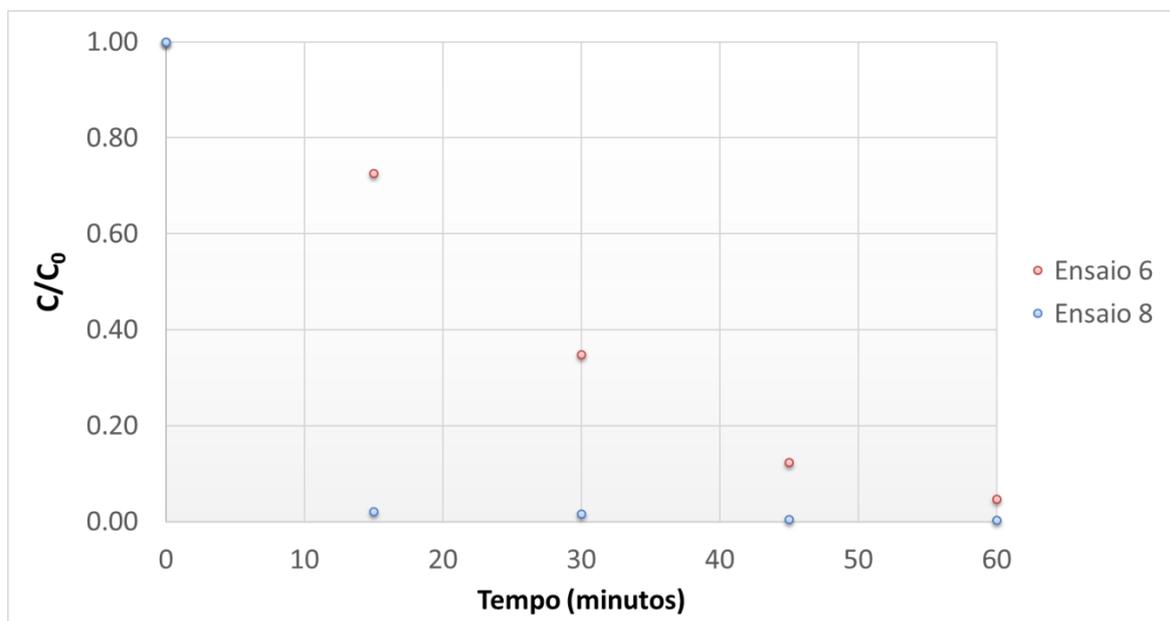


Figura 4.5: Comparação da remoção de paracetamol entre ensaio 6 e 8 para verificar influência da concentração inicial de ferro.

4.1.3 Efeito da radiação UV

A radiação UV pode ter um efeito duplo que auxilia na degradação do paracetamol, podendo agir tanto na fotólise do peróxido de hidrogênio quanto na realimentação de catalisador para a reação Fenton ao transformar o íon férrico em íon ferroso novamente (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Esse efeito foi o menos significativo dentre os principais (vide tabela 4.2), contudo está qualitativamente de acordo com o esperado por influenciar de forma positiva na remoção do fármaco, como pode ser visto na figura 4.6. Ou seja, quanto maior a potência, maior é a intensidade de radiação UV, o que resulta em uma maior degradação de paracetamol.

Este estudo pode ter sido influenciado pelas condições experimentais devido ao fato do material utilizado no reator ser borossilicato. Segundo Mota *et al.* (2005), a radiação UV com comprimento de onda abaixo de 290 nm é filtrada pelo tubo de borossilicato. Conforme revisado pela equação 2.14, para que haja fotólise de H_2O_2 é necessário comprimentos de onda inferiores a 310 nm, ou seja, a faixa de comprimentos de onda que ocasiona a decomposição do peróxido de hidrogênio será muito estreita (entre 290 e 310 nm) neste caso e, conseqüentemente, quase não haverá produção de radicais hidroxila por essa reação, o que não contribui na degradação do paracetamol.

