



DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS DICLOFENACO E 3-AMINO-5-  
METILISOXAZOL POR UM PROCESSO HOMOGÊNEO DE FOTO-FENTON  
SOLAR MEDIADO POR COMPLEXOS DE FERRIOXALATO

Bianca Miguel de Souza

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Márcia Walquíria de Carvalho  
Dezotti  
Vítor Jorge Pais Vilar

Rio de Janeiro  
Outubro de 2014

DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS DICLOFENACO E 3-AMINO-5-METILISOXAZOL POR UM PROCESSO HOMOGÊNEO DE FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR COMPLEXOS DE FERROXALATO

Bianca Miguel de Souza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

---

Prof. Vítor Jorge Pais Vilar, Ph.D.

---

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

---

Dr. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr. Ing.

---

Prof. José Roberto Guimarães, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2014

Souza, Bianca Miguel de

Degradação dos Fármacos Diclofenaco e 3-Amino-5-Metilisoxazol por um Processo Homogêneo de Foto-Fenton Solar Mediado por Complexos de Ferrioxalato/  
Bianca Miguel de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVIII, 120 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vitor Jorge Pais Vilar

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 99-116.

1. Diclofenaco. 2. 3-Amino-5-metilisoxazol. 3. Foto-Fenton solar. 4. Complexos de ferrioxalato. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“... porque o SENHOR não vê como vê o homem. Pois o homem vê o que está diante dos olhos, porém o SENHOR olha para o coração.” 1 Samuel 16:7

*A Deus, meu Senhor e Salvador,  
aos meus pais Eduardo e Tina,  
meus irmãos André e Priscilla,  
e meu marido Alcidney.  
Amo vocês.*

# Agradecimentos

*Senhor,*

Muito obrigada por ter me presenteado com este doutorado. Não sou merecedora de nada que tens feito por mim, mas em tudo que recebo glorifico a Ti e reconheço que Tu és o provedor. Enquanto eu dizia "não quero ir para Portugal", o Senhor disse: "*Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus é contigo, por onde quer que andares*". *Josué 1:9*. Agora te agradeço com o coração cheio de alegria, muito obrigada pela oportunidade de viver 1 ano em Portugal. Sem dúvida foi um dos melhores anos da minha vida.

Obrigada Senhor, pela vida dos meus orientadores Márcia Dezotti e Vítor Vilar. A Márcia é como uma mãe, sempre compreensiva, acolhedora, otimista, cheia de sorrisos. É um prazer trabalhar com ela. O Vítor sempre muito esforçado, dedicado, pronto a ajudar, é desafiador, e mesmo sabendo das minhas limitações não deixou de me incentivar. Aprendi com eles que atrás de grandes profissionais existem pessoas comuns como eu, com defeitos e qualidades, e que as críticas podem ser engrandecedoras quando aprendemos a lidar com elas.

Obrigada pelas pessoas que o Senhor escolheu para minha banca examinadora, prof. Geraldo que eu muito admiro, prof<sup>a</sup> Juacyara, prof. Tito e prof. José Guimarães, pela disponibilidade para a leitura da minha tese e pelas contribuições.

Agradeço pela vida da Lívia, uma grande amiga que se tornou uma grande irmã. Dividir apto com ela em Porto foi um privilégio, aprendi até a fazer tapioca! Peço que o Senhor a guarde e lhe dê toda sabedoria necessária para levar a Tua Palavra por este mundo.

Agradeço por ter me direcionado até os pastores Eduardo e Sofia, irmãos queridos da Igreja Evangélica A Rocha, em Porto, Portugal, por terem cuidado de mim como filha, pelas orações, pelo acolhimento, pelas "boléias", pelos conselhos, por todo carinho que tiveram pela minha vida enquanto estive longe da minha família. Agradeço também a todos os irmãos da Igreja A Rocha: Sara, Glória, Júlia, Irene, Fernanda, Carla(s), Cláudia, Susana, Manuel, Sandra, Vitor, Cristina, Orlando (*in memoriam*), Monica, Pedro, Isabel, Filipe, Zé Antônio, Olga e a todos os irmãos que conheci e convivi.

Agradeço ao grupo de jovens Sara, Patrícia, Inês, Monica, André(s) e às crianças, em especial a Ritinha, cujo câncer foi descoberto quando cheguei e vivemos com ela um ano cheio de vitórias. Vocês foram um presente de Deus na minha vida.

Agradeço pelo amor do meu querido Pastor Nelson, que mesmo de longe me deu todo suporte, às orações, ao amor que tem por mim e minha família, aos irmãos Enoe, Lilian, Jeff, Samuel, Calebe, às amigas Sônia e Lucy, que eu amo, Paulo, Tereza, Flavinho, Bianca, Acyr, Talita, Jorge, Priscila e a todos os irmãos da igreja CBE.

Obrigada pela vida da Bruna, Anna Luzia, Alberto, Carlinhos e Carol, amigos de todos dias, não importa a distância, e que me encham de amor. É muito bom tê-los ao meu lado. Amigos para toda vida.

Agradeço à equipe do laboratório LSRE, André Monteiro, João, Tânia, Lucila, Ariana, Francisca, Tatiana, Sandra, Daniel, Filipe, André Fonseca, Cristiana, Raquel, Catarina e Joana, e aos brasileiros Fabi, Fran, Petrick (e Evelyn!), Belisa, Diego, Caio e Luciana. Aos amigos do LABPOL Bruno, Isabelli, André e Felipe que compartilharam da mesma experiência de ir a Portugal, aos estagiários Rafael, Felipe e Eduardo Senra, que se tornaram amigos. Obrigada pela vida da Bárbara, tão querida e amiga, João Paulo, Rafael Almada, Antonio, Paula, Sandra e a todos os colegas do laboratório.

Obrigada pelo financiamento da CAPES e CNPq no Brasil e FCT, COMPETE, QREN e ON2 em Portugal, e por aqueles que mesmo indiretamente colaboraram para o desenvolvimento desta tese. Aos colegas do PEQ, COPPETEC, aos professores e alunos da FEUP e às funcionárias de limpeza do LABPOL, Maria e Edilma.

Obrigada Deus, pela minha amada família, meu porto seguro, minha fortaleza. Meu pai Eduardo e minha mãe Tina, que sempre torceram por mim, meus exemplos de vida, de perseverança, de amor. Pai, mãe, amo vocês! Meus irmãos André e Priscilla, irmãos presentes, amigos, que eu torço pelo sucesso e que posso contar sempre que preciso.

Obrigada Senhor, pela concretização do sonho tão esperado, o casamento com Alcidney Chaves, homem temente a Deus que tem me proporcionado momentos únicos, meu maior suporte durante todo esse tempo de estudos. Moço, EU AMO VOCÊ!

Acima de tudo, Senhor, obrigada por ter me trazido a Sua palavra, pois é por ela que estou aqui.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS DICLOFENACO E 3-AMINO-5-METILISOXAZOL POR UM PROCESSO HOMOGÊNEO DE FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR COMPLEXOS DE FERRIOXALATO

Bianca Miguel de Souza

Outubro/2014

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Programa: Engenharia Química

Neste estudo foi investigada a degradação dos fármacos diclofenaco (DCF) e 3-amino-5-metilisoxazol (AMI) pelo processo foto-Fenton solar mediado por complexos ferrioxalato (FFF) ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UVA-Vis}$ ) em solução aquosa. O uso de ferricarboxilatos, como o ferrioxalato, pode contribuir consideravelmente para o aumento da atividade foto-catalítica dos sistemas de Fenton (sistema foto-ferrioxalato), o que permite trabalhar em meio neutro. A eficiência do processo foto-Fenton foi investigada empregando diferentes razões molares de ferro/oxalato (1:3, 1:6 e 1:9;  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ), sob condições controladas de pH (5,0 e 6,0 para DCF e 3,5-6,5 para AMI). O processo foto-Fenton solar clássico (FFC) ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA-Vis}$ ), sob condições controladas de pH (2,8-4,0) e  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ , foi avaliado com o fármaco AMI. Os melhores resultados de remoção para DCF e AMI foram obtidos com FFF em pH 5,0 (Fe:Ox de 1:3) e com FFC em pH 3,5, respectivamente. A degradação do DCF foi principalmente atribuída ao ataque dos radicais hidroxila, enquanto para o AMI tanto os radicais hidroxila quanto oxigênio singlete desempenharam um papel importante no processo. Os ácidos oxálico e acético foram identificados como sendo os principais ácidos carboxílicos de baixa massa molar detectados durante a reação de degradação de DCF, enquanto para o fármaco AMI foram identificados os ácidos oxálico e oxâmico.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEGRADATION OF DICLOFENAC AND 3-AMINE-5-METHYLISOXAZOLE BY  
A HOMOGENEOUS SOLAR PHOTO-FENTON PROCESS MEDIATED BY  
FERRIOXALATE COMPLEXES

Bianca Miguel de Souza

October/2014

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Department: Chemical Engineering

This work investigated the intensification of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes (PFF) ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalic acid}/\text{UVA-Vis}$ ) in the degradation of diclofenac (DCF) analgesic and 3-amino-5-methylisoxazole (AMI) bactericide in aqueous solution with iron concentrations below the discharge limits into water bodies ( $[\text{Fe}] \leq 2.0 \text{ mg/L}$ ). The use of ferricarboxylates, such as ferrioxalate, has been reported to greatly enhance the photo-catalytic activity of the Fenton systems (photo-ferrioxalate system), allowing to work at near neutral pH values. The efficiency of the photo-Fenton process was determined at different iron/oxalate molar ratios (1:3; 1:6 and 1:9;  $[\text{Fe}^{3+}] = 2.0 \text{ mg/L}$ ), under controlled conditions of pH (5.0 and 6.0 for DCF and 3.5-6.5 for AMI). AMI removal was also determined in the classical solar photo-Fenton process (PF) ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA-Vis}$ ) under controlled conditions of pH (2.8-4.0) and  $[\text{Fe}^{2+}] = 2.0 \text{ mg/L}$ . DCF removal at pH 5.0 with PFF (iron/oxalate molar ratio of 1:3) and AMI removal at pH 3.5 with PF led to the best results in lab-scale experiments. DCF degradation was mainly attributed to the radical  $\cdot\text{OH}$  attack, while both radical  $\cdot\text{OH}$  as  $^1\text{O}_2$  (singlet oxygen) attacks played an important role on AMI degradation. Oxalic and acetic acids were identified as the major low-molecular-weight carboxylic acids detected during the DCF oxidation, while oxalic and oxamic acids were identified during AMI oxidation.



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>6</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Fármacos .....</b>	<b>7</b>
3.1.1. Fármacos no mundo.....	8
3.1.2. Fármacos no Brasil.....	10
3.1.3. Resíduos de fármacos em ambientes aquáticos.....	11
<b>3.2. Processos Oxidativos Avançados .....</b>	<b>15</b>
3.2.1. Fundamentos .....	15
3.2.2. Visão global dos POAs para remoção de fármacos .....	18
<b>3.3. Processo Fenton.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4. Processos Fenton foto-assistidos .....</b>	<b>22</b>
3.4.1. Radiação ultravioleta (UV).....	22
3.4.2. Processo foto-Fenton convencional .....	23
3.4.3. Processo foto-Fenton mediado por complexos ferrioxalatos .....	25
3.4.4. Variáveis relevantes do processo .....	28
3.4.5. Reatores concentradores e não-concentradores.....	30
<b>3.5. Fármacos selecionados .....</b>	<b>33</b>
3.5.1. Diclofenaco (DCF).....	33
3.5.2. 3-Amino-5-metilisoxazol (AMI).....	37
<b>3.6. Radiação solar no Brasil e em Portugal .....</b>	<b>39</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Sistema experimental.....</b>	<b>42</b>
4.1.1. Fotorreator de bancada.....	42
4.1.2. Fotorreator CPC solar piloto .....	44
<b>4.2. Procedimento experimental.....</b>	<b>46</b>
4.2.1. Fotorreator de bancada.....	46
4.2.2. Fotorreator CPC solar piloto .....	48
<b>4.3. Ensaio oxidativo .....</b>	<b>48</b>
<b>4.4. Metodologia analítica .....</b>	<b>49</b>
4.4.1. Carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio dissolvido .....	49
4.4.2. Cromatografia líquida de alta performance (HPLC) .....	50

4.4.3.	Cromatografia iônica (CI) .....	51
4.4.4.	Ferro total dissolvido .....	51
4.4.5.	Consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	51
4.4.6.	Espectro de absorção.....	52
4.4.7.	pH.....	52
4.4.8.	Temperatura.....	52
<b>4.5.</b>	<b>Estimação de parâmetros .....</b>	<b>52</b>
<b>4.6.</b>	<b>Diagramas de especiação .....</b>	<b>52</b>
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1.</b>	<b>Experimentos com diclofenaco .....</b>	<b>53</b>
5.1.1.	Ensaio em escala de bancada .....	53
a)	Degradação de DCF usando diferentes POAs em meio neutro .....	53
b)	Efeito da razão molar ferro/oxalato e pH.....	57
c)	Efeito da temperatura, radiação UVA, presença de íons inorgânicos e sequestradores de radicais .....	62
d)	Efeito da concentração inicial de DCF.....	66
e)	Efeito da concentração de ferro .....	67
5.1.2.	Planta Piloto CPC Solar .....	68
a)	Escala de bancada <i>versus</i> planta piloto CPC .....	68
b)	Evolução de cloreto, espécies de nitrogênio e ânions carboxilato de baixa massa molar .....	70
5.1.3.	Síntese de resultados do fármaco DCF .....	72
<b>5.2.</b>	<b>Experimentos com 3-amino-5-metilisoxazol .....</b>	<b>74</b>
5.2.1.	Ensaio em escala de bancada .....	74
a)	Degradação de AMI usando diferentes POAs em meio neutro .....	74
b)	Reação foto-Fenton mediada por complexos ferro(III)/ligante orgânico .....	76
c)	Tratamento com foto-Fenton convencional Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA-Vis .....	82
5.2.2.	Planta Piloto CPC Solar .....	90
a)	Escala de bancada <i>versus</i> planta piloto CPC .....	90
b)	Ânions, espécies de nitrogênio e ácidos carboxílicos de baixa massa molar ...	92
5.2.3.	Síntese de resultados do fármaco AMI .....	94
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>96</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>99</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>117</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Gastos estimados em medicamentos para áreas de doenças específicas (■) e tradicionais (■) em 2017. Vendas em bilhões de dólares considerando taxa de câmbio constante. (Abreviações: FNT - Fator de Necrose Tumoral; DPOC -Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica; SNC - Sistema Nervoso Central; HIV - Vírus da Imunodeficiência Humana; TDAH - Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade; Bn - Bilhões) (adaptado de IMS-HEALTH [27]).	10
Figura 3.2. Distribuição dos POAs testados para degradação de fármacos (adaptado de KLAVARIOTI <i>et al.</i> [34]).	19
Figura 3.3. Espectro eletromagnético com escala expandida da radiação UV (adaptado de MALATO <i>et al.</i> [70]).	23
Figura 3.4. (a) Reator de calha parabólica (PTR) e (b) coletor parabólico composto (CPC). Perfil do refletor (esq.) e esboço típico (dir.) [105].	31
Figura 3.5. Esboço típico de (a) coletor de placa inclinada (IPC) e (b) reator com dupla chapa (DSS) [105].	32
Figura 3.6. Possíveis vias de degradação do diclofenaco pelo processo foto-Fenton convencional (adaptado de PÉREZ-ESTRADA <i>et al.</i> [59], [118]).	36
Figura 3.7. Média anual (a) da radiação solar global diária e (b) da insolação diária no Brasil [140].	40
Figura 3.8. Insolação e radiação global anual em Portugal [141].	40
Figura 4.1. (a) Sistema experimental de bancada, (b) detalhes do fotorreator com CPC e (c) fluxograma do sistema fotocatalítico de escala de bancada. TC – controlador de temperatura; PP – bomba peristáltica; AP – bomba de ar; C – controlador; O <sub>2</sub> -S – sensor de oxigênio dissolvido; pH – pHmetro; TM – medidor de temperatura; MSB – barra de agitação magnética; MS – agitador magnético; CPC – Coletor Parabólico Composto; SS – Sistema Suntest; SP – ponto de amostragem. Reimpresso (adaptado) com permissão de SOARES <i>et al.</i> [142]. Copyright © 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Número da licença: 3190821060851.	44
Figura 4.2. (a) Fluxograma do sistema da planta piloto: TM – Medidor de temperatura; pH – pHmetro; CPCs – Coletores parabólicos compostos; UV-R – Radiômetro UV; RT	

– Tanque de recirculação; CP – Bomba centrífuga; R – Rotâmetros; V1 e V2 – Válvulas de recirculação/descarga; V3, V4 – Válvulas de controle de vazão; V5 – Válvula modo CPCs; V6 – Válvulas de alimentação dos RTs; — Caminho principal; ---- Caminho alternativo; NRV – Válvula sem-retorno. Reimpresso (adaptado) com permissão de PEREIRA *et al.* [49]. Copyright © 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Número da licença: 3219390117722; (b) visão frontal e (c) visão do sistema da planta piloto solar com CPCs. ....46

Figura 4.3. Esquema de coleta de amostras, com exemplo gráfico ilustrando os pontos de coleta antes do início da reação (escuro). ....47

Figura 5.1. a) Diagrama de especiação do diclofenaco em solução aquosa; b) diagrama de solubilidade do DCF (solubilidade = 50 g/L,  $pK_a = 4,15$ ,  $K_{ps} = 2,8 \times 10^{-2} M^2$ ,  $T = 25^\circ C$ ) [59]; c) Espectro de absorção das soluções de diclofenaco: apenas DCF (—), DCF +  $Fe^{3+}$  (—), DCF + ácido oxálico +  $Fe^{3+}$  (—); espectro solar (—); espectro da lâmpada de Xenon (—); d) estruturas dos complexos ferro-diclofenaco (esquerda) e ferro-oxalato (direita). ....54

Figura 5.2. Efeito dos diferentes POAs na degradação do diclofenaco ( $[DCF]_0 = 20$  mg/L) em pH  $6,2 \pm 0,2$ . (■) – UVA; (●) –  $H_2O_2$ ; (▲) –  $H_2O_2/UVA$ ; (▼) –  $Fe^{3+}/H_2O_2$ ; (◆) –  $Fe^{3+}/H_2O_2/UVA$ ; (◀) –  $Fe^{3+}/H_2O_2/\text{ácido oxálico}/UVA$  (razão molar ferro/oxalato 1:3); (▶) –  $Fe^{3+}/H_2O_2/\text{ácido oxálico}/UVA$  (razão molar ferro/oxalato 1:6); (★) –  $Fe^{3+}/H_2O_2/\text{ácido oxálico}/UVA$  (razão molar ferro/oxalato 1:9). (tempo = 90 min,  $[Fe^{3+}] = 2$  mg/L,  $T = 25^\circ C$ ,  $I = 41,6 W_{UV}/m^2$ ). ....56

Figura 5.3. Avaliação da eficiência do processo foto-Fenton para diferentes proporções molares de ferro/oxalato em pH 5,0 (■) – 1:3 (sem  $H_2O_2$ ), (●) – 1:3 e (▲) – 1:6, em pH 6,2 (◀) – 1:3, (▶) – 1:6, (★) – 1:9, e (◆) – sem oxálico. ( $[DCF]_0 = 20$  mg/L,  $[Fe^{3+}] = 2,0$  mg/L,  $T = 25^\circ C$ ,  $I = 41,6 W_{UV}/m^2$ ). ....58

Figura 5.4. Diagrama de especiação do hidróxido férrico e espécies oxálicas em função do pH a) sem ácido oxálico, razão molar ferro/oxalato de b) 1:3, c) 1:6 e d) 1:9. (■) –  $Fe^{3+}$ ; (●) –  $FeOH^{2+}$ ; (▲) –  $Fe(OH)_2^+$ ; (▼) –  $Fe(OH)_3$ ; (◆) –  $Fe(OH)_4^-$ ; (▶) –  $FeHC_2O_4^{2+}$ ; (◆) –  $Fe(C_2O_4)^+$ ; (★) –  $Fe(C_2O_4)_2^-$ ; (◆) –  $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ ; (○) –  $Fe(OH)_3(s)$  ( $[DCF]_0 = 20$  mg/L;  $[Fe]_{total} = 3,58 \times 10^{-2}$  mM (2 mg/L);  $[\text{Ác. oxálico}] = 1,07 \times 10^{-1}$ ,  $2,14 \times 10^{-1}$  e  $3,22 \times 10^{-1}$  mM, respectivamente, para razão molar de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 e 1:9;  $T = 25^\circ C$ ). Força iônica foi calculada automaticamente pelo programa

MINEQL+ [145]. A formação da fase sólida de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$ foi ( $a_1, b_1, c_1, d_1$ ) excluída e ( $a_2, b_2, c_2, d_2$ ) incluída no cálculo.....	59
Figura 5.5. Avaliação da eficiência do processo UVA-Vis/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ em diferentes temperaturas, intensidades de radiação, íons inorgânicos e sequestradores de radicais ( $[\text{DCF}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; tempo = 90 min; pH = 5,0; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ; razão molar ferro/oxalato de 1:3, $T = 25^\circ\text{C}$ , $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).....	63
Figura 5.6. Comportamento cinético para diferentes concentrações iniciais de DCF. $[\text{DCF}]_0 = (\blacksquare) 20,0 \text{ mg/L}$ , $(\bullet) 10,0 \text{ mg/L}$ , $(\blacktriangle) 5,0 \text{ mg/L}$ and $(\blacktriangledown) 2,0 \text{ mg/L}$ . (pH = 5,0, $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ , razão molar ferro/oxalato de 1:3, $T = 25^\circ\text{C}$ e $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). ....	66
Figura 5.7. Comparação das reações UVA-Vis/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ com $1,0 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$ (símbolos abertos) e $2,0 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$ (símbolos sólidos). $(\blacksquare, \square) \text{ DCF}_0 = 20 \text{ mg/L}$ , $(\bullet, \circ) \text{ DCF}_0 = 10 \text{ mg/L}$ , $(\blacktriangle, \triangle) \text{ DCF}_0 = 5,0 \text{ mg/L}$ , $(\blacktriangledown, \triangledown) \text{ DCF}_0 = 2,0 \text{ mg/L}$ . (pH = 5,0, razão molar ferro/oxalato de 1:3, $T = 25^\circ\text{C}$ e $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). ....	68
Figura 5.8. Resultados comparativos dos ensaios em $(\blacksquare, \square)$ escala de bancada e $(\bullet, \circ)$ planta piloto. Escala de bancada: $T = 35^\circ\text{C}$ e $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ . Planta piloto: $T = 32^\circ\text{C}$ e $I = 38,8 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ . Símbolos sólidos: eixo da esquerda. Símbolos abertos: eixo da direita. ( $[\text{DCF}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , pH = 5,0; razão molar ferro/oxalato de 1:3; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ).....	69
Figura 5.9. Concentrações de nitrogênio, cloreto e DCF no ensaio em planta piloto. $(\blacksquare)$ Nitrito, $(\bullet)$ Nitrato, $(\blacktriangle)$ $\text{NH}_4^+$ , $(\blacktriangledown)$ Soma das espécies de nitrogênio, $(\blacklozenge)$ Nitrogênio total medido, $(\square)$ Cloreto total, $(\blacklozenge)$ Diclofenaco. Linhas pontilhadas: Quantidade teórica de cloreto e nitrogênio. Símbolos sólidos: Espécies nitrogenadas. Símbolos abertos: Cloreto. Símbolos semi-abertos: $\text{DCF}/\text{DCF}_0$ . (tempo = 90 min; pH = 5,0; razão molar ferro/oxalato de 1:3; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ). ....	71
Figura 5.10. Ácidos carboxílicos identificados por HPLC no ensaio em planta piloto ( $[\text{DCF}_0] = 20 \text{ mg/L}$ , pH = 5,0; razão molar ferro/oxalato de 1:3; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ , $T = 32^\circ\text{C}$ e $I = 38,8 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). Símbolos sólidos: Carbono orgânico dissolvido (COD); Símbolos abertos: Concentração de ácido; Símbolo semi-aberto: Concentração de DCF. $(\blacksquare, \square)$ Ácido acético, $(\bullet, \circ)$ Ácido oxálico, $(\blacktriangle)$ Total, $(\star)$ Soma dos ácidos acético e oxálico, $(\blacklozenge)$ Diclofenaco.....	72
Figura 5.11. Efeito dos diferentes POAs na degradação do composto AMI ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ) em pH $6,3 \pm 0,2$ . $(\square)$ – UVA; $(\circ)$ – $\text{H}_2\text{O}_2$ ; $(\triangle)$ – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ; $(\triangledown)$ – $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ;	

(◆) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA; (◀) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido oxálico/UVA (1:3 – razão molar ferro/oxalato); (▶) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido oxálico/UVA (1:6 – razão molar ferro/oxalato); (●) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido oxálico/UVA (1:9 – razão molar ferro/oxalato). (tempo = 90 min, [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg/L, T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>). .....74

Figura 5.12. Avaliação da eficiência do processo UVA/ferrioxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes razões molares ferro/oxalato e pHs controlados. Com razão molar ferro/oxalato de 1:3: (●) pH 6,3±0,2; (◆) pH 5,0; (●) pH 4,5; (★) pH 4,0; (●) pH 3,5. Com razão molar ferro/oxalato de 1:6: (▲) pH 6,3±0,2; (◀) pH 5,0. Com razão molar ferro/oxalato de 1:9: (▼) pH 6,3±0,2; (▶) pH 5,0. (■) Sem ácido oxálico em pH 6,3±0,2. ([AMI]<sub>0</sub> = 20 mg/L; tempo = 90 min; [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg/L; T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>). .....76

Figura 5.13. Diagrama de especiação de hidróxido férrico e espécies oxálicas em função do pH a) sem ácido oxálico, razão molar ferro/oxalato de b) 1:3, c) 1:6 e d) 1:9. (■) – Fe<sup>3+</sup>; (●) – FeOH<sup>2+</sup>; (▲) – Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>; (▼) – Fe(OH)<sub>3</sub>; (◆) – Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>; (▶) – FeHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>; (●) – Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>; (★) – Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>; (●) – Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup>; (○) – Fe(OH)<sub>3</sub> (s) ([AMI]<sub>0</sub> = 20 mg/L; [Fe]<sub>total</sub> = 3,58×10<sup>-2</sup> mM (2 mg/L); [Ác. oxálico] = 1,07×10<sup>-1</sup>, 2,14×10<sup>-1</sup> e 3,22×10<sup>-1</sup> mM, respectivamente, para razão molar de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 e 1:9; T = 25°C). Força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [145]. A formação da fase sólida de ferro Fe(OH)<sub>3</sub> (s) foi (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>) excluída e (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>) incluída no cálculo. ....80

Figura 5.14. Influência dos ligantes orgânicos na reação UVA-Vis/Fe:Ligante/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 5,0. (■, □) 1:3 Fe<sup>3+</sup>:Oxalato; (●, ○) 1:1 Fe<sup>3+</sup>:Cittrato; (▲, △) 1:1 Fe<sup>3+</sup>:EDDS, (▼, ▽) 1:1 Fe<sup>2+</sup>:EDDS (pH 7,0). Símbolos sólidos: eixo da esquerda. Símbolos abertos: eixo da direita. ([AMI]<sub>0</sub> = 20 mg/L, [Fe<sup>3+</sup>] ou [Fe<sup>2+</sup>] = 2,0 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 104 mg/L, T = 25 °C e I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>). .....82

Figura 5.15. Comparação dos processos foto-Fenton com ferrioxalato (FFF) e foto-Fenton clássico (FFC). UVA/ferrioxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes pHs: (■) 1:9 – pH 5,0; (●) 1:3 – pH 5,0; (▲) 1:3 – pH 4,5; (▼) 1:3 – pH 4,0; (◆) 1:3 – pH 3,5; (◀) 1:3 – pH 3,5 (dobro da concentração inicial de ferro, [Fe<sup>3+</sup>] = 4,0 mg/L). UVA/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: (▶) pH 2,8; (●) pH 3,5; (★) pH 4,0. ([AMI]<sub>0</sub> = 20 mg/L, tempo = 90 min, [Fe<sup>2+</sup>] ou [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg/L, T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>). .....84

Figura 5.16. Diagrama de especiação de hidróxidos férricos e ferro-sulfatos em função do pH. (■) – Fe<sup>3+</sup>; (●) – FeOH<sup>2+</sup>; (▲) – Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>; (▼) – Fe(OH)<sub>3</sub>; (◆) – Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>;

(▶) –  $\text{FeSO}_4^+$ ; (●) –  $\text{FeSO}_4^{2-}$ ; (○) –  $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$  ( $[\text{AMI}]_0 = 0,204 \text{ mM}$  (20 mg/L);  $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  (2 mg/L);  $[\text{SO}_4^{2-}] = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [145]. A formação da fase sólida de ferro  $\text{Fe}(\text{OH})_3 (s)$  foi (a) excluída e (b) incluída no cálculo. ....85

Figura 5.17. Comparação do processo UVA-Vis/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes concentrações iniciais de AMI: (■) 20 mg/L, (●) 10 mg/L, (▲) 5,0 mg/L e (▼) 2,0 mg/L. ( $t = 90 \text{ min}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 104 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).88

Figura 5.18. Avaliação da eficiência do processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{UVA-Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de diferentes íons inorgânicos (0,1 g/L) e sequestradores de radicais em pH 3,5. (■) Sem íon/sequestrador; (●)  $\text{Cl}^-$ ; (▲)  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (▼)  $\text{HCO}_3^-$ ; (◆)  $\text{NO}_3^-$ ; (◀)  $\text{NH}_4^+$ ; (▶) 10 mM  $\text{NaN}_3$ ; (★) 50 mM D-manitol. ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , tempo = 90 min,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). ....90

Figura 5.19. Resultados comparativos dos ensaios em (■, □) escala de bancada e (●, ○) planta piloto. Símbolos sólidos: eixo da esquerda. Símbolos abertos: eixo da direita. Escala de bancada:  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ . Planta piloto:  $T = 24^\circ\text{C}$  e  $I = 30,0 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ . ( $\text{pH} = 3,5$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ). ....91

Figura 5.20. Mecanismo proposto por GONZALEZ *et al.* [53] como principal caminho de degradação oxidativa aerada da solução aquosa 3-amino-5-metilisoxazol iniciada por fotólise VUV. ....92

Figura 5.21. Concentração de nitrogênio, ânions e AMI no ensaio em planta piloto. (■) Nitrogênio total, (●) Nitrito, (▲) Nitrato, (▼)  $\text{NH}_4^+$ , (◆) Soma das espécies nitrito, nitrato e  $\text{NH}_4^+$ , (□) Cloreto, (○) Sulfato, (●) AMI. Linhas pontilhadas: Quantidade teórica de nitrogênio. Símbolos sólidos: Espécies nitrogenadas. Símbolos abertos: Ânions. Símbolos semi-abertos: AMI. (tempo = 90 min,  $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 24^\circ\text{C}$  e  $I = 30,0 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). ....93

Figura 5.22. Ácidos carboxílicos identificados por HPLC no ensaio em planta piloto ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 24^\circ\text{C}$  e  $I = 30,0 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). Símbolos sólidos: Carbono orgânico dissolvido (COD); Símbolos abertos: Concentração de ácido; Símbolo semi-aberto: Concentração de AMI. (■) Total, (●, ○) Ácido oxálico, (▲, △) Ácido oxâmico, (▼) Soma dos ácidos oxálico e oxâmico, (●) AMI. ....94

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Fármacos detectados em águas superficiais e estações de tratamento de efluentes (ETEs) de diferentes países. ....	8
Tabela 3.2. Fármacos mais frequentemente detectados em águas residuais e suas concentrações (adaptado de KLAVARIOTI <i>et al.</i> [34]).....	13
Tabela 3.3. Concentração de poluentes emergentes ( $\mu\text{g/L}$ ) em afluente e efluente de ETEs (adaptado de DEBLONDE <i>et al.</i> [7]) .....	14
Tabela 3.4. Potencial de redução para oxidantes em água [40] .....	16
Tabela 3.5. Sistemas típicos de POA (adaptado de HUANG <i>et al.</i> [42]).....	17
Tabela 3.6. Comparação entre fotorreatores solares concentradores e não concentradores (adaptado de MALATO <i>et al.</i> [106]).....	32
Tabela 3.7. Propriedades físicas do anti-inflamatório diclofenaco [109].....	33
Tabela 3.8. Níveis de diclofenaco detectados no meio ambiente.....	34
Tabela 3.9. POAs utilizados para degradação do DCF.....	35
Tabela 3.10. Propriedades físicas do bactericida 3-amino-5-metilisoxazol (AMI) .....	37
Tabela 3.11. Tratamentos envolvendo o composto AMI. ....	38
Tabela 4.1. Resumo dos processos oxidativos e das condições operacionais utilizadas neste trabalho com os fármacos DCF e AMI. ....	49
Tabela 5.1. Reações de equilíbrio e constantes de dissociação globais utilizadas nos diagramas de especiação de ferro para ensaios com DCF ( $T = 25^\circ\text{C}$ e $I = 0 \text{ mM}^*$ ).....	60
Tabela 5.2. Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para degradação e mineralização do DCF pelo processo UV-Vis/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ no sistema em escala de bancada sob diferentes condições variáveis. ....	65
Tabela 5.3. Resultados da degradação de 20 mg/L de DCF com diferentes processos de oxidação (tempo = 90 min; $\text{pH} = 6,2 \pm 0,2$ ; $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ ppm}$ , $T = 25^\circ\text{C}$ , $I = 41,6 \text{ W/m}^2$ ). 73	
Tabela 5.4. Avaliação da influência da temperatura, intensidade de radiação, presença de íons inorgânicos e sequestradores de radicais na condição ótima de DCF (FFF, $t = 90 \text{ min}$ ; $\text{pH} = 5,0$ ; razão molar ferro:oxalato de 1:3). ....	73



Tabela 5.5. Reações de equilíbrio e constantes de dissociação globais utilizadas nos diagramas de especiação de ferro com o composto AMI ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ e $I = 0 \text{ mM}^*$ ). ....	79
Tabela 5.6. Eficiências de remoção de AMI e COD em diferentes pHs para os processos FFC e FFF. (tempo = 40 min, $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , $[\text{Fe}] = 2,0 \text{ mg/L}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 104 \text{ mg/L}$ , $T = 25^{\circ}\text{C}$ , $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).....	87
Tabela 5.7. Resultados da degradação de AMI com diferentes processos de oxidação ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; tempo = 90 min; $[\text{Fe}] = 2,0 \text{ ppm}$ , $T = 25^{\circ}\text{C}$ , $I = 41,6 \text{ W}/\text{m}^2$ ). ....	95

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

- ACBMM – Ácidos carboxílicos de baixa massa molar
- AMI – 3-amino-5-metilisoxazol
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- COD – Carbono orgânico dissolvido
- COT – Carbono orgânico total
- CPC – Coletor parabólico composto
- DAD – Detetor de arranjo de diodos
- DCF – Diclofenaco
- DSS – Reator com dupla chapa
- EDDS – Ácido etileno diamino di-succínico
- ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
- ETE – Estação de tratamento de efluentes
- FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
- FF – Foto-Fenton
- FFC – Foto-Fenton convencional ( $\text{Fe}^{2+}/\text{UVA-Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$ )
- FFF – Foto-Fenton mediado por complexos ferrioxalato ( $\text{UVA-Vis}/\text{ferrioxalato}/\text{H}_2\text{O}_2$ )
- HPLC – Cromatografia líquida de alta performance
- INTERFARMA – Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa
- IPC – Coletor de placa inclinada
- MINEQL – Sistema de modelagem de equilíbrio químico
- MM – Massa molar
- MPCP – Medicamentos e produtos de cuidado pessoal
- ONU – Organização das Nações Unidas
- PE – Poluentes emergentes
- POA – Processos oxidativos avançados
- PTR – Reator de calha parabólica
- SINDUSFARMA – Sindicato da Indústria de Produtos Farmacêuticos no Estado de SP
- SMX – Sulfametoxazol
- SNC – Sistema nervoso central
- USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
- UV-Vis – Ultravioleta-Visível
- VUV – Vácuo UV

# 1. INTRODUÇÃO

*Construir um futuro sustentável é um dos maiores desafios deste século. Significa conciliar o crescente consumo mundial de energia com a urgência de conter o aquecimento global. Requer atender o aumento da demanda por alimentos, matérias-primas e água sem esgotar os recursos ambientais. Significa, sobretudo, conciliar a necessidade de reduzir as pressões sobre o meio ambiente com um desenvolvimento econômico equitativo e justo, capaz de promover dignidade e qualidade de vida para todos.*

*(Material de divulgação da COPPE para Rio +20, 2012)*

Em 2012, ocorreu na cidade do Rio de Janeiro a Conferência das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Sustentável (RIO+20), que abordou o tema “O futuro sustentável – Tecnologia e inovação para uma economia verde e a erradicação da pobreza” mostrando a importância do desenvolvimento sustentável para a sociedade como um todo e a necessidade de investir em um crescimento econômico que leve em consideração a inclusão social e a proteção ambiental.

Frente aos grandes desafios deste século, a proteção ao meio ambiente tem sido um dos temas mais discutidos e tem mobilizado grande parte da população mundial para a questão da responsabilidade socio-ambiental. Leis mais restritivas, normas mais específicas e fiscalização mais rigorosa têm contribuído para incentivar o desenvolvimento sustentável, prevendo a integração entre economia, sociedade e meio ambiente.

A água é uma fonte essencial à vida e precisa ser protegida. Há evidências de que o clima global está mudando e a água é o principal meio através do qual a mudança climática afeta as pessoas e o ecossistema. De aproximadamente 1,4 bilhões de km<sup>3</sup> de água presentes na Terra (mais de três quartos de sua superfície), apenas 2,5% consistem em água doce, fundamental para a sobrevivência do ser humano, sendo o restante impróprio para consumo. Dessa fração, apenas 0,3% se encontra disponível em rios e lagos segundo dados da ONU-Água, mecanismo de coordenação das Nações Unidas

para todas as questões referentes à água doce. Apesar de escasso, esse recurso tem sido mal administrado pelo homem. Águas de rios e lagos que deveriam ser preservadas estão sendo constantemente contaminadas por ação humana. No Brasil a situação é ainda mais grave pelo fato de que parte da população vive sem acesso à água tratada. Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU) de 2011, as nações pobres ou em desenvolvimento, como o Brasil, são as que mais sofrem com doenças relacionadas à sistemas de água e de tratamento de esgotos inadequados.

A falta de saneamento básico, os despejos industriais irregulares e a ineficiência nas estações de tratamento de águas residuárias (ETARs) e estações de tratamento de esgotos (ETEs) agravam a problemática da contaminação da água. Dentre os contaminantes mais comumente encontrados nas águas superficiais estão os poluentes emergentes (PEs), compostos químicos sintéticos ou naturais que tem despertado interesse na comunidade científica [1]. Embora alguns compostos inorgânicos possam ser considerados poluentes emergentes, como os nanomateriais, na maioria dos casos os PEs são espécies orgânicas, tais como compostos perfluorados, produtos farmacêuticos, hormônios sintéticos, desreguladores endócrinos, alguns pesticidas e produtos de sua degradação, retardantes de chama e protetores solares.

Tem-se verificado que a utilização intensa e massiva desses compostos provoca a contaminação do ambiente. Os produtos farmacêuticos, por exemplo, são ingeridos por milhões de pessoas diariamente e parte das substâncias são excretadas pelo organismo e atingem várias ETEs e águas superficiais. KORZENIEWSKA *et al.* [2] e MICHAEL *et al.* [3] relataram que as ETEs urbanas são os principais pontos de lançamento de PEs para os ecossistemas aquáticos, como rios e lagos. A presença desses poluentes é um dos maiores inconvenientes para a reutilização de efluentes tratados como água potável.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou em 2011 um boletim de farmacoepidemiologia com um panorama dos dados do sistema nacional de gerenciamento de produtos controlados [4]. Neste boletim foram apresentados os cinco princípios ativos (Portaria SVS/MS nº 344/1998) em formulações industrializadas de maior consumo no país entre 2007 e 2010. O resultado é preocupante: durante o período de abrangência da pesquisa, os princípios ativos mais vendidos no Brasil foram os psicotrópicos, sendo o clonazepam (também conhecido como Rivotril) o campeão de vendas em todos os anos, seguido do bromazepam, ambos da classe terapêutica dos

anticonvulsiantes e ansiolíticos. Os outros três princípios ativos do *ranking* também são da mesma classe terapêutica, mostrando um perfil da sociedade brasileira com alto índice de problemas relacionados à ansiedade e estresse. Além dos anticonvulsiantes, os anticoncepcionais, antibióticos, anti-hipertensivos e anti-inflamatórios também são muito vendidos no Brasil e podem contaminar o meio aquático, pois quando ingeridos são parcialmente metabolizados pelo organismo, e a fração não metabolizada é excretada pelas fezes ou urina e chegam às estações de tratamento e aos sistemas hídricos.