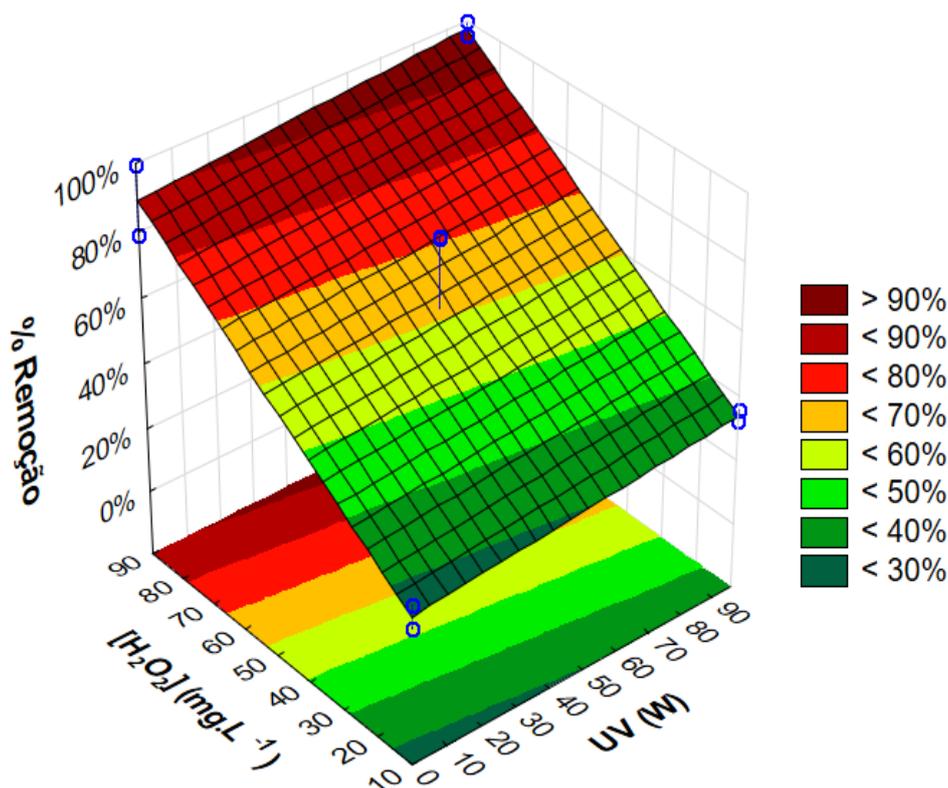


Figura 4.6: Superfície de resposta do percentual de degradação pela concentração inicial de peróxido de hidrogênio e radiação UV.

O efeito da radiação UV não foi tão evidenciado para os experimentos que apresentaram degradação muito elevada (ensaio 4 e 8), isso se deve aos efeitos da concentração do peróxido de hidrogênio e do ferro serem mais pronunciados, degradando quase todo paracetamol e mascarando a radiação UV. Dessa forma, uma maneira para se analisar o efeito da radiação UV seria por meio de mineralização do carbono orgânico total, tendo em vista que o paracetamol já foi degradado por completo, deve ser analisada a degradação dos intermediários de reação formados.

4.2 Mineralização do Paracetamol

Os resultados das análises de COT mostram quanto de carbono orgânico ainda há em solução. A eficiência da mineralização mostra quanto do produto da degradação foi transformado em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Assim, quando há a formação de subprodutos provenientes da quebra das moléculas do composto degradado, essa eficiência diminui. Ao longo da reação esses subprodutos formados podem ser mineralizados também, por isso pode se perceber uma oscilação na quantidade de carbono orgânico em solução.

Dentre todos os experimentos realizados, a análise da mineralização foi feita apenas para os experimentos com as melhores condições de operação, ou seja, os que obtiveram a maior degradação (ensaios 4 e 8). A porcentagem de mineralização ao longo do tempo está apresentada na figuras 4.7 e 4.8.

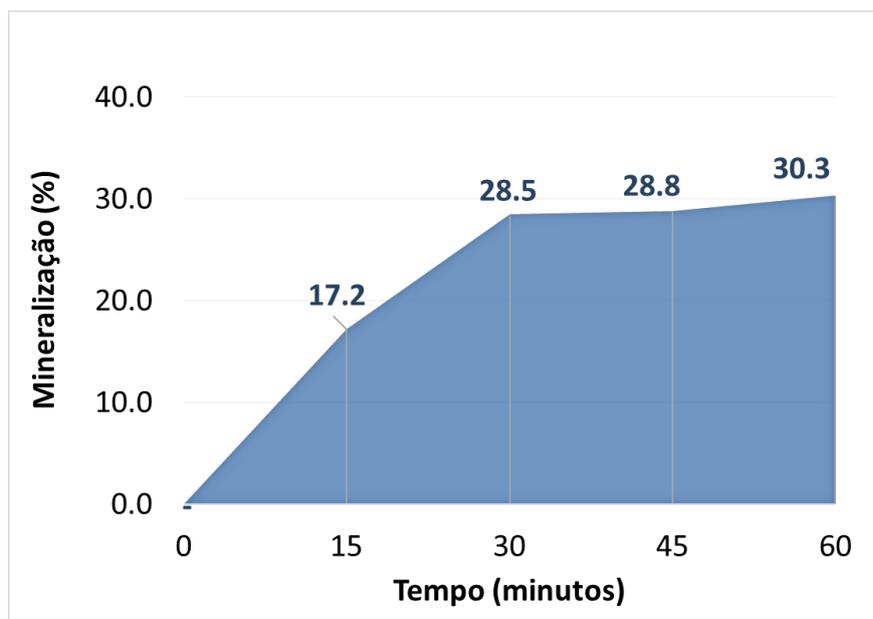


Figura 4.7: Mineralização do paracetamol do ensaio 4.