Embora não se espere que esses compostos apresentem toxicidade aguda relevante em baixas concentrações (tipicamente  $\mu\text{g/L}$  ou  $\text{ng/L}$ ), eles são persistentes e fenômenos como a bioacumulação ou toxicidade sinérgica não devem ser descartados [5]. Estações de tratamento de águas residuárias convencionais muitas vezes não são eficazes na remoção de poluentes emergentes uma vez que grande parte das estações não foram projetadas para remover esse tipo de contaminante. Vários trabalhos encontrados na literatura mostram que efluentes são descartados por ETEs contendo antibióticos [6, 7], anticonvulsiantes [7, 8], anti-inflamatórios [7, 9, 10], anti-hipertensivos [7, 11] e desreguladores endócrinos [7, 11], compostos suspeitos de provocar desenvolvimento de algumas doenças em humanos (como câncer de mama e próstata) e em animais (como desregular a reprodução e causar feminização de peixes machos) [12, 13]. Métodos avançados de tratamento terciário têm sido estudados para lidar com essa preocupação ambiental, entre eles a adsorção em carvão ativado, filtração com membranas (nanofiltração, ultrafiltração, osmose reversa) e processos oxidativos avançados (POAs) [14].

Os POAs são processos de oxidação induzidos principalmente pela luz, nos quais os radicais hidroxila gerados iniciam a oxidação dos poluentes orgânicos. Dentre os POAs, o processo foto-Fenton (FF), que consiste na combinação de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sais de ferro e radiação UV-visível para gerar radical hidroxila, tem sido amplamente estudado para a oxidação de compostos orgânicos altamente tóxicos presentes em águas residuais. Considerando os altos custos associados ao consumo de energia e de produtos químicos, a utilização da energia solar como fonte de fótons UV-Visível para promover o processo de oxidação tem sido ampliada [6, 15-18]. O processo de intensificação da reação foto-Fenton pelo uso de complexos ferrioxalato (FFF) torna-se também uma abordagem interessante para melhorar o desempenho do processo FF

para o tratamento de concentrados de membrana, tendo diversas vantagens, como a fotodescarboxilação sob radiação visível e a viabilidade de trabalhar a valores de pH próximo a neutralidade [19].

Uma vez que um grande número de poluentes comuns, tais como pesticidas, bactericidas e herbicidas contêm nitrogênio orgânico, a oxidação foto-iniciada de compostos orgânicos contendo nitrogênio torna-se um tema de grande interesse. O agente bactericida 3-amino-5-metilisoxazol (AMI) é um subproduto do tratamento químico de vários fármacos e não pode ser tratado por métodos biológicos convencionais [20]. Da mesma forma, o diclofenaco (DCF) é um anti-inflamatório comumente usado como analgésico e frequentemente detectado em ambientes aquáticos, o que sugere um lançamento contínuo e relevante para o meio ambiente associado, principalmente, à ineficácia das ETEs tradicionais [10]. Esses fármacos são, portanto, compostos modelo interessantes, com uma estreita ligação com a realidade.

Neste trabalho, o processo foto-Fenton solar mediado por complexos ferrioxalato (FFF) foi utilizado para a degradação de dois fármacos nunca antes avaliados com este processo: o anti-inflamatório diclofenaco e o bactericida 3-amino-5-metilisoxazol em solução aquosa. Nos experimentos com o fármaco diclofenaco avaliou-se o efeito de diferentes variáveis de processo, tais como temperatura (15-45 °C), pH (5,0 e 6,0), irradiação UVA (27,8-59,9  $W_{UV}/m^2$ ), presença de íons inorgânicos ( $0,1 \text{ g/L}$ ;  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$  e  $HCO_3^-$ ), sequestradores de radicais (azida de sódio e D-manitol), concentração inicial de DCF (2, 5, 10 e 20 mg/L), concentração de  $Fe^{3+}$  (1,0 e 2,0 mg/L) e razão molar de ferro/oxalato (1:3, 1:6 e 1:9). Da mesma forma, nos ensaios com o composto AMI foram avaliados os efeitos de variáveis do processo como pH (3,5-6,5), íons inorgânicos, sequestradores de radicais, concentração inicial de AMI (2, 5, 10 e 20 mg/L) e a utilização de diferentes ligantes orgânicos, como o ácido cítrico e EDDS (ácido etileno diamino di-succínico) (razão molar ferro:ligante orgânico de 1:1). A eficiência do processo FFF também foi comparada com diferentes processos químicos ( $H_2O_2$ ), catalíticos ( $Fe^{3+}/H_2O_2$ ), fotoquímicos (UVA,  $H_2O_2/UVA$ ) e fotocatalíticos ( $Fe^{3+}/H_2O_2/UVA-Vis$ ). Nos experimentos com AMI o processo foto-Fenton convencional (FFC) ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UVA-Vis$ ) foi também estudado sob condições controladas de pH (2,8-4,0) e  $[Fe^{2+}] \sim 2,0 \text{ mg/L}$ . Os perfis de degradação e mineralização de ambos os fármacos foram avaliados em uma planta piloto com coletores parabólicos compostos (CPCs), utilizando as melhores condições obtidas pelo

tratamento em escala de bancada. A mineralização dos fármacos foi avaliada em termos de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), formação de íons carboxilato de baixa massa molar e íons inorgânicos presentes na solução.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho consistiu em estudar a degradação dos fármacos diclofenaco (DCF) e 3-amino-5-metilisoxazol (AMI) em concentração inicial de 20 mg/L utilizando o processo homogêneo de foto-Fenton mediado por complexos ferrioxalato em escala de bancada e piloto com radiação solar natural e simulada. Diagramas de especiação foram usados como ferramenta para melhor descrever as possíveis espécies em solução em função do pH. Os fármacos foram selecionados com base no alto consumo da população mundial, alta recorrência em ambientes aquáticos, solubilidade em água e baixa degradação em processos biológicos.

Os objetivos específicos são descritos a seguir:

- Avaliar a degradação dos fármacos utilizando diferentes POAs (UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton mediado por complexos ferrioxalato) em escala de bancada;
- Traçar diagramas de especiação para verificar as espécies presentes em solução em função do pH do meio;
- Investigar a influência das diferentes variáveis de processo, tais como, razão molar ferro:oxalato, pH, temperatura, intensidade de radiação, presença de íons inorgânicos, sequestradores de radicais, concentração inicial do fármaco, concentração de Fe<sup>3+</sup>, presença de outros ligantes orgânicos;
- Selecionar a melhor condição operacional de cada fármaco em escala de bancada para reproduzir o experimento em escala piloto;
- Identificar intermediários de reação no ensaio piloto, quantificar as espécies de nitrogênio, cloro e ânions carboxilatos de baixa massa molar (ácidos carboxílicos) e verificar se o processo avaliado foi capaz de degradar o composto alvo resultando na perda da ação farmacológica.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo dos últimos anos, os fármacos têm sido considerados um problema ambiental devido ao seu constante lançamento e sua persistência no ecossistema aquático. As aplicações dos processos de oxidação avançada são numerosas, incluindo no tratamento de águas e efluentes para remoção de poluentes orgânicos, inorgânicos e patógenos. Este capítulo apresenta, inicialmente, uma contextualização do tema apresentando informações importantes sobre o mercado farmacêutico no Brasil e no mundo e a relevância do estudo para a sociedade como um todo. Em seguida, faz-se uma revisão da literatura sobre as diversas aplicações dos POAs para a remoção de fármacos em meio aquoso e insere-se o tema de estudo.

#### **3.1. Fármacos**

Os fármacos constituem um grande grupo de compostos medicinais para seres humanos e animais, os quais têm sido largamente utilizados em todo o mundo. A principal rota de entrada de resíduos de fármacos no ambiente é o lançamento de esgotos domésticos, tratados ou não, em cursos de água, bem como efluentes de indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, esterco animal utilizado como adubo e a disposição inadequada de fármacos vencidos [21].

A presença de fármacos residuais no meio ambiente e em sistemas aquáticos, em particular, constitui um grave problema ambiental, pois estes compostos são resistentes a processos de degradação biológica e geralmente não são removidos pelas plantas de tratamento convencionais, podendo impor sérios efeitos tóxicos e outros efeitos para seres humanos e demais organismos vivos [8, 22]. Além disso, estão presentes em concentrações muito baixas, exigindo ferramentas analíticas mais sofisticadas para a sua determinação acurada. Embora a quantidade desses fármacos no ambiente seja relativamente baixa, o seu lançamento contínuo pode constituir um risco potencial a longo prazo para os organismos aquáticos e terrestres.

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) [23] mantém um sítio com informações sobre resíduos de medicamentos e produtos de cuidado pessoal

(MPCP) no qual está disponível uma lista com 126 poluentes prioritários e um documento contendo mais de 8 mil referências da literatura relevantes com fontes, ocorrência, degradação e efeitos desses micropoluentes. O monitoramento de ambientes aquáticos aliado ao desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis tem possibilitado a detecção de micropoluentes, tais como MPCP e desreguladores endócrinos encontrados em baixas concentrações, na ordem de µg/L e ng/L.

### 3.1.1. Fármacos no mundo

As primeiras ocorrências de fármacos no ambiente foram relatadas em 1976 por GARRISON *et al.* [24], que detectaram nos Estados Unidos a presença de ácido clofíbrico (antilipêmico) em um reservatório de água subterrânea que havia sido recarregado com água residuária tratada. Desde então, fármacos de diversas classes terapêuticas são detectados em ambientes aquáticos de diferentes regiões do mundo em concentrações variáveis, alguns exemplos são citados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Fármacos detectados em águas superficiais e estações de tratamento de efluentes (ETEs) de diferentes países.

Fármaco	Matriz/país	Referência
Carbamazepina <sup>1</sup> Ácido clofíbrico <sup>2</sup>	ETE/ Japão	[8]
Sulfametoxazol <sup>3</sup> Ibuprofeno <sup>4</sup> Atenolol <sup>5</sup>	Efluente secundário de ETE/ Espanha	[22]
Estrona <sup>6</sup> , Estriol <sup>6</sup> 17β-estradiol <sup>6</sup> 17α-etinilestradiol <sup>6</sup>	Água superficial/ Portugal	[25]
Estrona <sup>6</sup> , Estriol <sup>6</sup> 17β-estradiol <sup>6</sup> 17α-etinilestradiol <sup>6</sup>	Água superficial/ Brasil	[26]
Bisfenol A <sup>7</sup> Diclofenaco <sup>4</sup> Sulfametoxazol <sup>3</sup> Bezafibrato <sup>2</sup> Naproxeno <sup>4</sup>	Efluente de ETE e Água superficial/ Itália	[11]

<sup>1</sup>anticonvulsivante, <sup>2</sup>antilipêmico, <sup>3</sup>antibiótico, <sup>4</sup>anti-inflamatório, <sup>5</sup>beta-bloqueador, <sup>6</sup>hormônios esteroidais, <sup>7</sup>plastificante

Ao se avaliar a presença de fármacos em ambientes aquáticos no mundo, percebe-se que há uma grande ocorrência dessas classes terapêuticas nas águas residuais. Ao longo dos anos o mundo vem sofrendo profundas e aceleradas transformações econômicas, políticas e sociais, devido principalmente à globalização e aos avanços tecnológicos. Esses avanços permitiram investimentos na área da saúde e mais acesso da população aos medicamentos, com aumento do consumo e conseqüente aumento dos lançamentos de fármacos nos recursos hídricos. Pesquisas recentes mostram que há um crescente consumo de medicamentos, principalmente para tratamento de doenças como hipertensão, problemas respiratórios e colesterol alto [27].

O IMS Health, empresa que audita o mercado farmacêutico mundial, divulga anualmente um estudo com as informações de venda de medicamentos no mundo. Em 2013 a empresa divulgou um relatório sobre o uso global de medicamentos e as perspectivas para 2017 [27]. Pela primeira vez a despesa total global sobre medicamentos excederá um trilhão de dólares em 2014 e chegará a quase US\$ 1,2 trilhão em 2017. O papel dos medicamentos na melhoria da saúde de centenas de milhões de pessoas em todo o mundo nunca foi tão importante. Segundo o relatório, a população de países com mercado desenvolvido está cada vez mais idosa e obesa, com gastos em áreas como oncologia e diabetes cada vez mais expressivos, e este efeito está começando a se tornar evidente nos mercados farmacêuticos de países emergentes (Figura 3.1). No entanto, produtos farmacêuticos que são usados para tratar doenças graves, complexas e que muitas vezes são administrados apenas por médicos especialistas e em hospitais tendem a crescer em importância nos mercados desenvolvidos (71%). Enquanto que os gastos em mercados farmacêuticos emergentes será mais influenciado pelas áreas terapêuticas tradicionais (45%) em 2017. Segundo dados da Associação da Indústria Farmacêutica de Pesquisa (INTERFARMA) de 2013, os principais países emergentes serão responsáveis por 28% das vendas globais com produtos farmacêuticos em 2015, contra 12% em 2005. A participação dos EUA - o maior mercado de medicamentos do mundo - deverá cair de 41%, em 2005, para 31% em 2015, enquanto que a participação da Europa deverá cair de 27%, em 2005, para 19% em 2015 [28].

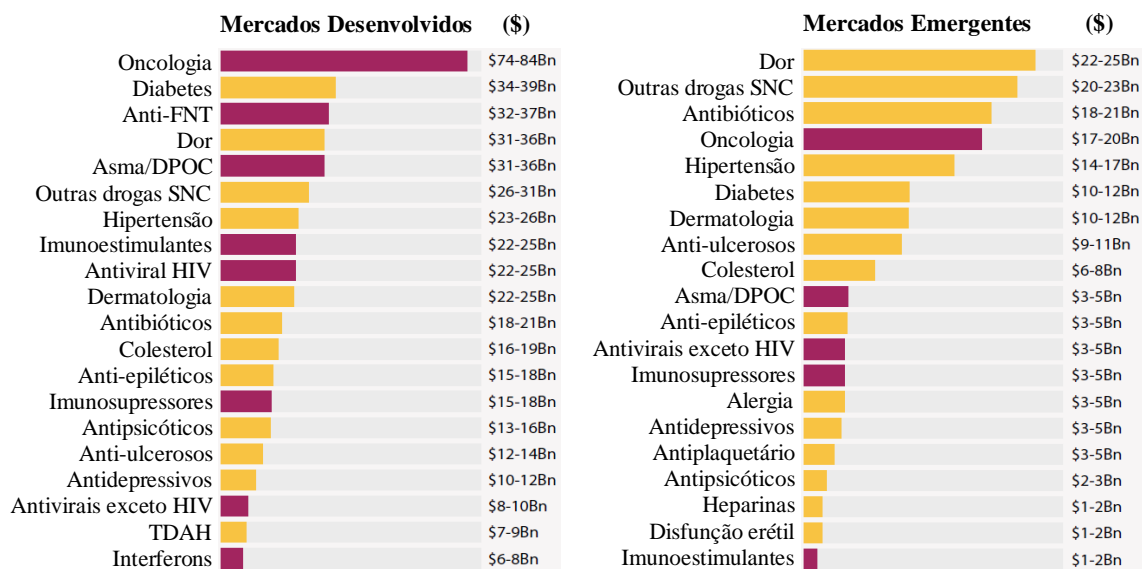


Figura 3.1. Gastos estimados em medicamentos para áreas de doenças específicas (■) e tradicionais (■) em 2017. Vendas em bilhões de dólares considerando taxa de câmbio constante. (Abreviações: FNT - Fator de Necrose Tumoral; DPOC -Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica; SNC - Sistema Nervoso Central; HIV - Vírus da Imunodeficiência Humana; TDAH - Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade; Bn - Bilhões) (adaptado de IMS-HEALTH [27]).

### 3.1.2. Fármacos no Brasil

O Brasil atualmente é considerado o sexto maior mercado de fármacos e medicamentos do mundo e conta com importantes indústrias do setor em seu território [27-29]. A indústria nacional lidera as vendas no mercado interno e reforça os investimentos em pesquisa. Uma análise do cenário global e nacional do setor realizada pela INTERFARMA divulgou que em oito anos, o Brasil passou de 10º (em 2003) para o 6º (em 2011) mercado mundial. A estimativa é que em 2016, o país seja o 4º do mercado, atrás apenas de Estados Unidos, China e Japão [28].

A indústria farmacêutica brasileira é composta por 540 empresas locais e internacionais estabelecidas no país, representando um valor de mercado total de aproximadamente US\$ 25 bilhões em 2012 e uma taxa de crescimento anual de 15% [30]. De acordo com o Sindicato da Indústria de Produtos Farmacêuticos no Estado de São Paulo (SINDUSFARMA), as importações de produtos farmacêuticos do Brasil em 2013

atingiram US\$ 7,42 bilhões, um aumento de 8,5% em relação ao ano anterior, enquanto as exportações atingiram US\$ 1,52 bilhões.

Cerca de 80% das empresas farmacêuticas que atuam no Brasil são nacionais. No entanto, eles são responsáveis por apenas uma minoria de vendas no mercado interno. As empresas estrangeiras e suas subsidiárias brasileiras, principalmente dos Estados Unidos e da Europa, abastecem 70% do mercado. Além disso, os impostos aplicados a medicamentos no Brasil estão entre os mais altos do mundo. O governo brasileiro arrecada mais de US\$ 1 bilhão por ano em impostos do setor farmacêutico [30].

De 2006 a 2010, o mercado global de analgésicos - medicamentos mais vendidos dentre os isentos de prescrição médica - cresceu 27%, segundo dados da consultoria internacional IMS Health [31]. No Brasil, esse segmento movimentou US\$ 902 milhões em 2010, número que contribuiu para o país estar no patamar de liderança entre as nações emergentes. O país tem-se destacado também na venda de medicamentos anticoncepcionais, cujos princípios ativos são considerados desreguladores endócrinos, e psicotrópicos, substâncias que atuam no sistema nervoso central (SNC) e que são usadas no tratamento de distúrbios psíquicos. A grande maioria das substâncias psicotrópicas são compostos orgânicos, que apresentam uma grande diversidade em sua estrutura molecular, tanto em relação às suas cadeias carbônicas, como também em seus grupamentos funcionais, e, por conseguinte, em suas funções orgânicas [32], podendo ser uma grande ameaça ao meio ambiente mesmo em baixas concentrações [33].

O consumo de medicamentos tem aumentado e a previsão para o Brasil e para o mundo é de crescimento. Isso faz com que as indústrias farmacêuticas aumentem a produção e gerem uma água residual ainda mais concentrada; o aumento do consumo leva a um maior excreção de fármacos residuais e, por fim, as estações de tratamento recebem um efluente com maior concentração de fármacos, porém as ETEs não foram projetadas para remover esse tipo de micropoluentes. As consequências recaem sobre o meio ambiente, principalmente os recursos hídricos que recebem essas águas contaminadas, ocasionando prejuízos não apenas ao ambiente, mas ao próprio homem.

### *3.1.3. Resíduos de fármacos em ambientes aquáticos*

Segundo a USEPA [23], as principais fontes dos resíduos de MPCPs estão associadas às atividades humanas, drogas ilícitas, drogas veterinárias, resíduos da indústria

farmacêutica e resíduos hospitalares. A ação humana pode contribuir com o lançamento de MPCPs ao meio ambiente quando i) os medicamentos ingeridos são excretados pelo corpo e entram nas linhas de esgoto, ii) os medicamentos aplicados na pele, como protetor solar e cremes estéticos, são lançados pelo ralo do chuveiro, iii) os medicamentos não utilizados ou vencidos são colocados no lixo, iv) há uso pessoal e fabricação de drogas ilícitas e v) há uso veterinário, especialmente para antibióticos e esteróides.

Diversos trabalhos da literatura estudam a presença desses poluentes nos recursos hídricos. KLAVARIOTI *et al.* [34] classificaram, de acordo com a classe terapêutica, os grupos de produtos farmacêuticos mais comumente encontrados em águas residuais e suas concentrações, conforme Tabela 3.2. Os anti-inflamatórios não-esteroidais diclofenaco e ibuprofeno chegam a apresentar as maiores concentrações quando comparados as demais classes terapêuticas.

DEBLONDE *et al.* [7] coletaram dados sobre as concentrações de poluentes emergentes em águas residuais, em afluente e efluente de estações de tratamento de esgoto (ETEs), para determinar a eficiência do tratamento. Para isso, os autores se basearam em 44 publicações e procuraram dados sobre ftalatos, bisfenol A e produtos farmacêuticos (incluindo medicamentos para a saúde humana e desinfetantes). As concentrações foram analisadas e, a partir dos dados disponíveis, os pesquisadores selecionaram 50 moléculas farmacêuticas, seis ftalatos e o bisfenol A, conforme observado na Tabela 3.3. As concentrações medidas no afluente variaram de 0,007-56,63 µg/L e as eficiências de remoção variaram de 0% (para os meio de contraste) a 97% (psicoestimulantes). A cafeína foi a molécula cuja concentração no afluente era mais elevada entre as moléculas estudadas (56,63 µg/L), com eficiência de remoção de cerca de 97%, levando a uma concentração no efluente que não excedeu 1,77 µg/L. As concentrações de ofloxacina foram as mais baixas e variaram entre 0,007 e 2,275 µg/L no afluente da estação de tratamento e de 0,007 e 0,816 µg/L no efluente. Entre os ftalatos, o di(2-etilhexil)ftalato é o mais amplamente utilizado e foi quantificado pelos autores com eficiência de remoção maior que 90% para a maior parte dos compostos estudados. A eficiência de remoção de antibióticos foi de cerca de 50%, sendo a trimetoprima e o sulfametoxazol os antibióticos com menores eficiências de remoção (1,4% e 17,5%, respectivamente). Analgésicos, anti-inflamatórios e beta-bloqueadores mostraram ser os mais resistentes ao tratamento (30-40% de remoção).

Tabela 3.2. Fármacos mais frequentemente detectados em águas residuais e suas concentrações (adaptado de KLAVARIOTI *et al.* [34])

<b>Uso terapêutico</b>	<b>Tipo e nome do fármaco</b>	
Antibióticos	Sulfonamidas: sulfametoxazol (0,02-0,58 µg/L)	
	Fluoroquinolonas: ofloxacina (6-52 ng/L), ciprofloxacina (6-60 ng/L)	
	Bacteriostático: Trimetoprima (0,11-0,37 µg/L)	
	Grupo penicilina: penicilina G (< 0,025 µg/L)	
Analgésicos/ antipiréticos	Analgésico/ antipirético	Acetaminofeno (10-23,33 µg/L)
	Anti-inflamatórios não esteroidais	Diclofenaco (0,01-510 µg/L), naproxeno (0,5-7,84 µg/L), ibuprofeno (0,49-990 µg/L), cetoprofeno (0,13-3 µg/L)
Medicamentos para SNC (sistema nervoso central)	Anticonvulsivante	Carbamazepina (0,1-1,68 µg/L)
	Estimulante do SNC	Cafeína (3,2-11,44 µg/L)
Medicamentos cardiovasculares	Beta bloqueadores	Propranolol (0,05 µg/L), atenolol (10-730 ng/L), metoprolol (10-390 ng/L)
	Antilipêmicos	Ácido clofibrato (0,47-170 µg/L), gemfibrosila (0,3-3 µg/L), bezafibrato (0,1-7,60 µg/L)
Tratamentos endocrinológicos	Hormônios esteroidais	17 $\alpha$ -etinilestradiol (1 ng/L), estrona, 17 $\beta$ -estradiol, estriol (usualmente < 10 ng/L)
Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis auxiliares	Meios de contraste de raio-X iodado	Iopromida (0,026-75 µg/L), iomeprol (1,6 µg/L)

Tabela 3.3. Concentração de poluentes emergentes ( $\mu\text{g/L}$ ) em afluente e efluente de ETEs (adaptado de DEBLONDE *et al.* [7])

Classe terapêutica	Fármaco	Afluente				Efluente				Eficiência de remoção (%)
		Média	Mín	Máx	n	Média	Mín	Máx	N	
Antibióticos	Ciprofloxacina	0,62	0,09	5,524	13	0,234	0,007	2,378	13	62,3
	Claritromicina	0,344			2	0,15			2	56,4
	Doxiciclina	0,65	0,067	2,48	10	0,42	0,038	1,09	9	35,4
	Eritromicina	0,58	0,346	0,83	3	0,297	0,109	0,62	4	48,8
	Eritromicina-H <sub>2</sub> O	2,025			2	0,59			2	70,9
	Metronidazol	0,09			1	0,055			1	38,9
	Norfloxacina	0,115	0,066	0,25	12	0,0526	0,007	0,33	10	54,3
	Ofloxacina	0,482	0,007	2,275	6	0,171	0,007	0,816	6	64,5
	Roxitromicina	0,78	0,0272	1,5	3	0,472	0,008	0,87	3	39,5
	Sulfametoxazol	0,32	0,02	0,674	10	0,264	0,07	0,62	11	17,5
	Sulfapiridina	0,492			1	0,081			1	83,5
	Tetraciclina	48,0			1	2,375			2	95,1
Trimetoprima	0,43	0,0535	1,3	15	0,424	0,04	1,34	17	1,4	
Anti convulsivante	Carbamazepina	0,732	0,0819	1,68	6	0,774	0,042	2,1	13	-5,7
Analgésicos e anti-inflamatórios	4-aminoantipirina	1,517			1	0,676			1	55,4
	Antipirina	0,04			1	0,027			1	32,5
	Cetoprofeno	0,483	0,146	0,94	5	0,333	0,125	0,63	9	31,1
	Codeína	2,8605			2	1,93			2	32,5
	Diclofenaco	1,039	0,16	3,1	6	0,679	0,04	2,448	11	34,6
	Ibuprofeno	13,482	0,0143	22,7	10	3,48	0,03	12,6	17	74,2
	Indometacina	0,136			2	0,166	0,037	0,27	3	-22,1
	Ketorolaco	0,407			1	0,228			1	44
	Naproxeno	5,077	0,206	23,21	7	0,934	0,017	2,62	13	81,6
Reguladores lipídicos	Ácido clofibrato	0,215	0,026	0,5	3	0,131	0,012	0,36	5	39,1
	Ácido fenofibrato	0,079			1	0,196	0,078	0,38	3	-148,1
	Bezafibrato	1,948	0,05	4,9	4	0,763	0,035	2,2	5	60,8
	Gemfibrozil	1,562	0,453	3,525	3	0,757	0,0112	2,86	6	51,5
Beta bloqueadores	Acebutolol	0,335			1	0,14			1	58,2
	Atenolol	1,08	0,03	1,197	4	0,468	0,16	1,025	4	56,7
	Celiprolol	0,44			1	0,28			1	36,4
	Metoprolol	1,535	0,02	4,9	4	0,679	0,019	1,7	5	55,8
	Propranolol	0,198	0,036	0,51	3	0,102	0,03	0,18	5	48,5
	Sotalol	1,667			2	0,79			2	52,6
Diuréticos	Furosemida	0,413			1	0,166			1	59,8
	Hidroclorotiazida	2,514			1	1,176			1	53,2
Meios de contraste	Ácido Amidotrizóico	2,5			1	2,494			1	0,2
	Ácido Iotalâmico	1,8			1	1,82			1	-1,1
	Diatrizoato	3,3			1	3,3			1	0,0
	Iohexol	6,7			2	2,706			2	59,6
	Iomeprol	6,05			2	1,606			2	73,5



	Iopamidol	2,3			1	1,9			1	17,4
	Iopromida	9,205			2	2,014	0,411	3	3	78,1
Cosméticos	Galaxolide	4,281	0,79	10,022	3	1,019	0,751	1,225	3	76,2
	Tonalide	0,878			2	0,21			2	76,1
Psicoestimulantes	Cafeína	56,634	3,69	118	4	1,771	0,174	12	10	96,9
	Paraxantina	26,722			1	0,836			1	96,9
Desinfetante	Triclosan	0,852	0,3	1,93	8	0,198	0,012	0,219	6	76,8
Antidepressivos	Fluoxetina	5,85			1	0,112			2	98,1
Plastificantes (ftalatos)	Benzil butil ftalato	9,17	0,01	37,87	5	0,7	0,00036	3,13	5	92,4
	Bisfenol A	2,07	0,088	11,8	14	0,6	0,006	4,09	15	71,0
	Di (2-etil hexil) ftalato	39,68	0,13	122	7	3,87	0,0016	14,2	8	90,2
	Di isobutil ftalato	5,98	0,04	20,48	4	5,24			2	12,4
	Dibutil ftalato	12,44	0,15	46,8	6	0,52	0,00054	2,38	5	95,8
	Dietil ftalato	19,64	0,19	50,7	5	0,68	0,0002	2,58	5	96,5
	Dimetil ftalato	1,51	0,26	3,32	4	0,038	0,000062	0,115	3	97,5

n: número de concentrações registradas para afluente ou efluente

Recentes pesquisas vêm sendo direcionadas para a aplicação de processos não biológicos para destruição de resíduos de fármacos em água, principalmente os processos oxidativos avançados. Diferentes grupos de fármacos têm sido tratados com esta tecnologia e os resultados mostram que os POAs são adequados para o tratamento de antibióticos, anti-inflamatórios, anticonvulsivos, anti-hipertensivos, analgésicos e diversas outras classes terapêuticas, para os quais os tratamentos convencionais não são tão efetivos [35].

## 3.2. Processos Oxidativos Avançados

### 3.2.1. Fundamentos

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos que se baseiam na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um agente extremamente oxidante, capaz de oxidar uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos, com constante de velocidade de segunda-ordem para a maioria dos compostos orgânicos da ordem de  $10^8$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [36, 37]. Existem vários tipos de POAs e, apesar da diferença existente entre os processos, a maioria possui baixa seletividade, degradando uma grande variedade de moléculas orgânicas, sendo essa uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes [38]. Outra vantagem dessa tecnologia é a eficiência de degradação das moléculas orgânicas, que são destruídas ao invés de serem transferidas de fase. O radical hidroxila apresenta um alto potencial de redução ( $E_0 = 2,8 \text{ eV}$ ) quando

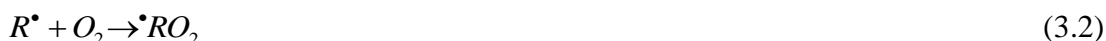
comparado à maioria dos oxidantes comuns (Tabela 3.4) e reage com diversas classes de compostos, podendo mineralizá-los a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácidos inorgânicos [39].

Tabela 3.4. Potencial de redução para oxidantes em água [40]

Oxidante	Potencial de redução (eV)
Radical hidroxila ( <sup>•</sup> OH)	2,80
Oxigênio atômico (O)	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Íon permanganato (MnO <sup>4-</sup> )	1,67
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	1,23

A versatilidade dos POAs também é reforçada pelo fato de que oferecem diferentes maneiras para a produção de radicais <sup>•</sup>OH, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos de tratamento. A aplicação adequada dos POAs para tratamento de águas e efluentes deve considerar que eles fazem uso de reagentes caros como o ozônio e, portanto, sua aplicação não deve substituir, sempre que possível, os tratamentos mais econômicos, como a degradação biológica [38].

Segundo LEGRINI *et al.* [41], o radical hidroxila oxida compostos orgânicos principalmente por abstração de hidrogênio. A abstração do átomo de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos e promove a formação de radicais orgânicos (<sup>•</sup>R) conforme a Equação 3.1. Estes radicais orgânicos gerados, por adição de oxigênio molecular, produzem radicais peroxila (<sup>•</sup>RO<sub>2</sub>) conforme Equação 3.2.



Um outro mecanismo de ação é a adição eletrofílica, onde radicais <sup>•</sup>OH são adicionados à ligações π (PhX) formando radicais orgânicos (HOPhX<sup>•</sup>). Esse mecanismo ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, conforme Equação 3.3.



A transferência de elétrons para radicais hidroxila constitui outra forma de degradação oxidativa e ocorre geralmente com hidrocarbonetos halogenados (RX), conforme Equação 3.4.



Estes intermediários radicalares iniciam reações em cadeia de degradação oxidativa, conduzindo finalmente a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos. Reações radicalares, como a recombinação de radicais hidroxila regenerando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, também podem ocorrer, porém essas são indesejáveis por diminuírem a eficiência do processo de degradação.

A Tabela 3.5 apresenta uma lista com os diferentes tipos de POAs que vem sendo estudados recentemente. Alguns processos utilizam catalisadores sólidos e são chamados sistemas heterogêneos, pois apresentam mais de uma fase no meio reacional, enquanto os demais são chamados sistemas homogêneos.

Tabela 3.5. Sistemas típicos de POA (adaptado de HUANG *et al.* [42])

	VUV - Vácuo Ultravioleta
	Foto-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> )/UV)
	Ozonização fotolítica (O <sub>3</sub> /UV)
<i>Com irradiação</i>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Feixe de elétrons
<b>Sistemas homogêneos</b>	Ultra-som (US)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US, UV/US
	Tipo-Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> )
	Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> )
<i>Sem irradiação</i>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
<i>Com irradiação</i>	Fotocatálise (TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV)
<b>Sistemas heterogêneos</b>	Foto-eleto-Fenton
<i>Sem irradiação</i>	Eleto-Fenton

3.2.2. *Visão global dos POAs para remoção de fármacos*

O principal objetivo da purificação de águas residuais por meio dos POAs é a redução dos contaminantes químicos, de tal forma que a água residual tratada possa ser reintroduzida nos corpos receptores ou, pelo menos, em um tratamento de esgoto convencional. Segundo RIZZO [43], os POAs podem ser usados no tratamento de efluentes para i) melhorar a qualidade dos efluentes das estações de tratamento de águas residuárias através da remoção de xenobióticos, visando reduzir a toxicidade final e viabilizar o reúso do efluente tratado, ii) desinfetar efluentes das ETEs tratados biologicamente, sendo usados como alternativa aos desinfetantes químicos convencionais (tais como dióxido de cloro, cloro e ozônio) que resultam na formação de subprodutos de desinfecção tóxicos, iii) aumentar a biodegradabilidade de efluentes industriais antes de um processo biológico convencional e iv) remover ou converter em suas formas não-tóxicas os metais que podem ser encontrados em efluentes industriais.

Os POAs têm sido investigados na remoção de uma grande variedade de xenobióticos (particularmente os produtos farmacêuticos, corantes e pesticidas) a partir de suspensões aquosas, a fim de caracterizar a cinética de degradação de contaminantes alvo, intermediários de oxidação e toxicidade final [43]. Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos utilizando diferentes processos oxidativos para remoção de uma variedade de fármacos. POAs como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [44, 45], O<sub>3</sub>/UV [46, 47], O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV [48], TiO<sub>2</sub>/UV [22, 49-51], Fe<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub>/UV-Vis [52], fotólise direta da água com vácuo ultravioleta (VUV) [20, 53], processo Fenton [46, 54-56] e foto-Fenton [5, 15, 16, 35, 56-60] são muito utilizados para remoção de fármacos.

KLAVARIOTI *et al.* [34] traçaram um perfil dos processos mais utilizados na remoção de fármacos considerando mais de 100 trabalhos publicados na literatura entre 1998 e 2008 que avaliaram os tratamentos oxidativos avançados para remoção de poluentes emergentes (Figura 3.2). Segundo os autores, com relação à eficiência do tratamento, os POAs geralmente são capazes de destruir completamente o fármaco específico em questão, mas isso não é necessariamente acompanhado por mineralização total. Entretanto, o objetivo de se utilizar um POA nas matrizes mais estudadas (água pura, águas de rios, efluentes de ETEs) é a remoção/eliminação da atividade biológica do fármaco, o que muitas vezes é avaliado e alcançado nos trabalhos da literatura. Quanto ao tipo de POA empregado, os autores comentam que a fotocatalise heterogênea com

semicondutores, ozonização e reações de Fenton são reações mais estudadas em comparação com outros processos oxidativos avançados, como a oxidação por via úmida, eletrólise e sonólise. Em relação à matriz aquosa, relatam que a maioria dos estudos lidam com soluções aquosas modelo e águas superficiais (rios ou lagos), enquanto efluentes reais de ETEs e efluentes de unidades industriais farmacêuticas são menos estudados, provavelmente devido a sua alta complexidade e dificuldade de quantificação. Os autores descrevem ainda que alguns fármacos como diclofenaco, carbamazepina, sulfametoxazol, ácido clofibrico e 17 $\beta$ -estradiol são mais comumente testados, provavelmente devido à grande ocorrência em ambientes aquosos e maior facilidade de identificação/quantificação dessas substâncias.

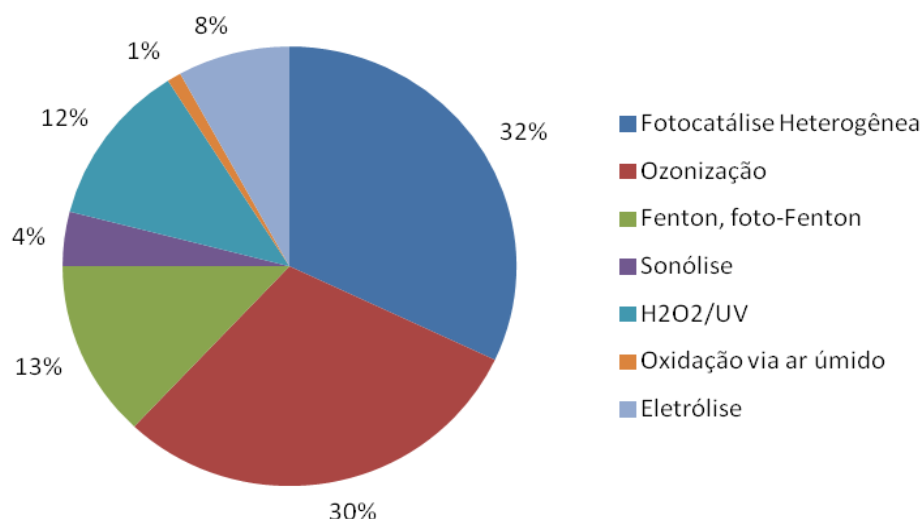


Figura 3.2. Distribuição dos POAs testados para degradação de fármacos (adaptado de KLAVARIOTI *et al.* [34])

Os POAs incluem diversas vantagens, dentre elas a mineralização das substâncias presentes no efluente e não apenas transferência de fase; podem levar à mineralização completa dos poluentes, se necessário, ou formas biodegradáveis; possibilitam tratamento *in-situ*; são muito usados para compostos refratários a outros tratamentos; possibilidade de combinação com carvão ativado, processos biológicos e outros, diminuindo o custo total do tratamento; geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final; são eficientes para uma grande faixa de contaminantes e concentrações; tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada e podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente [6, 38, 42, 61, 62].

Dentre os processos oxidativos avançados, o processo Fenton é uma alternativa interessante, uma vez que utiliza reagentes fáceis de manusear. As reações inorgânicas envolvendo o processo Fenton são bem estabelecidas e o processo tem sido usado para o tratamento de uma variedade de efluentes [56]. A combinação do peróxido de hidrogênio e radiação UV com íons  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  no processo foto-Fenton produz mais radicais hidroxila comparados ao processo Fenton convencional ou fotólise e aumenta a eficiência de degradação dos poluentes orgânicos.