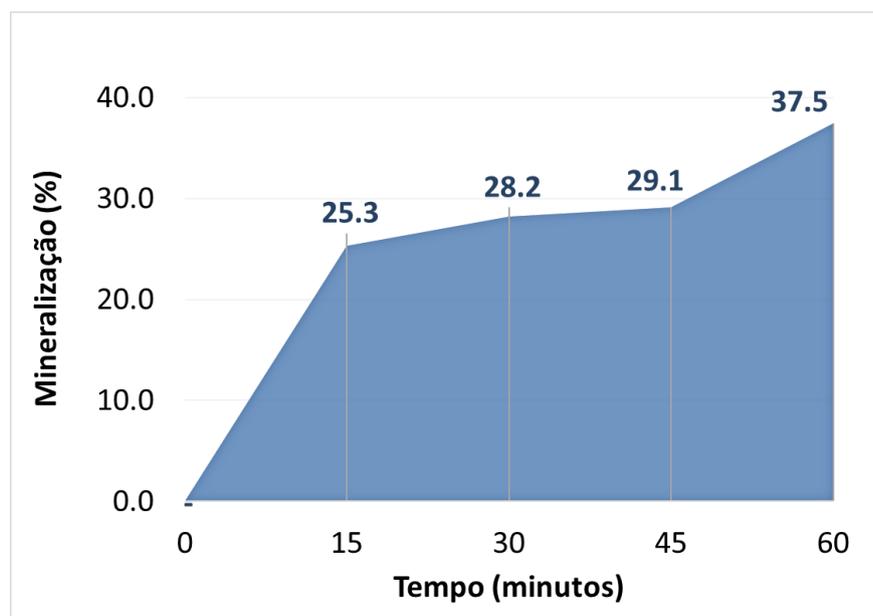


Figura 4.8: Mineralização do paracetamol do ensaio 8.

A análise comparativa entre os ensaios 4 e 8 representados nas figuras 4.7 e 4.8 evidencia que, ao passo que a degradação apresentou resultados próximos, a análise de mineralização não é semelhante. É possível verificar que a radiação UV interfere nos resultados experimentais obtidos, onde a mineralização passa de 30,3% a 37%. Tal fato mostra que a avaliação do efeito da radiação UV deve ser estudada com maior aprofundamento.

Andreozi *et al.* (2003) realizaram experimentos com a reação $H_2O_2 + UV$, que é um POA semelhante, e alcançou 40 % de mineralização de paracetamol ao utilizar concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 170 mg.L^{-1} . Além da degradação, também foram estudados a cinética e o mecanismo de reação para identificar quais

foram as moléculas formadas a partir da quebra do paracetamol. O principal componente identificado foi a hidroquinona que é bastante estável, e a degradação desta resulta em ácidos dicarboxílicos.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais para a degradação e mineralização de paracetamol através dos processos Fenton e foto-Fenton.

Através de uma análise estatística do planejamento experimental foi possível concluir que as concentrações de peróxido de hidrogênio e de ferro e a intensidade de radiação UV são parâmetros significativos no processo, tendo um efeito positivo na eficiência de degradação. Os melhores resultados para degradação do paracetamol foram obtidos nas seguintes condições operacionais: $[H_2O_2] = 90 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Fe] = 9 \text{ mg.L}^{-1}$ com intensidade de radiação UV de 96 W e também sem radiação UV atingindo a degradação completa do paracetamol. Nessas condições, foi possível obter 30,3 % de mineralização do paracetamol para reação Fenton, e 37,5 % para foto-Fenton.

Diante dos resultados obtidos no presente trabalho, ambas as técnicas se mostraram igualmente eficientes para degradação de paracetamol na melhor condição de operação, sendo a Fenton mais economicamente viável por não necessitar de radiação UV. Contudo, o processo foto-Fenton se mostra com maior potencial para a mineralização do paracetamol, entretanto estudos futuros são necessários a fim de verificar a natureza desta influência.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Estudo da degradação e mineralização do paracetamol em uma faixa maior de dos parâmetros com pontos axiais, a fim de se encontrar o ponto ótimo de operação;
- Estudo da degradação e mineralização do paracetamol em solução aquosa contendo mistura de fármacos;
- Estudo da degradação do paracetamol em um efluente real em escala de bancada para, posteriormente, estudar a aplicação em escala real;
- Identificação dos subprodutos formados durante a reação de degradação do paracetamol.