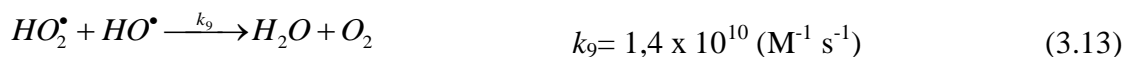
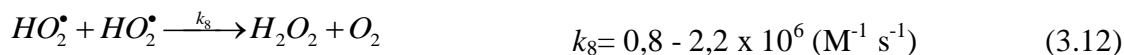
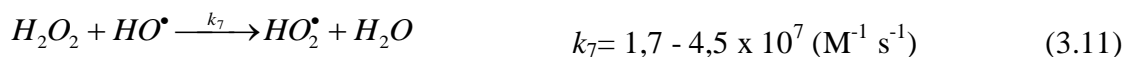
### 3.3. Processo Fenton

O processo Fenton tradicional envolve a reação do íon  $Fe^{2+}$  com peróxido de hidrogênio, na qual a decomposição do  $H_2O_2$  catalisada pelo íon metálico gera o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) como mostrado na Equação 3.5. Essa reação catalítica é propagada pela redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  como a Eq. 3.6, com a geração de mais radicais como as Eqs. 3.7-3.9 [38, 63]. A geração de íons férricos pode ser reduzida quando há excesso de  $H_2O_2$  para formar novamente o íon ferroso e mais radicais (Eq. 3.6). Esse processo é chamado tipo-Fenton e é mais lento do que o processo Fenton, e permite a regeneração de  $Fe^{2+}$  em um mecanismo cíclico efetivo. Na Eq. 3.6, radicais hidroperoxilas ( $HO_2\cdot$ ) são produzidos e estes podem atacar contaminantes orgânicos, porém são menos oxidantes que os radicais hidroxila. Deve-se notar que o ferro adicionado em pequenas quantidades atua como um catalisador enquanto o  $H_2O_2$  é continuamente consumido para a produção de radicais hidroxila.



As Eqs. 3.5 - 3.9 representam os passos limitantes da velocidade de reação desde que o peróxido de hidrogênio é consumido e o íon ferroso é regenerado ao íon férrico por

essas reações. As Eqs. 3.10 - 3.13 mostram que durante o processo Fenton também podem ocorrer reações tipo radical-radical ou peróxido de hidrogênio-radical.



As Eqs. 3.5 - 3.13 mostram que o processo Fenton segue um mecanismo complexo e que a produção do radical hidroxila desejado ocorre por meio de uma reação em cadeia. Entretanto os radicais hidroxila podem ser sequestrados por íons ferrosos (Eq. 3.7),  $H_2O_2$  (Eq. 3.11), radicais hidroperoxilas (Eq. 3.13) e/ou mesmo se auto-sequestrar (Eq. 3.10). O  $H_2O_2$  pode atuar tanto como um gerador (Eq. 3.5) quanto como um capturador (Eq. 3.11) de radicais  $\bullet OH$ . Os radicais hidroxila podem atacar moléculas e radicais orgânicos presentes no efluente por diversos mecanismos de degradação (Eqs. 3.14 - 3.18) [63, 64].



O sistema Fenton é atraente para o tratamento de efluentes pois o ferro é um elemento abundante e não tóxico, e o peróxido de hidrogênio é de fácil manipulação e ambientalmente seguro [38]. Ambos os reagentes são de fácil aquisição, nenhuma forma de energia está envolvida na catálise e não existe limitação na transferência de massa, pois a reação catalítica é do tipo homogênea. Além disso, o processo usa um equipamento convencional e opera em temperaturas e pressões ambiente. A geração de radicais hidroxila pelas reações de Fenton tem sido utilizada em uma variedade de

processos: processo de Fenton homogêneo envolvendo sais de  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvidos em meio ácido [65], reação tipo-Fenton [66, 67], foto-redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  pelo uso de radiação ultravioleta (processo foto-Fenton) [18, 57], eletro-oxidação e foto-eletro-oxidação [68] e nanocatálise [69]. O processo, entretanto, apresenta algumas desvantagens devido principalmente à formação de diferentes complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ , como alterações do pH da solução.

Em geral, o processo Fenton não conduz à mineralização completa de alguns compostos, e por isso a radiação UV pode ser utilizada para melhor promover a degradação do substrato.

### **3.4. Processos Fenton foto-assistidos**

#### *3.4.1. Radiação ultravioleta (UV)*

A fotólise é o processo pelo qual as ligações químicas dos contaminantes são quebradas sob a influência da luz ultravioleta. Nos processos de degradação fotoquímica, radiação com comprimentos de onda entre 100-400 nm, correspondentes ao espectro da região ultravioleta (UV), é mais comumente utilizada [70]. O espectro da radiação UV pode ser subdividido em UV-A, UV-B, UV-C e Vácuo UV (ou VUV) de acordo com o comprimento de onda de emissão (Figura 3.3). A radiação emitida por lâmpadas UV-A, também conhecida como radiação de ondas longas, tem seu pico de emissão em 365 nm e varia entre 315 e 400 nm. A radiação emitida por lâmpadas UV-C, também conhecida como radiação de ondas curtas ou germicida, tem comprimentos de onda entre 100 e 280 nm, com pico de emissão em 254 nm, e é muito usada pra desinfecção de águas e efluentes. A faixa de emissão UV-B corresponde ao comprimento de onda de 280 a 315 nm e a radiação VUV varia de 10 a 200 nm. A radiação solar ultravioleta que atinge a superfície da terra contém raios UV-A e UV-B da luz [70, 71]. A região UV-Visível (UV-Vis) de energia do espectro eletromagnético se refere a uma faixa de comprimento de ondas de 200 a 800 nm.

Em geral, a radiação aumenta consideravelmente a velocidade de reação dos POAs, em comparação com a mesma tecnologia na ausência de iluminação. Como fonte de luz, lâmpadas de mercúrio de alta pressão ou arco de xenon, com boa emissão na gama de radiação de ondas longas, podem ser utilizadas [72]. Algumas aplicações requerem



radiação UV de onda curta e as lâmpadas germicidas são usadas. Como a radiação ultravioleta é um componente natural da radiação solar, o sol fornece a um baixo custo e de forma ambientalmente amigável uma fonte renovável de fótons ultravioleta em processos fotoquímicos. Assim, o uso de reatores fotoquímicos solares é uma opção extremamente interessante e de baixo custo para o tratamento de efluentes em muitas das regiões tropicais e sub-tropicais do Planeta.

A eficiência de degradação fotolítica depende de vários fatores, tais como o espectro de absorção do fármaco, o rendimento quântico de fotólise, a concentração de peróxido de hidrogênio utilizada e a matriz aquosa [34]. Algumas das limitações dos processos com radiação UV incluem: i) a solução aquosa a ser tratada deve proporcionar uma boa transmissão da luz UV (causas de interferência de turbidez); ii) a solução aquosa deve estar relativamente livre de íons de metais pesados (< 10 mg/L) e de óleo de lubrificação ou insolúvel para minimizar o potencial de incrustação nos tubos de quartzo; iii) os custos podem ser maiores do que as tecnologias concorrentes devido às exigências de energia e iv) o pré-tratamento da solução aquosa pode ser necessário para minimizar a limpeza e manutenção do reator UV.

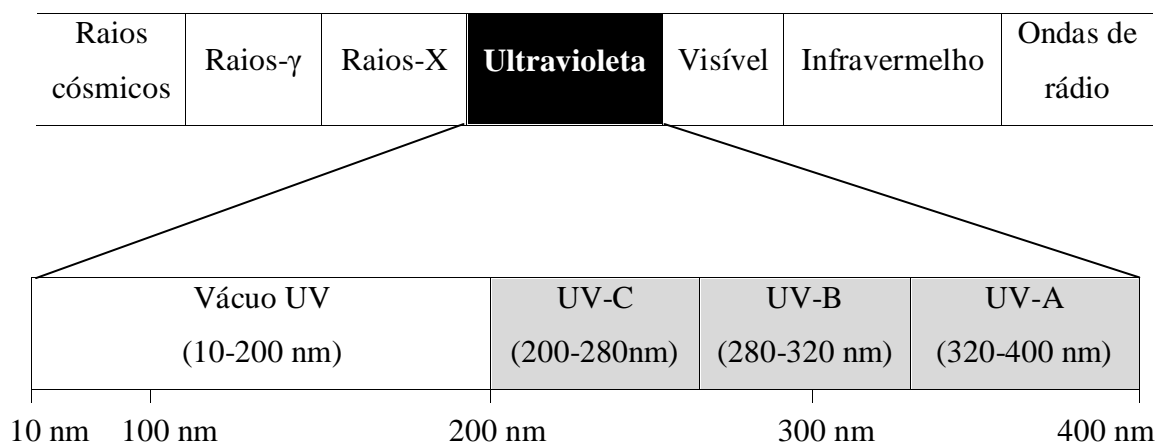


Figura 3.3. Espectro eletromagnético com escala expandida da radiação UV (adaptado de MALATO *et al.* [70]).

### 3.4.2. Processo foto-Fenton convencional

A eficiência de degradação dos poluentes orgânicos com processo Fenton é fortemente acelerada pela radiação de luz UV-Visível (UV-Vis) [38, 73]. Esta alternativa é uma

extensão ao processo de Fenton, que aproveita a radiação UV-Vis com comprimento de onda maiores que 300 nm. O processo Fenton acumula íons  $Fe^{3+}$  no sistema e a reação não prossegue, uma vez que todos os íons  $Fe^{2+}$  são consumidos. Nestas condições, a fotólise de complexos de  $Fe^{3+}$  permite a regeneração de  $Fe^{2+}$  conforme a Eq. 3.19 e a ocorrência do processo Fenton devido à presença de  $H_2O_2$  (Eq. 3.5), dando continuidade ao ciclo.



O processo foto-Fenton apresenta melhores eficiências em pH 3,0, quando os complexos hidroxí- $Fe^{3+}$  são mais solúveis e a espécie  $Fe(OH)^{2+}$  mais fotoativa é predominante [74].

Além de contribuir com o ciclo catalítico do ferro, a fotólise direta de  $H_2O_2$  (Eq. 3.20) produz radicais hidroxila, que podem ser utilizados para a degradação de compostos orgânicos. No entanto, na presença de complexos de ferro, que absorvem fortemente a radiação, esta reação contribuirá em menor extensão para a foto-degradação dos contaminantes orgânicos [19]:



Para reduzir os custos do processo e viabilizar aplicações industriais, uma boa alternativa é o uso de radiação solar ao invés da radiação UV artificial [35, 75, 76]. Apesar do sistema foto-Fenton com radiação UV artificial apresentar eficiência levemente maior em relação às taxas de mineralização, o baixo custo do sistema solar o torna bastante atraente. Em países tropicais como o Brasil, onde esta fonte de energia é abundante, o aproveitamento de energia solar para tratamento de efluentes pode reduzir consideravelmente os custos do processo.

Apesar da grande quantidade de trabalhos na literatura, o processo foto-Fenton possui algumas limitações: i) a necessidade de grandes quantidades de reagentes e um grande número de lâmpadas/área para coletores parabólicos compostos (CPCs), uma vez que a maioria das ETEs operam em altas vazões; ii) a necessidade de acidificação para evitar a precipitação de ferro (pH ótimo para o processo é de 2,8) e de neutralização final; iii) o excesso de ferro deve ser removido, a fim de cumprir com os limites de descarte (Brasil: 15 mg/L; Portugal: 2,0 mg/L (em corpos d'água) ou 5 mg/L (para irrigação)); iv) a formação de complexos fortes e estáveis entre os íons férricos e os PEs, limitando

a fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$ , diminuindo a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a eficiência global do processo de foto-Fenton [32]; v) a formação de complexos férricos com cloreto e sulfatos, como  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{FeCl}^{2+}$  e  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeSO}_4^+$  e  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2-}$ , que são muito menos fotoativos que  $\text{FeOH}^{2+}$ , e também a formação de espécies menos oxidantes  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^\cdot$ ,  $\text{SO}_4^\cdot$  quando comparados com radicais  $^\cdot\text{OH}$ . As aplicações industriais com o processo foto-Fenton ainda são pequenas principalmente pelo fato do processo requerer etapas de acidificação e neutralização, consumos elevados de energia, podendo gerar lodo e ampliar problemas de eliminação e descarte.

### *3.4.3. Processo foto-Fenton mediado por complexos ferrioxalatos*

Os processos Fenton e foto-Fenton têm se mostrado boas alternativas para a remoção de micro-contaminantes em sistemas aquosos [5, 34, 57]. No entanto, estes tratamentos geralmente envolvem altos custos operacionais e por isso os POAs devem ser otimizados para minimizar os custos associados, especialmente quando utilizados para o tratamento terciário.

Uma das principais fontes de custo vem do consumo de reagentes, principalmente o peróxido de hidrogênio e produtos químicos para ajuste de pH [56]. Portanto, existe um forte interesse em trabalhar com pH neutro para evitar correções de pH, especialmente em sistemas de grande escala. Nesse caso, o processo foto-Fenton operado com baixas concentrações de ferro e de peróxido de hidrogênio aumentaria a competitividade do processo [18].

A maior parte dos estudos de foto-Fenton são realizados sob condições ácidas ( $2,5 < \text{pH} < 3,5$ ), uma vez que a precipitação de hidróxido férrico é evitado e a espécie de ferro predominante em solução é  $\text{FeOH}^{2+}$ , complexo férrico mais fotoativo de íons em água [56]. Estes complexos podem ser submetidos à fotorredução via transferência de carga ligante-metal para gerar  $\text{Fe}^{2+}$  e  $^\cdot\text{OH}$  (Eq. 3.19). O uso de ferricarboxilatos, como o ferrioxalato, em que o oxalato forma um complexo estável com os íons férricos, tem sido relatado para aumentar consideravelmente a atividade fotocatalítica dos sistemas de Fenton (sistema foto-ferrioxalato) [19, 77, 78]. Um aprimoramento do processo foto-Fenton pode ser conseguido pelo uso de complexos ferrioxalato [19], o qual i) têm rendimentos quânticos muito mais elevados do que os complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -água; ii) podem usar uma fração superior do espectro da radiação solar, até 580 nm; iii) são

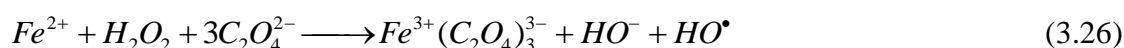
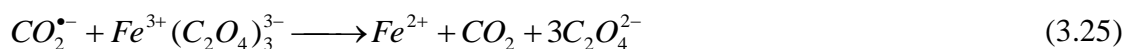
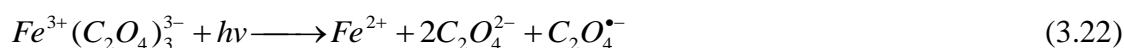
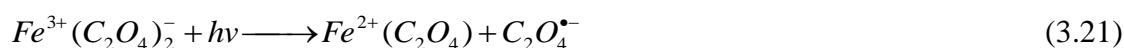
fotodescarboxilados sob radiação visível; iv) proporcionam uma via mais rápida para regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$ , acelerando assim o processo; v) são complexos mais estáveis do que os complexos ferro-PEs e complexos ferro-cloretos e vi) são mais solúveis do que os complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ -água, permitindo trabalhar em pH mais próximo de neutro, aumentando a aplicabilidade deste processo em escala industrial, uma vez que os custos e inconvenientes de acidificação e neutralização subsequente são eliminados.

Os complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalato mais estáveis resultam da ligação de três íons oxalato com um íon férrico [56, 79], o que corresponde estequiometricamente a uma razão molar ferro/oxalato de 1:3. Para razões molares menores, a quantidade de oxalato é insuficiente para formar o complexo, diminuindo o rendimento quântico para a produção de íons ferrosos. Por outro lado, um excesso de oxalato pode não complexar totalmente com os íons férricos em solução, e oxalato pode agir como uma fonte de matéria orgânica adicional, competindo por radicais hidroxila com o poluente alvo e diminuindo a eficiência da reação.

Diversos autores tem reportado a reação química/fotoquímica dos complexos férricos e ferrosos na presença do ácido oxálico [19, 78, 80, 81]. A especiação do ácido oxálico em solução aquosa inclui duas reações de ionização ( $\text{p}K_{a1} = 1,25$ ;  $\text{p}K_{a2} = 4,27$ ) com as espécies  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  coexistindo em equilíbrio. Para valores de pH menores que 2,0, a concentração da espécie  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  é negligenciável e para valores de pH maiores que 4,27,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  é a espécie predominante. Para valores de pH entre 1,25 e 4,27,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  é a espécie predominante e em pH maior que 6,0, a concentração dessa espécie se torna negligenciável [82].

O íon oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) tem dois átomos de oxigênio com pares de elétrons não compartilhados e na presença dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), os íons oxalato podem gerar anéis de cinco membros e formar íons complexos diferentes. LEE [81] afirmou que  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  é o complexo ferro oxalato mais estável e todos os complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalato são mais estáveis que os complexos  $\text{Fe}^{2+}$ -oxalato. Por outro lado, em pH baixo ( $0 < \text{pH} < 2,0$ ), outras espécies em equilíbrio envolvendo íons férricos e bi-oxalato,  $[\text{Fe}^{3+}\text{HC}_2\text{O}_4]^{2+}$ , devem ser levadas em consideração de acordo com PANIAS *et al.* [80].

A maioria das espécies  $C_2O_4^{\bullet-}$  resultantes da absorção de luz por complexos ferrioxalatos (Eqs. 3.21 - 3.22), se decompõe em ânion radical dióxido de carbono ( $CO_2^{\bullet-}$ ) e dióxido de carbono (Eq. 3.23), como resultado da rápida descarboxilação.  $CO_2^{\bullet-}$  pode reagir com o oxigênio dissolvido (Eq. 3.24) e com íons ferrioxalato (Eq. 3.25), dependendo da competitividade das reações. A fotodescarboxilação dos ferrioxalatos fornecem um caminho mais rápido para a regeneração de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , e posterior reação com  $H_2O_2$  e geração de mais radicais hidroxila (Eq. 3.26).  $H_2O_2$  pode reagir com  $HO^{\bullet}$  e gerar o radical superóxido ( $HO_2^{\bullet}$ ) (Eqs. 3.11 - 3.12). Assim, a fotólise do ferrioxalato na presença de  $H_2O_2$  fornece uma fonte contínua de radical  $HO^{\bullet}$  pela reação de Fenton [19, 78, 80, 83-85].



Reações fotoquímicas e de foto-Fenton utilizando agentes complexantes de ferro têm recebido muita atenção por permitir trabalhar em pH neutro. Além do ácido oxálico [15, 86], a remoção de fármacos pelo processo foto-Fenton mediado por outros agentes complexantes, tais como ácido cítrico [86, 87] e ácido etilenodiamino-dissuccínico (EDDS) [18, 88, 89], tem sido investigada com contaminantes-modelo em altas concentrações iniciais (mg/L) e micropoluentes encontrados em efluentes municipais em baixas concentrações iniciais (ng/L e µg/L). Diferentes pesquisadores têm estudado os complexos de citrato de ferro (III), mas, apesar das descobertas anteriores de que complexos polinucleares podem ser formados [90-92], os resultados de investigações recentes têm sido expressos em termos de formação do complexo mononuclear [54, 93, 94]. SERAGHNI *et al.* [11] descreveram que a estequiometria de 1:1 para o ligante

$\text{Fe}^{3+}$ -citrato é reconhecida para a formação de complexos mononucleares. Com relação ao ligante EDDS, HUANG *et al.* [89] relataram que o EDDS atua como um ligante hexadentado e forma um complexo estável na proporção 1:1 com o  $\text{Fe}^{3+}$ . Os autores mencionaram que a eficiência da oxidação do plastificante bisfenol-A em uma reação de Fenton mediada por EDDS foi muito melhor em meio neutro ou básico do que em meio ácido e descreveram a redução de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS para  $\text{Fe}^{2+}$ -EDDS como um passo crucial que rege a formação do radical hidroxila, uma vez que o EDDS tem a capacidade de manter o ferro em solução e atua como agente promotor de radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), aumentando a geração de  $\text{Fe}^{2+}$  e, portanto, a produção de radical  $\cdot\text{OH}$ .

O processo foto-Fenton mediado por ferricarboxilatos é uma excelente alternativa para o tratamento de concentrados de membrana de efluentes de ETEs [58, 95-97], cujo tratamento e disposição atualmente requer altos investimentos. Os sistemas de membrana são conhecidos por ser muito eficientes na retenção de micro-contaminantes devido as suas propriedades físico-químicas, mas um fluxo de concentrado também é gerado. Geralmente este fluxo é diretamente descartado no mar ou levado para ETEs sem qualquer tratamento adicional, mas a gestão e o tratamento do concentrado de membranas são componentes essenciais para reduzir o impacto ambiental de águas residuais de plantas de recuperação [98, 99]. Uma boa estratégia para o tratamento seria a combinação de nanofiltração com processo fotocatalítico, onde o processo preliminar de nanofiltração permitiria concentrar os PEs até valores na ordem de mg/L, e o processo foto-oxidativo seria aplicado ao concentrado, reduzindo o volume de efluente a ser tratado e, por conseguinte, o consumo de reagentes químicos e áreas requeridas para CPCs/lâmpadas UV [15]. A combinação de nanofiltração e processo fotocatalítico mostrou ser mais eficiente do que o processo foto-Fenton sozinho em alguns trabalhos, e ótimos resultados foram obtidos quando o processo foto-Fenton foi mediado por complexos férricos [58, 96, 97] mostrando que essa combinação pode ser uma boa alternativa para o tratamento de concentrados de membranas.

#### *3.4.4. Variáveis relevantes do processo*

##### a) pH operacional

O processo Fenton é fortemente dependente do pH da solução devido, principalmente, à influência das espécies de ferro presentes em solução e à estabilidade do peróxido de

hidrogênio e dos radicais hidroxila gerados. O pH ótimo para o processo de Fenton é em torno de 2,8 quando o ferro em solução está na forma de  $\text{Fe}^{3+}$  e parte na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , espécie mais fotoativa [70]. Abaixo deste pH, os radicais hidroxila são sequestrados por prótons e a concentração de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  diminui, enquanto que acima deste pH a atividade é reduzida devido à presença de oxi hidróxidos de ferro relativamente inativos e à formação de precipitados de hidróxido férrico [56].

b) Concentração de ferro

Em geral, a cinética de degradação aumenta com o aumento da concentração de íons ferrosos, uma vez que o ferro é o catalisador da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para geração dos radicais hidroxila [100]. No entanto, observa-se que o grau de aumento é negligenciável acima de uma determinada concentração de íon  $\text{Fe}^{2+}$  como reportado por KANG & HWANG [101] e RIVAS *et al.* [102]. Altas concentrações de íons ferrosos podem levar ao surgimento de precipitados, limitando a penetração da radiação UV e reações como a recombinação dos radicais  $\cdot\text{OH}$  resultando na formação de peróxido de hidrogênio podem ser favorecidas (Eq. 3.10) [70]. Em valores de pH próximo a 3,0, a radiação UV promove a fotólise do complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (Eq. 3.19), gerando mais espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\cdot\text{OH}$  em relação ao sistema Fenton convencional. Dessa forma, sistemas irradiados utilizam dosagens iniciais de ferro bem menores do que os sistemas convencionais com eficiências semelhantes, gerando um volume de lodo mais reduzido [103].

c) Concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio tem um papel relevante na eficiência global de degradação do processo. A dose de oxidante apresenta uma relação mínima necessária pela estequiometria da reação, e o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode favorecer o processo, entretanto o montante excessivo não é recomendado, uma vez que o peróxido de hidrogênio em excesso pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila (Eq. 3.11) [70]. Além disso, a presença de peróxido de hidrogênio é prejudicial a muitos organismos [62] e pode afetar significativamente a eficiência global de degradação no caso do processo Fenton ser utilizado como pré-tratamento de oxidação biológica. Assim, a dose de peróxido de hidrogênio deve ser ajustada de tal maneira que a concentração total seja utilizada.

d) Temperatura

Condições ambiente, em geral, são usadas com boa eficiência e o aumento da temperatura favorece o processo Fenton, como também aumenta a fração molar das espécies de ferro mais fotoativas ( $\text{FeOH}^{2+}$ ). LIN & LO [100] relataram uma temperatura ótima de 30 °C, enquanto RIVAS *et al.* [102] relataram que a eficiência de degradação não é afetada, mesmo quando a temperatura é aumentada de 10 a 40 °C. Os autores recomendam que, caso a temperatura de reação tenha um aumento superior a 40 °C devido à natureza exotérmica, use-se refrigeração. A utilização eficiente do peróxido de hidrogênio diminui devido à acelerada decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio [56].

e) Concentração inicial do poluente

Em geral, as reações são favorecidas quanto menor a concentração inicial do poluente [104]. Concentrações maiores necessitam de maior quantidade de energia e reagentes.

3.4.5. *Reatores concentradores e não-concentradores*

Os reatores fotocatalíticos se dividem em duas grandes classes principais quanto à absorção de luz: os concentradores, que utilizam somente a radiação direta e os não-concentradores, que utilizam tanto a radiação direta como a difusa. Abaixo são descritas algumas características específicas dos reatores solares mais usados [70].

a) Reator de Calha Parabólica (*Parabolic Trough Reactor - PTR*)

O reator concentrador de calha parabólica (Figura 3.4a) concentra os raios diretos da parte UV do espectro solar e pode ser caracterizado como um reator de fluxo interno. A intensidade de radiação direta e difusa que alcançam a superfície da Terra neste comprimento de onda são quase iguais, isto significa dizer que o sistema concentrador só emprega metade da radiação disponível na região espectral especificada.

b) Coletor Parabólico Composto (*Compound Parabolic Collectors – CPC*)

A grande vantagem de um CPC é que a geometria do refletor permite que a luz indireta possa ser refletida sobre a superfície do tubo absorvedor. O fator de concentração e o ângulo de aceitação de um CPC são diretamente proporcionais, e toda luz que entra na



abertura (tanto direta quanto difusa) é refletida sobre o tubo de absorção (Figura 3.4b). Isto não só aumenta a quantidade total de fótons disponíveis para uso em um fotorreator de CPC em comparação com um PTR mas também permite que o fotorreator trabalhe em dias nublados, quando a luz direta é escassa [105].

c) Reator de placa inclinada (*Inclined Plate Collectors* - IPC)

O reator de leito fixo de filme fino (Figura 3.5a) é do tipo não concentrador, formado por uma placa impregnada com o fotocatalisador. Este tipo de configuração apresenta várias vantagens como: alta eficiência ótica, transferência efetiva de oxigênio dentro do filme líquido, não existe separação do fotocatalisador da água purificada, é de simples construção e apresenta baixo custo de investimento.

d) Reator de Dupla Chapa (*Double Skin Sheet Reator* - DSS)

Reator não concentrador que consiste em uma caixa estruturada transparente à radiação UV, na qual o catalisador juntamente com o efluente, formando uma suspensão, circula por bombeamento. Este tipo de reator emprega ambas as porções de radiação solar direta e difusa, mas após o processo de degradação o fotocatalisador precisa ser removido do líquido (Figura 3.5b).

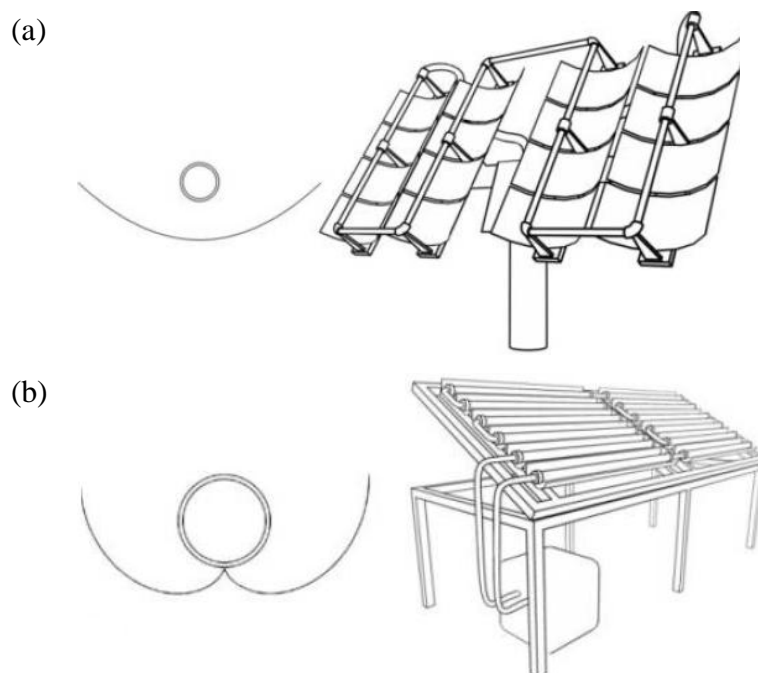


Figura 3.4. (a) Reator de calha parabólica (PTR) e (b) coletor parabólico composto (CPC). Perfil do refletor (esq.) e esboço típico (dir.) [105].

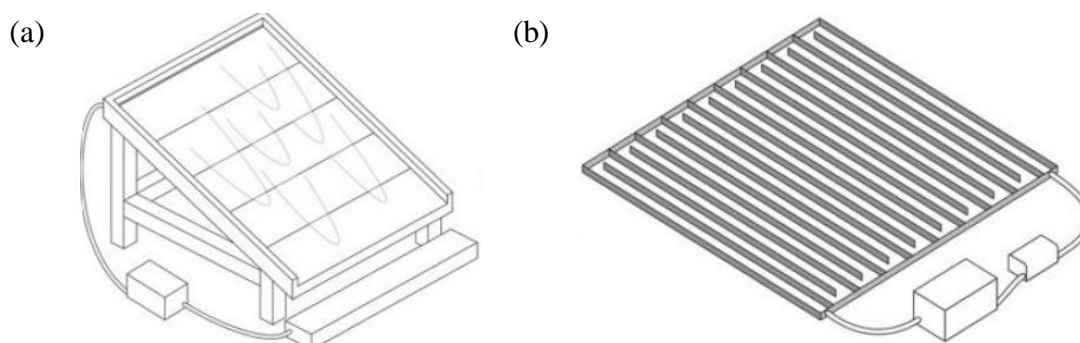


Figura 3.5. Esboço típico de (a) coletor de placa inclinada (IPC) e (b) reator com dupla chapa (DSS) [105].

Na Tabela 3.6, MALATO *et al.* [106] apontam algumas vantagens e desvantagens dos fotorreatores solares concentradores e não-concentradores.

Tabela 3.6. Comparação entre fotorreatores solares concentradores e não concentradores (adaptado de MALATO *et al.* [106]).

Vantagens	Desvantagens
<i>Coletores concentradores</i>	
Fluxo turbulento	Apenas radiação direta
Não vaporização de compostos	Alto custo (rastreamento do sol)
Utilização mais prática de catalisador suportado	Baixa eficiência quântica ( $r = kI^{-1}$ com $TiO_2$ )
Área do tubo do reator menor	Eficiência óptica baixa
	Superaquecimento de água
<i>Fotorreatores não- concentradores</i>	
Radiação direta e difusa	Fluxo laminar (baixa transferência de massa)
Sem aquecimento	Vaporização dos reagentes
Baixo custo	Contaminação do reagente
Elevada eficiência óptica	Resistência ao tempo, inércia química e transmissão ultravioleta
Elevada eficiência quântica	

A grande variedade de configurações do fotorreator torna as comparações quantitativas entre os projetos difíceis de serem realizadas e, em geral, as comparações são qualitativas e incidem sobre os aspectos práticos de cada projeto. Na literatura, os estudos com fotocatalise homogênea solar para degradação de fármacos são bem limitados, sendo poucos quando comparados com os de fotocatalise com radiação UV artificial.

### 3.5. Fármacos selecionados

#### 3.5.1. Diclofenaco (DCF)

O diclofenaco é uma substância pertencente ao grupo de medicamentos anti-inflamatórios não esteroidais. Algumas propriedades físicas do DCF, como estrutura molecular,  $pK_a$  e equilíbrio de dissociação em solução aquosa, são apresentadas na Tabela 3.7. O DCF é utilizado para reduzir a inflamação e aliviar a dor, funcionando como um analgésico em situações de artrites ou lesões agudas. Após a administração oral, o diclofenaco é eliminado sob a forma de glucuronídeos e sulfatos conjugados dos metabólitos, e de acordo com TERNES [107], cerca de 15% do composto é excretado sob a forma inalterada. O DCF é bastante persistente em condições naturais e nos processos de tratamento de esgoto convencionais. É um dos compostos farmacologicamente ativos mais frequentemente detectados no ciclo de água, o que sugere um contínuo lançamento do composto para o meio ambiente associado, principalmente, à ineficácia das ETEs tradicionais (Tabela 3.8). Segundo RAVINA *et al.* [108], o DCF tem sido detectado em mais de 50% dos efluentes municipais da Alemanha.

Tabela 3.7. Propriedades físicas do anti-inflamatório diclofenaco [109].

Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Número CAS	Solubilidade* (mg/L)	$pK_a$
$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296,14	15307-79-6	6,06	4,15

\* Em pH 4,77; 25 °C; Força iônica = 0,15 mM

Em geral, o fármaco está presente em baixas concentrações, mas seu descarte contínuo pode constituir um risco potencial a longo prazo para os ecossistemas aquáticos.

PÉREZ-ESTRADA *et al.* [76] mostraram que, em combinação com outros fármacos presentes na água, o efeito tóxico do DCF pode aumentar consideravelmente.

Tabela 3.8. Níveis de diclofenaco detectados no meio ambiente.

País	Matriz aquosa	Concentração de DCF no efluente ( $\mu\text{g/L}$ )	Referência
Alemanha	Efluente de ETE	0,81 (média)/ 2,1 (máx)	[107]
Alemanha	Rios e córregos	0,15 (mean)/ 1,2 (máx)	[107]
Suíça	Água superficial	0,37 (máx)	[110]
Alemanha	Efluente de ETE	2,5 (média)/ 4,7 (máx)	[111]
Espanha	Efluente de ETE	0,87	[5]
Espanha	Efluente de ETE	1,3 (média)/ 3,6 (máx)	[18]
Austrália	Efluente de ETE	0,17 – 0,35	[9]
Paquistão	Água superficial e efluentes	0,10 – 8,5	[10]
Itália	Efluente de ETE (A)	0,22 – 0,53	[11]
Itália	Efluente de ETE (B)	0,59 – 0,80	[11]

Diferentes POAs tem sido aplicados à degradação de DCF, tais como,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Fenton),  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ , oxidação anódica,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , como pode ser observado na Tabela 3.9. Os altos custos associados ao consumo de energia e produtos químicos levou ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas que utilizam a energia solar renovável para promover o processo de oxidação, tal como o processo de foto-Fenton solar. O processo fotocatalítico aplicado ao concentrado de membranas também é uma estratégia interessante para reduzir custos, e alguns estudos relatam o processo de nanofiltração como um método eficiente para concentrar DCF, atingindo valores de rejeição elevados (> 90%) [112-115].

Tabela 3.9. POAs utilizados para degradação do DCF.

Processo	Matriz/Escala	Condições experimentais	Referência
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e Ozonização	Água destilada/ bancada	[DCF] = 318,1 mg/L UV (254 nm), pH = 5–6 [O <sub>3</sub> ] = 10 <sup>-4</sup> M em pH = 5–7	[45]
Ozonização e O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Água destilada e de rio/ bancada	[DCF] = 2 µg/L 1–5 mg/L O <sub>3</sub> sozinho ou O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH = 7	[116]
Ozonização	Água superficial de rio/ planta piloto	[DCF] = 10 – 55 ng/L 1–1,3 mg/L O <sub>3</sub> em pH = 7,5	[117]
Fotocatálise	Água destilada/ bancada	[DCF] = 0,76–15 mg/L TiO <sub>2</sub> Suspenso Degussa/ Luz solar artificial, pH ambiente	[51]
Fenton	Água desmineralizada/ bancada	[DCF] = 9,5–47,7 mg/L [DCF] <sub>0</sub> /[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 1:32,75 (molar) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> /[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 57,49:1 (molar) pH = 3,5	[55]
Foto-Fenton	Água destilada/ bancada	[DCF] = 19,7 mg/L Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-254nm em pH = 2,8	[108]
Foto-Fenton	Água fresca sintética/ planta piloto solar	[DCF] = 50 mg/L Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz solar em pH = 7,2	[76]
Foto-Fenton	Água destilada/ planta piloto solar	[DCF] = 50 mg/L Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz solar em pH = 6,5	[59]
Foto-Fenton	Água destilada/ bancada	[DCF] = 33,4 mg/L Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Luz solar artificial em pH = 5,0–8,0. Complexo ferro(III)/citrato de amônio	[87]
Oxidação Anódica	Água destilada/ bancada	Oxidação anódica usando uma célula não dividida com Pt ou diamante dopado com boro (DDB)	[85]

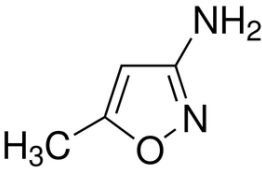
PÉREZ-ESTRADA *et al.* [76] desenvolveram experimentos em planta piloto aplicando foto-Fenton solar e fotocátalise solar com TiO<sub>2</sub> com concentração inicial de DCF de 50 mg/L. Em experimentos preliminares os autores observaram ausência de hidrólise e fotólise lenta sob irradiação solar de soluções de diclofenaco. Valores de pH em torno de 4, próximo do pK<sub>a</sub> do DCF, mostraram resultados promissores. A decomposição do diclofenaco levou cerca de 100 min com o tratamento foto-Fenton e 200 min com a fotocátalise. PETROVIC *et al.* [118] elucidaram a via de degradação do DCF durante o



## 3.5.2. 3-Amino-5-metilisoxazol (AMI)

O bactericida 3-amino-5-metilisoxazol é um subproduto do tratamento químico de vários produtos farmacêuticos e dificilmente é removido por métodos biológicos convencionais [20]. Uma vez que um grande número de poluentes comuns, tais como pesticidas, bactericidas e herbicidas contêm nitrogênio orgânico, a oxidação foto-iniciada de compostos orgânicos contendo nitrogênio é um tema de interesse e o composto AMI é, portanto, um composto modelo interessante. Algumas propriedades físicas do bactericida AMI são apresentadas na Tabela 3.10.

Tabela 3.10. Propriedades físicas do bactericida 3-amino-5-metilisoxazol (AMI)

Estrutura molecular	Fórmula química	Massa molar (g/mol)	Número CAS	Solubilidade	pKa <sup>[121]</sup>
	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	98,10	1072-67-9	Solúvel em água	2,63

O composto 3-amino-5-metilisoxazol (AMI) tem um grupo amino exocíclico, que atua como um doador de elétrons em competição com os átomos de oxigênio e nitrogênio do anel [122]. A literatura descreve o uso de AMI para i) sintetizar  $\alpha$ -aminofosfonatos, que exibem uma vasta gama de atividades biológicas [123]; ii) formar complexos metálicos, onde AMI atua como um ligante [124-126] e iii) caracterização de suas propriedades termodinâmicas [127]. Embora o composto AMI seja frequentemente detectado como um subproduto de degradação de diversos fármacos, poucos trabalhos da literatura apresentam alternativas para o tratamento oxidativo e remoção deste composto.

GONZALEZ *et al.* [53] utilizaram fotólise VUV (vácuo ultravioleta) para a degradação oxidativa de AMI e observaram que a degradação oxidativa do composto levou à completa mineralização dependendo do tempo de irradiação e concentração de O<sub>2</sub>. De acordo com os autores, a adição eletrofílica de  $\cdot$ OH parece ser muito específica na posição 4 do ciclo isoxazol. NASUHOGLU *et al.* [128] identificaram AMI como um subproduto de degradação do antibiótico sulfametoxazol (SMX) e descreveram que os foto-produtos formados durante os processos fotolíticos e fotocatalíticos mostraram ser,

em geral, mais tóxicos do que o composto original. O antibiótico SMX é uma sulfonamida recorrente em ambientes aquáticos e parte de sua estrutura contém o composto AMI. As sulfonamidas apresentam baixa biodegradabilidade e tendem a persistir no ambiente por um longo tempo, sendo relatadas em águas na faixa de 0,13–1,9 mg/L [129, 130] e podem ser acumuladas em vários organismos [131].