6 Referências

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 10/15/ 1999. ISSN 0920-5861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001029> >.

ANDREOZZI, R. et al.. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 993-1004, 3// 2003. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402004608> >.

ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 1/15/ 2015. ISSN 0959-6526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614009408> >.

AY, F.; KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 622-627, 7/15/ 2010. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410003547> >.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 3// 2014. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002030> >.

BACARIM, G. Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O₃/TiO₂. Dissertação de mestrado, UNISC, Santa Cruz do Sul, RS, Brasil, 2007.

BOSCH, M. E. et al. Determination of paracetamol: Historical evolution. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 42, n. 3, p. 291-321, 9/26/ 2006. ISSN 0731-7085. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708506003311> >.

CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas C. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais, Ltda. 2003.

CHONOVA, T. et al. Separate treatment of hospital and urban wastewaters: A real scale comparison of effluents and their effect on microbial communities. **Science of The Total Environment**, v. 542, Part A, p. 965-975, 1/15/ 2016. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969715309773> >.

DA SILVA, Vanessa V. Degradação de amoxicilina por Fenton e foto-Fenton. 2015. 34 f. Trabalho de Diplomação (graduação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, 2015.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, p. 1381-1387, 2012. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000700018&nrm=iso>.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; CARNICER, A. Photo-Fenton mineralization of synthetic apple-juice wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 102-107, 3/15/ 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710012805>>.

DURÁN, A. et al. Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 124-129, 4/1/ 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001191641000860X>>.

FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944-964, 7/15/ 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713006815>>.

FISCHER, J; GANELLIN, C. R. Analogue-based drug discovery II. Wiley-VCH, 2010.

GARCÍA-BALLESTEROS, S. et al. Gaining further insight into photo-Fenton treatment of phenolic compounds commonly found in food processing industry. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 126-136, 3/15/ 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715015740>>.

GIANNAKIS, S. et al. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research**, v. 84, p. 295-306, 11/1/ 2015. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415301329>>.

HAMDI EL NAJJAR, N. et al. Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity. **Separation and Purification Technology**, v. 136, p. 137-143, 11/5/ 2014. ISSN 1383-5866. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358661400536X>>.

HANSEN, K. M. S. et al. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – Ozone lifetime and required ozone dose. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 507-514, 4/15/ 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716000449> >.

JORDÁ, L. S.-J. et al. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1924-1929, 2/28/ 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410016808> >.

LI, M. et al. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 83-89, 6/15/ 2016. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316300169> >.

LIN, C. J. et al. Photoelectrocatalytic activity of a hydrothermally grown branched ZnO nanorod-array electrode for paracetamol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 291, p. 9-17, 6/30/ 2015. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415001247> >.

MANSOUR, F. et al. Environmental risk analysis and prioritization of pharmaceuticals in a developing world context. **Science of The Total Environment**, v. 557–558, p. 31-43, 7/1/ 2016. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716304491> >.

MOTA, A.L.N.; MURANAKA, C.T.; MORAES, J.E.F.; NASCIMENTO, C.A.O.; CHIAVONE-FILHO, O. Aplicação do processo Foto-Fenton na fotodegradação do fenol em meio aquoso utilizando lâmpadas de luz negra como fonte de radiação. XXI Congresso Interamericano de Ingeniería Química – Peru, 2005

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33-50, 3/17/ 2003. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402002820> >.

NUNES, B. et al. Toxic potential of paracetamol to freshwater organisms: A headache to environmental regulators? **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 107, p. 178-185, 9// 2014. ISSN 0147-6513. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014765131400236X> >.

RAD, L. R.; HARIRIAN, I.; DIVSAR, F. Comparison of adsorption and photo-Fenton processes for phenol and paracetamol removing from aqueous solutions: Single and binary systems. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**

Spectroscopy, v. 136, Part B, p. 423-428, 2/5/ 2015. ISSN 1386-1425. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142514014103> >.

RAD, L. R. et al. Simultaneous degradation of phenol and paracetamol during photo-Fenton process: Design and optimization. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 190-196, 2// 2015. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014003150> >.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2// 2015. ISSN 0160-4120. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014003213> >.

SANTOS-JUANES, L. et al. Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3-4, p. 316-323, 5/18/ 2011. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337311001263> >.

SECCO, Morgana R. Desoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos avançados (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e foto-Fenton). 2015. 70 f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2015.

TROVÓ, A. G. et al. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 10/15/ 2012. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412004976> >.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, 3// 2016. ISSN 2213-3437. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715301044> >.

ZIYLAN-YAVAS, A. et al. Supporting of pristine TiO₂ with noble metals to enhance the oxidation and mineralization of paracetamol by sonolysis and sonophotolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172-173, p. 7-17, 8// 2015. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315000636> >.