Apesar dos poucos trabalhos referentes à degradação oxidativa do fármaco 3-amino-5-metilisoxazol, este composto é frequentemente detectado como subproduto de degradação oxidativa do antibiótico SMX [128, 132-134]. Além disso, vários trabalhos que utilizam processos biológicos para degradar SMX dão origem ao composto AMI [135, 136]. Isso sugere que o processo biológico é capaz de degradar o antibiótico SMX em AMI, mas em seguida este último pode não ser degradado em outro processo, sendo descartado diretamente nos corpos receptores. A Tabela 3.11 apresenta alguns trabalhos da literatura envolvendo o composto AMI.

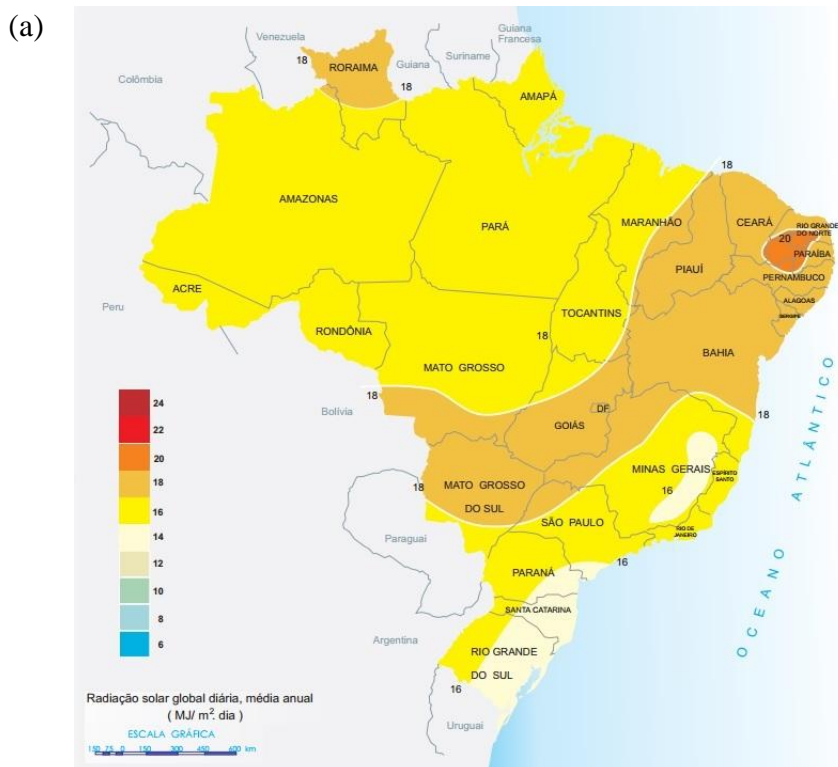
Tabela 3.11. Tratamentos envolvendo o composto AMI.

Processo	AMI	Matriz/Escala	Condições experimentais	Referência
Fotólise VUV	Composto-alvo	Água ultrapura/ bancada	[AMI] = 49–64 mg/L Lâmpadas de excímero de xenon (172nm), pH = 9–11	[20]
Foto-eleto-Fenton	Subproduto	Água ultrapura/ bancada	[SMX] = 300 mg/L; Catodo de fibra de carvão ativado UVA (365 nm), pH = 3,0	[68]
Fenton	Subproduto	Água deionizada/ bancada	[SMX] = 10 µg/L 2 mM Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em pH = 4–9	[137]
Oxidação com Cl <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> e KMnO <sub>4</sub>	Subproduto	Água deionizada/ bancada	[SMX] = 0,5–5,0 mg/L [Oxidantes] = 2,0 mg/L pH = 4,6–8,22	[138]
Biológico	Metabólito	Lodo ativado/ bancada	[SMX] = 10 mg/L 7–8 mgO <sub>2</sub> /L	[135]
Biológico	Metabólito	Meio de cultura/ bancada	[SMX] = 0,15-2,5 g/L <i>Achromobacter</i> desnitrificantes PR1	[136]
Biológico	Metabólito	Meio de cultura/ bancada	[Sulfonamidas] = 0,1 mM Suspensão de células BR1 Cepa <i>Microbacterium</i> sp.	[139]



### 3.6. Radiação solar no Brasil e em Portugal

Segundo dados do Atlas Solarimétrico do Brasil (2000) [140], a média anual da radiação solar global diária no Brasil varia de 12 a 20 MJ/m<sup>2</sup>.dia, sendo a maior parte do país com variação diária entre 16 e 18 MJ/m<sup>2</sup>.dia (equivalente a valores entre 140 e 160 kcal/cm<sup>2</sup> por ano) (Fig. 3.7a). As regiões de maior insolação se encontram no nordeste do país, com uma média de 8h de insolação diária (Fig. 3.7b) e insolação média anual de 1.825 a 2.920 horas ano na maior parte do país. Atualmente esses dados podem ser ainda maiores frente às mudanças climáticas e ao aquecimento global. A Figura 3.8 mostra os dados da radiação solar em Portugal distribuída em diferentes áreas. As regiões de maior insolação situam-se ao sul do país, chegando à irradiação solar global anual superior a 170 kcal/cm<sup>2</sup>. Além da radiação solar global, o número de horas de luz (insolação) em Portugal varia entre 1.800 e 3.100 horas ano [141]. Ambos os países apresentam boas condições de radiação solar, sugerindo que processos utilizando fonte de iluminação natural são alternativas interessantes.



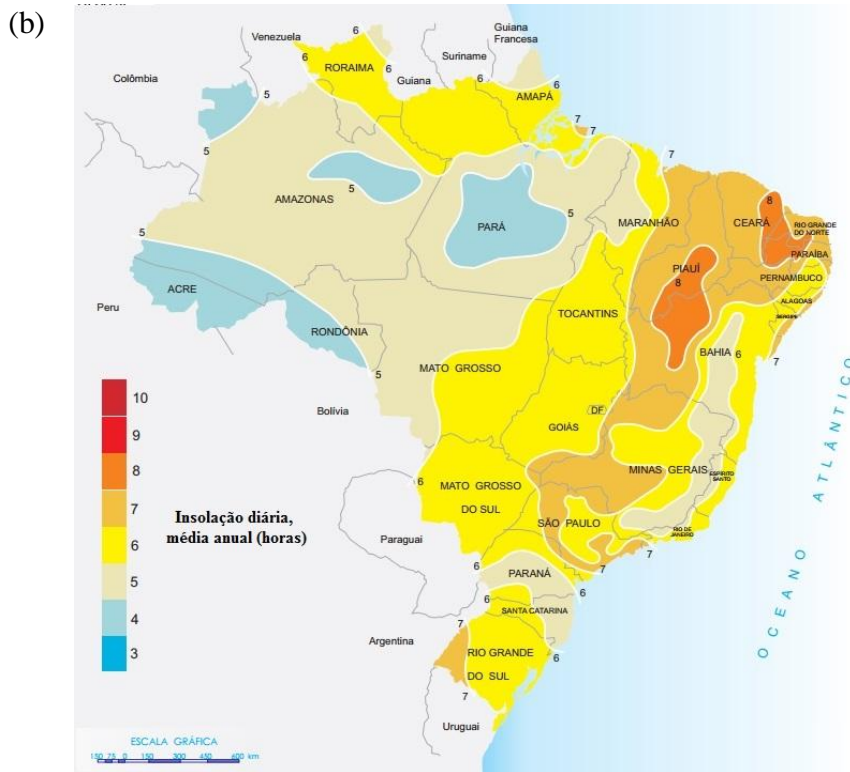


Figura 3.7. Média anual (a) da radiação solar global diária e (b) da insolação diária no Brasil [140].

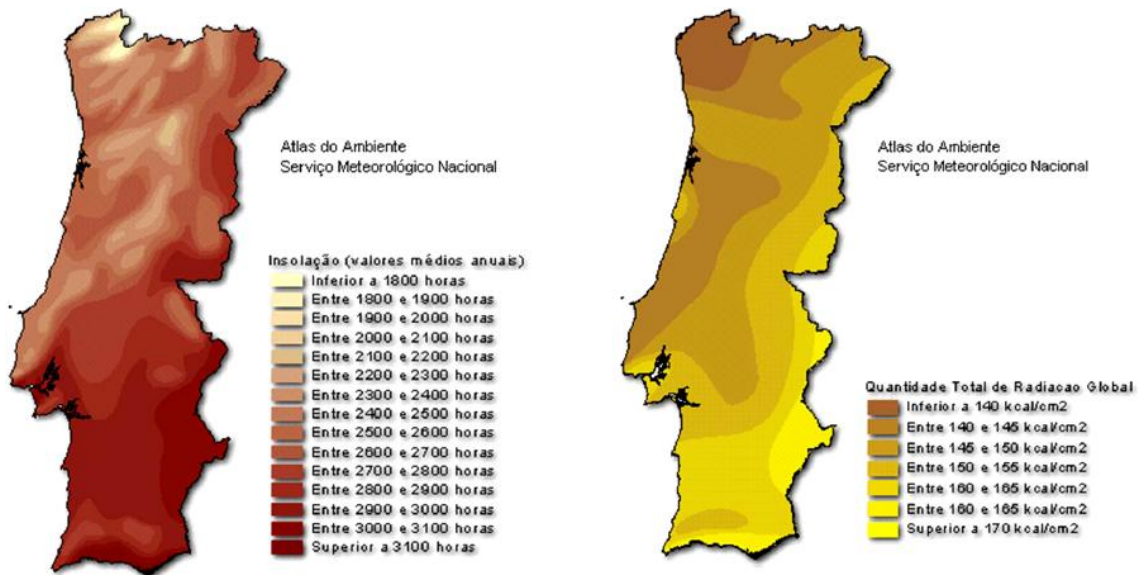


Figura 3.8. Insolação e radiação global anual em Portugal [141].

O processo homogêneo de foto-Fenton foi selecionado para este trabalho por apresentar na literatura ótimos resultados de remoção de matéria orgânica com radiação solar. Além disso, estudos preliminares utilizando poluentes emergentes mostraram que o

processo tem um bom desempenho e pode ser economicamente viável se implementado em regiões de alta incidência solar, como é o caso do Brasil.

Diante das informações apresentadas sobre a ocorrência de fármacos, o aumento do consumo de medicamentos, o contínuo lançamento de poluentes emergentes nos recursos hídricos e a grande aplicabilidade dos processos oxidativos avançados para remoção de fármacos, este trabalho surge com uma proposta inovadora que envolve a aplicação do processo foto-Fenton solar mediado por complexos ferrioxalato para remoção dos fármacos diclofenaco e 3-amino-5-metilisoxazol em solução aquosa, com estudos em escala de bancada e planta piloto utilizando baixas concentrações iniciais dos fármacos e radiação solar natural e simulada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo apresenta os materiais e as metodologias utilizados para o desenvolvimento do trabalho.

### *Reagentes*

O fármaco diclofenaco de sódio (MM: 318,1 g/mol,  $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ ) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich e o composto 3-Amino-5-metilisoxazol (MM: 98,1 g/mol,  $C_4H_6N_2O$ ) da empresa Merck (Ref. 8.14182.0050). Acetonitrila e metanol foram obtidos da Merck e o ácido oxálico dihidratado da empresa VWR ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , Prolabo, pureza = 100%). Cloreto de sódio (NaCl), sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ), nitrato de sódio ( $NaNO_3$ ), bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ), cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ), azida de sódio ( $NaN_3$ ) e D-manitol ( $C_6H_{14}O_6$ ) eram de grau analítico. Os ensaios de foto-Fenton utilizaram sulfato de ferro (II) heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Panreac) ou cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Merck) como fonte de ferro. Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Pronalab, 96%,  $1,84 \text{ g/cm}^3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH, Merck) foram usados para ajuste de pH. Peróxido de hidrogênio grau reagente ( $H_2O_2$ , Quimitécnica SA, 50%) foi usado nos ensaios. Água ultrapura (milli-Q) e destilada foram obtidas usando o sistema Millipore<sup>®</sup> (modelo Direct-Q) e o sistema osmose reversa (Panice<sup>®</sup>), respectivamente. As soluções foram preparadas diluindo-se a quantidade de fármaco a ser degradado em água destilada.

### **4.1. Sistema experimental**

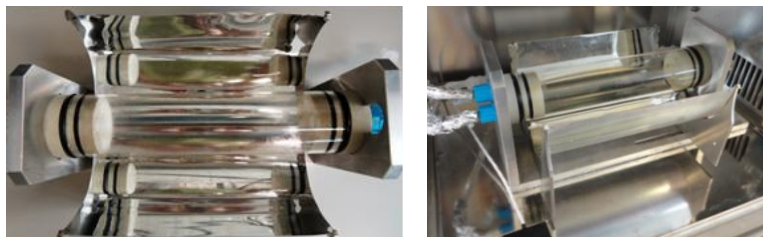
#### *4.1.1. Fotorreator de bancada*

Os experimentos foram conduzidos em um fotorreator de bancada (Figura 4.1) constituído por: i) um simulador de radiação solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS) com  $1100 \text{ cm}^2$  de área de exposição, uma lâmpada de 1700 Watts de arco de Xenon refrigerada com ar, um filtro de luz do dia e um filtro de quartzo com revestimento para bloquear o infra-vermelho; ii) um coletor parabólico composto (CPC) com  $0,026 \text{ m}^2$  de

área iluminada com refletores de alumínio anodizados e tubo de Duran (*cut-off* de 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 161 mm e espessura de 1,8 mm); iii) um reator de vidro cilíndrico (com capacidade de 2,0 L), coberto com papel alumínio, encamisado e ligado a um banho termostático refrigerado (Lab. Companion, modelo RW-0525G) para garantir a temperatura constante durante o experimento; iv) um agitador magnético (Velp Scientifica, modelo ARE) para garantir a completa homogeneização da solução dentro do reator de vidro; v) uma bomba peristáltica (marca Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II, com uma vazão de 0,55 L/min nos ensaios com DCF e 0,60 L/min nos ensaios com AMI) para a recirculação da água entre o reatores de vidro e CPC; vi) medidor de pH e temperatura (VWR symphony - SB90M5). A irradiância UVA foi medida por um radiômetro UVA banda larga (Kipp & Zonen B.V., modelo CUV5), o qual foi colocado no interior do simulador solar no mesmo nível que o centro do fotorreator. O radiômetro foi conectado a um dispositivo portátil (Kipp & Zonen B.V., modelo Meteon) para registrar a radiação incidente ( $W_{UV}/m^2$ ), medida na faixa de comprimento de onda de 280 a 400 nm.



(b)



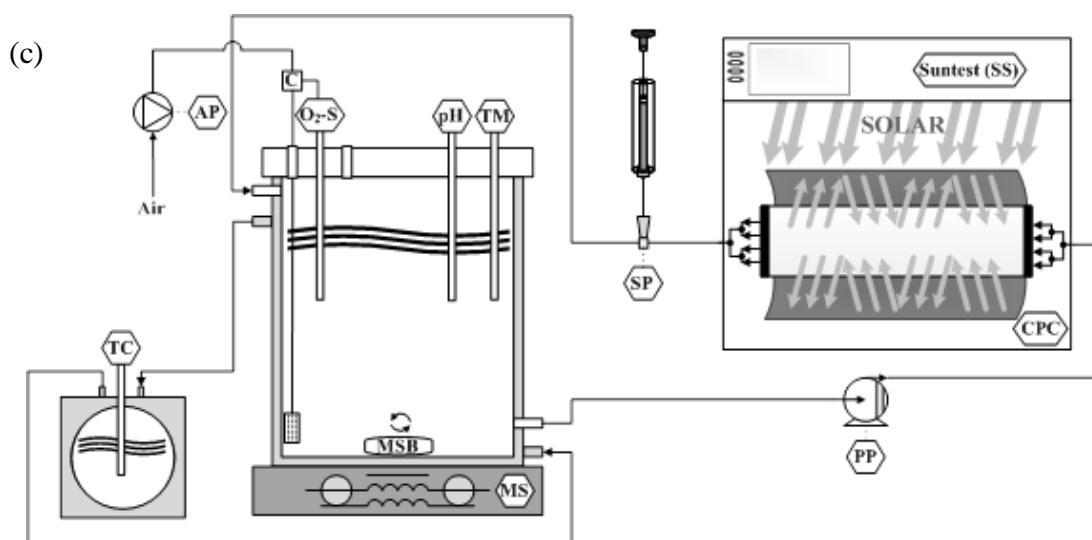


Figura 4.1. (a) Sistema experimental de bancada, (b) detalhes do fotorreator com CPC e (c) fluxograma do sistema fotocatalítico de escala de bancada. TC – controlador de temperatura; PP – bomba peristáltica; AP – bomba de ar; C – controlador; O<sub>2</sub>-S – sensor de oxigênio dissolvido; pH – pHmetro; TM – medidor de temperatura; MSB – barra de agitação magnética; MS – agitador magnético; CPC – Coletor Parabólico Composto; SS – Sistema Suntest; SP – ponto de amostragem. Reimpresso (adaptado) com permissão de SOARES *et al.* [142]. Copyright © 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Número da licença: 3190821060851.

#### 4.1.2. Fotorreator CPC solar piloto

Os experimentos com radiação solar natural foram conduzidos em um fotorreator CPC solar piloto (Figura 4.2) instalado na cobertura do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Portugal. O coletor solar consiste em uma unidade CPC (0,91 m<sup>2</sup>) de quatro tubos de borosilicato (Schott–Duran tipo 3.3, Alemanha, *cut-off* de 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento de 1500 mm e espessura 1,8 mm) conectados em série por junções de polipropileno, com seus espelhos CPC em alumínio anodizado, apoiado por uma estrutura de alumínio, orientada para o sul e inclinado 41° (latitude local). A planta piloto também inclui dois tanques de recirculação construídos em polipropileno (10 L e 20 L), duas bombas de recirculação (20 L/min), dois medidores de vazão, cinco válvulas de polipropileno e um quadro elétrico para o controle do processo. A planta piloto pode ser operada de duas formas: usando a área total de CPCs (0,91 m<sup>2</sup>) ou usando 0,455 m<sup>2</sup>

de área dos CPCs individualmente, possibilitando realizar dois diferentes experimentos ao mesmo tempo e sob as mesmas condições de radiação solar. A planta funciona em modo batelada, recirculando continuamente o volume total através do reator e mantendo um fluxo turbulento nos tubos do fotorreator. A irradiância UVA foi medida com um radiômetro global PLS-ACADUS 85, alocado na planta piloto com a mesma inclinação do reator, o qual fornece dados em termos de intensidade de radiação  $W_{UV}/m^2$ , medida em comprimento de onda na faixa de 280 a 400 nm. A temperatura da solução depende da estação do ano e das condições meteorológicas (normalmente entre 25-40°C).

A energia UVA acumulada ( $Q_{UV,n}$ , kJ/L) recebida em toda superfície na mesma posição em relação ao sol, por unidade de volume de água no interior do reator, no intervalo de tempo  $\Delta t_n$ , é calculada pela Equação 4.1:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{1000 \times V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (4.1)$$

sendo  $t_n$  é o tempo correspondente a n-amostras de água (s),  $V_t$  é o volume total do reator (L),  $A_r$  é a área superficial do coletor iluminado ( $m^2$ ) e  $\overline{UV}_{G,n}$  é a intensidade de radiação ultravioleta solar média ( $W/m^2$ ) medida durante o período  $\Delta t_n$  (s).

(a)

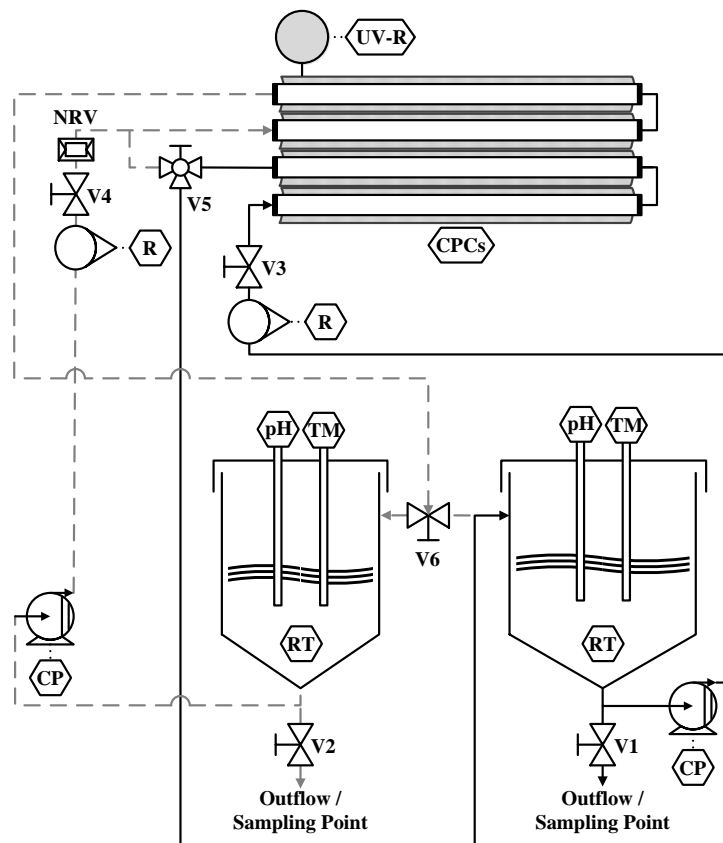




Figura 4.2. (a) Fluxograma do sistema da planta piloto: TM – Medidor de temperatura; pH – pHmetro; CPCs – Coletores parabólicos compostos; UV-R – Radiômetro UV; RT – Tanque de recirculação; CP – Bomba centrífuga; R – Rotâmetros; V1 e V2 – Válvulas de recirculação/descarga; V3, V4 – Válvulas de controle de vazão; V5 – Válvula modo CPCs; V6 – Válvulas de alimentação dos RTs; — Caminho principal; ---- Caminho alternativo; NRV – Válvula sem-retorno. Reimpresso (adaptado) com permissão de PEREIRA *et al.* [49]. Copyright © 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Número da licença: 3219390117722; (b) visão frontal e (c) visão do sistema da planta piloto solar com CPCs.

## 4.2. Procedimento experimental

### 4.2.1. Fotorreator de bancada

O reator de vidro encamisado do protótipo de bancada foi preenchido com 1,6 L de solução do fármaco (20, 10, 5 ou 2 mg/L de diclofenaco ou 3-amino-5-metilisoxazol), a qual foi bombeada para a unidade CPC e homogeneizada pela recirculação em sistema fechado durante 15 min no escuro (volume iluminado ( $V_i$ ) = 270 mL;  $V_i/V_{total} = 0,168$ ;  $t_{i,DCF} = 0,49$  min;  $t_{escuro, DCF} = 2,42$  min;  $t_{i,AMI} = 0,45$  min;  $t_{escuro, AMI} = 2,22$  min;  $A_{CPC} = 0,026$  m<sup>2</sup>). Posteriormente, o pH era levemente aumentado (apenas nos testes com DCF para evitar a precipitação do composto), e então o ácido oxálico era adicionado com proporções molares ferro/oxalato de 1:3; 1:6 ou 1:9. No caso de testes com os agentes complexantes ácido cítrico e EDDS, estes eram adicionados (em substituição ao ácido oxálico) nas proporções molares ferro/ligante orgânico de 1:1. Após a adição do ácido oxálico, o pH era ajustado e controlado (5,0 ou 6,0 para os ensaios com DCF e 3,5-6,5 para os ensaios com AMI) com ácido sulfúrico/hidróxido de sódio e o cloreto férrico era



adicionado (1,0 ou 2,0 mgFe<sup>3+</sup>/L). Nos ensaios com foto-Fenton convencional, adicionava-se sulfato ferroso como fonte de ferro (2,0 mgFe<sup>2+</sup>/L). Amostras eram coletadas após cada etapa (ou ajuste) antes de ligar o SUNTEST, conforme o esquema da Figura 4.3. A temperatura de refrigeração do banho termostático foi ajustada e controlada para manter a solução na temperatura pretendida (15, 25, 35 ou 45 °C). O equipamento foi ligado e a irradiância foi definida em 350, 500 ou 700 W/m<sup>2</sup>, o equivalente a 27,8, 41,6 e 59,9 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>, respectivamente, medida em comprimento de onda na faixa de 280 a 400 nm. Em seguida, uma quantidade estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para a completa mineralização dos fármacos (de acordo com as Equações 4.2 e 4.3, [DCF<sub>0</sub>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:33 (molar) e [AMI<sub>0</sub>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1:15 (molar)) foi adicionada no início da reação e amostras foram coletadas em tempos pré-definidos para avaliar a degradação da molécula. MANU & MAHAMOOD [55] reportaram uma razão molar ótima [DCF]<sub>0</sub>/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> para o processo Fenton de 1:32,75.

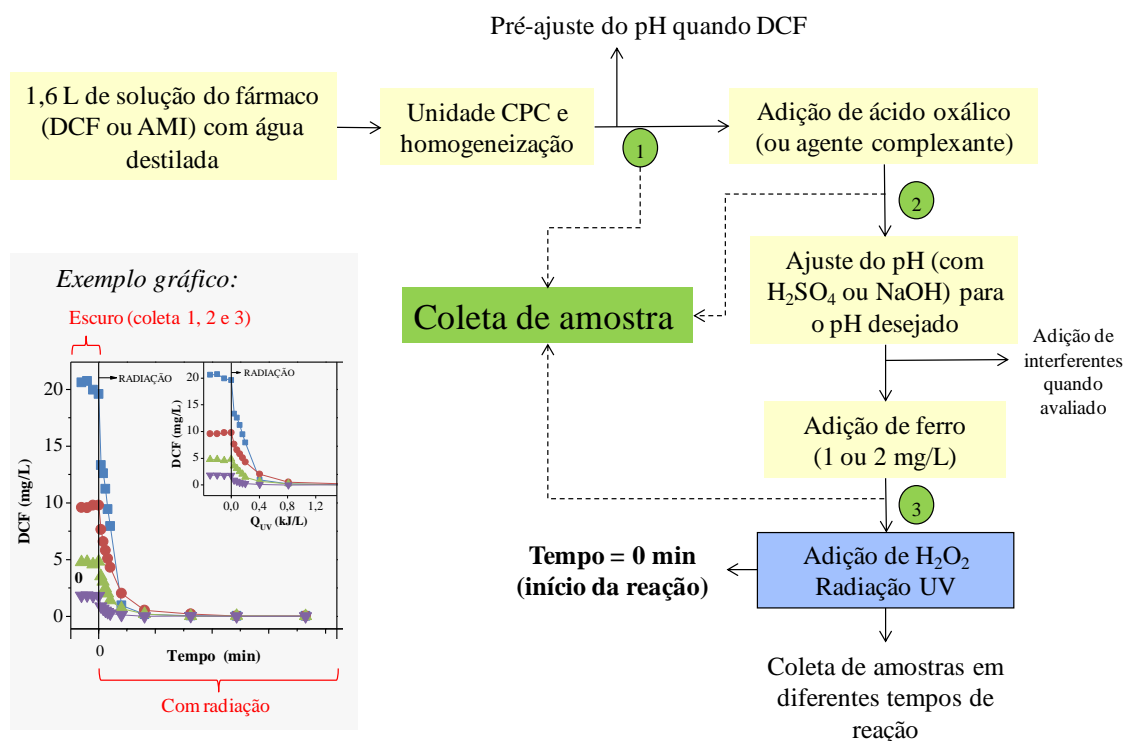
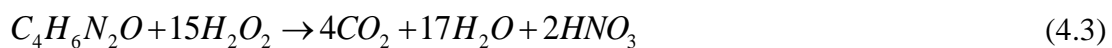
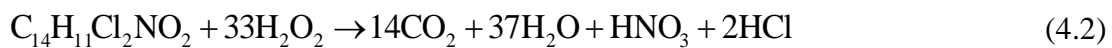


Figura 4.3. Esquema de coleta de amostras, com exemplo gráfico ilustrando os pontos de coleta antes do início da reação (escuro).

#### 4.2.2. Fotorreator CPC solar piloto

No início do experimento, a massa de fármaco (DCF ou AMI) foi adicionada a 15 L de água destilada, previamente adicionada ao tanque de recirculação, sendo bombeada à unidade CPC e homogeneizada por recirculação em sistema fechado durante 15 min no escuro (volume iluminado ( $V_i$ ) = 5,1 L;  $V_i/V_t = 0,34$ ;  $\sim 0,3$  min tempo de residência,  $\sim 40\%$  volume iluminado,  $A_{CPC} = 0,455 \text{ m}^2$ ). O procedimento experimental, considerando a adição de reagentes e coleta de amostras, foi semelhante ao procedimento descrito para escala de bancada. Após a adição de todos os reagentes, na mesma ordem descrita no tópico 4.2.1, os CPCs foram descobertos e amostras foram coletadas em tempos pré-determinados ( $t$ ) durante 90 min. As reações foto-Fenton em escala piloto foram conduzidas nas melhores condições obtidas em escala de bancada para cada fármaco, a saber: i) reação foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FFF), concentração inicial de DCF de 20 mg/L (0,068 mM),  $\text{pH}_i = 5,0$  (controlado),  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$  (0,036 mM), razão molar ferro/oxalato de 1:3, e concentração inicial de peróxido de hidrogênio de aproximadamente 76 mg/L (2,24 mM) ( $[\text{DCF}_0]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:33$  (molar)); ii) reação foto-Fenton convencional (FFC), concentração inicial de AMI de 20 mg/L (0,204 mM),  $\text{pH} = 3,5$  (controlado),  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 2,0 \text{ mg/L}$  (0,036 mM) e concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de aproximadamente 104 mg/L (3,06 mM) ( $[\text{AMI}_0]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:15$  (molar)).

### 4.3. Ensaios oxidativos

Devido às limitações críticas em termos de pH da solução para degradação do DCF em solução aquosa (precipitação em  $\text{pH} < 4,0$ ), os processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton convencional (FFC) ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA-Vis}$ ), cujo pH ótimo é próximo de 3,0, não foram aplicados a este fármaco (ao se trabalhar com pH 3,0 observou-se a precipitação do DCF e em pH 4,0, houve precipitação de ferro). A Tabela 4.1 apresenta um resumo dos experimentos realizados neste trabalho para degradação dos fármacos DCF e AMI e as condições operacionais utilizadas com cada fármaco.

Tabela 4.1. Resumo dos processos oxidativos e das condições operacionais utilizadas neste trabalho com os fármacos DCF e AMI.

	Diclofenaco	3-amino-5-metilisoxazol
		UVA
	UVA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA
Processos oxidativos aplicados	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)
	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA-Vis	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA-Vis (FFC)
	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ácido oxálico/UVA	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA-Vis
		Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ácido oxálico/UVA
[Fe <sup>3+</sup> ] ou [Fe <sup>2+</sup> ]	1,0 e 2,0 mgFe <sup>3+</sup> /L	2,0 mgFe/L
pH	5,0-6,0	2,8-4,0 (Fe <sup>2+</sup> ) e 3,5-6,5 (Fe <sup>3+</sup> )
Razão molar Fe <sup>3+</sup> /C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1:3, 1:6 ou 1:9	1:3, 1:6 ou 1:9
[Fármaco] inicial	2, 5, 10 ou 20 mg/L	2, 5, 10 ou 20 mg/L
Intensidade de radiação	27,8; 41,6 e 59,9 W <sub>UV</sub> /m <sup>2</sup>	41,6 W <sub>UV</sub> /m <sup>2</sup>
Temperatura	15, 25, 35 e 45°C	25°C
Íons inorgânicos	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Sequestradores radicais	NaN <sub>3</sub> e D-manitol	NaN <sub>3</sub> e D-manitol
Agente complexante	Ác. oxálico	Ác. oxálico, ác. cítrico e EDSS
Razão molar Fe <sup>3+</sup> /EDDS ou Fe <sup>3+</sup> /citrato	-	1:1

#### 4.4. Metodologia analítica

##### 4.4.1. Carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio dissolvido

A concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) foi medida em um analisador de carbono orgânico total TC-TOC-TN equipado com um amostrador automático ASI-V (autosampler) da marca Shimadzu, modelo TOC- V<sub>CSN</sub>, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação de CO<sub>2</sub> por espectrometria de infravermelho não-dispersivo (non-dispersive infrared – NDIR). As curvas de

calibração foram preparadas com solução padrão de hidrogenoftalato de potássio para quantificar o carbono total (CT) e um padrão misto de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidrogenocarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) para o carbono inorgânico (CI). O COD é dado pela diferença entre CT e CI. O nitrogênio dissolvido foi medido no mesmo analisador TC-TOC-TN acoplado com um módulo TNM-1 (Shimadzu, model TOC- $V_{\text{CSN}}$ ), via decomposição térmica e detecção de NO pelo método de quimiluminescência, calibrado com solução padrão de nitrato de potássio. Todas as amostras foram filtradas em filtros 0,45  $\mu\text{m}$  com membrana de nylon (Whatman) antes das análises (adsorção negligenciável de DCF e AMI nos filtros de membrana). Os resultados são expressos em mg/L.

#### 4.4.2. Cromatografia líquida de alta performance (HPLC)

Os fármacos foram analisados por cromatografia líquida de alta performance (do inglês *high performance liquid chromatography* – HPLC) no equipamento HPLC-VWR Hitachi ELITE LaChrom da Merck–Hitach, Tóquio, Japão, contendo uma coluna de fase reversa (PuroSpher® Star RP-18 encapsado: 125 x 4 mm), bomba L-2130, amostrador automático L-2200, forno de coluna L-2300 e DAD (detetor de arranjo de diodos) L-2455. A coluna de fase reversa foi mantida a 25°C. Os limites de quantificação e detecção obtidos através das curvas de calibração foram de 0,07 e 0,02 mg/L para o fármaco DCF e de 0,08 e 0,02 mg/L para o composto AMI, respectivamente. O analgésico diclofenaco foi determinado por eluição isocrática com 60% de acetonitrila e 40% de ácido oxálico (0,014 M) com uma vazão de 1 mL/min durante 7 min. Já o bacterida 3-amino-5-metilisoxazol foi determinado por eluição isocrática com 2,5% de acetonitrila, 10% de metanol e 87,5% de ácido oxálico (0,014 M) a uma taxa de 0,5 mL/min durante 10 min. O volume de injeção foi de 20  $\mu\text{L}$  para ambos os fármacos e o comprimento de onda do detetor ( $\lambda$ ) foi fixado em 280 nm para DCF e 227 nm para AMI. Uma coluna REZEX™ ROA (*Organic Acid H<sup>+</sup> 8%*, 300 x 7,8 mm) foi usada para quantificar os diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molar (oxálico, tartrônico, cítrico, oxâmico, málico, glicólico, succínico, fórmico, fumárico, propiônico, adípico, maleico, tartárico, malônico, acético, glutárico e acrílico) usando o método de eluição isocrática com 2,5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e vazão de 0,5 mL/min durante 50 min ( $\lambda = 210$  nm). A quantificação dos ácidos carboxílicos foi feita apenas nos ensaios realizados em planta piloto. Antes das análises de HPLC, 1,0 M de metanol, um clássico sequestrador de

radical  $\cdot\text{OH}$  ( $k_{\cdot\text{OH}} = 9,7 \times 10^8 \text{ (M s)}^{-1}$ ) [37], foi adicionado às amostras para parar o processo de mineralização. Os resultados são expressos em mg/L.

#### 4.4.3. Cromatografia iônica (CI)

Íons inorgânicos (sulfato, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato, amônio, sódio, potássio, cálcio e magnésio) foram quantificados por cromatografia iônica (Dionex ICS-2100 e Dionex DX-120 para ânions e cátions, respectivamente), usando colunas Dionex Ionpac (AS9-HC/CS12A 4 mm  $\times$  250 mm) e supressores (ASRS<sup>®</sup>300/CSRS<sup>®</sup>300 4 mm), respectivamente para ânions e cátions. Para a determinação de ânions programou-se uma corrida de 12 min com 30 mM de NaOH e vazão de 1,5 mL/min. Para a determinação de cátions programou-se uma corrida de 12 min com 20 mM de ácido metanossulfônico com vazão de 1,0 mL/min. Assim como os ácidos carboxílicos, a quantificação dos íons inorgânicos foi feita apenas nos ensaios realizados em planta piloto. Os resultados são expressos em mg/L.

#### 4.4.4. Ferro total dissolvido

O ferro dissolvido foi determinado durante os experimentos pelo método colorimétrico com orto-fenantrolina a 510 nm (ISO 6333). Nesse método o ferro solúvel reage com a 1,10-fenantrolina para formar um complexo alaranjado de intensidade de cor em proporção direta com a concentração de ferro. O ferro total é determinado adicionando-se um agente redutor, no caso, o ácido ascórbico, que reduz o ferro presente no estado férrico ao estado ferroso. As amostras foram filtradas em filtros 0,45  $\mu\text{m}$  com membrana de nylon (VWR) [143]. Os resultados são expressos em mg/L.

#### 4.4.5. Consumo de $\text{H}_2\text{O}_2$

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi determinada durante os experimentos pelo método colorimétrico com metavanadato, baseado na reação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) em meio ácido, que resulta na formação do cátion peroxovanádio de cor vermelha-alaranjada com absorvidade máxima em 450 nm [144].

#### 4.4.6. *Espectro de absorção*

O espectro de absorção entre 200 e 800 nm foi obtido usando um espectrofotômetro UV/Vis UNICAM Helios Alpha.

#### 4.4.7. *pH*

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH HANNA HI 4522, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### 4.4.8. *Temperatura*

A temperatura da solução foi controlada com o auxílio de um banho termostático Lab. Companion, model RW-0525G e medida por um termômetro acoplado ao medidor de pH HANNA HI 4522, imerso na solução durante toda a reação.

### **4.5. Estimação de parâmetros**

Um modelo matemático de pseudo-primeira ordem foi ajustado aos dados cinéticos experimentais como modelo matemático simples a partir do qual as constantes cinéticas podem ser adequadamente calculadas para comparar quantitativamente as várias reações sob condições distintas. Esse modelo cinético foi ajustado por um método de regressão não linear utilizando o software Fig. P para Windows da Fig. P Software Incorporated. Os parâmetros do modelo foram obtidos minimizando a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e previstos. O modelo foi avaliado via cálculo do desvio padrão relativo ( $\sigma_i$ ), coeficientes de regressão ( $R^2$ ) e variâncias residuais ( $S_R^2$ ).

### **4.6. Diagramas de especiação**

O cálculo da fração molar de cada espécie química em solução foi feito utilizando-se o programa MINEQL+ (versão 4.5 para WINDOWS), um *software* para modelagem de equilíbrio químico. As constantes de equilíbrio de cada espécie foram inseridas no banco de dados do programa para traçar os diagramas de especiação em função do pH do meio [145].

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos no tratamento dos fármacos diclofenaco e 3-amino-5-metilisoxazol utilizando processos oxidativos avançados em escala de bancada e em planta piloto.

### 5.1. Experimentos com diclofenaco

#### 5.1.1. Ensaio em escala de bancada

##### a) Degradação de DCF usando diferentes POAs em meio neutro

De acordo com as principais características de efluentes finais de estações de tratamento de esgotos (ETEs), um processo de nanofiltração irá gerar um concentrado (da ordem de mg/L) de micropoluentes e outros compostos orgânicos recalcitrantes [6, 22, 50, 58, 96]. A eficiência de diferentes POAs foi avaliada para degradação do diclofenaco, um dos micropoluentes mais encontrados em efluentes domésticos. Avaliou-se em valores de pH próximos à neutralidade e concentrações iniciais de DCF de 20, 10, 5 e 2 mg/L (o que corresponde a 8,1; 4,1; 2,0 e 0,8 mgC/L), o que é semelhante ao teor orgânico total de concentrados de nanofiltração considerando micropoluentes e/ou outros compostos orgânicos recalcitrantes.

O pH afeta fortemente a especiação e a solubilidade do DCF em solução (Fig. 5.1 a, b) ( $pK_a = 4,15$ ; solubilidade = 50 g/L em pH 7,0 e 25 °C) [59, 109] e desempenha um papel importante na sua degradação fotolítica e fotocatalítica. A ionização da molécula de DCF ocorre no grupo carboxílico. Em pH abaixo de 2,0, o DCF é uma molécula neutra (DCF-H). Para valores de pH maiores que 6,0, o DCF existe principalmente na forma aniônica como  $DCF^-$ , perdendo o hidrogênio no grupo carboxílico.

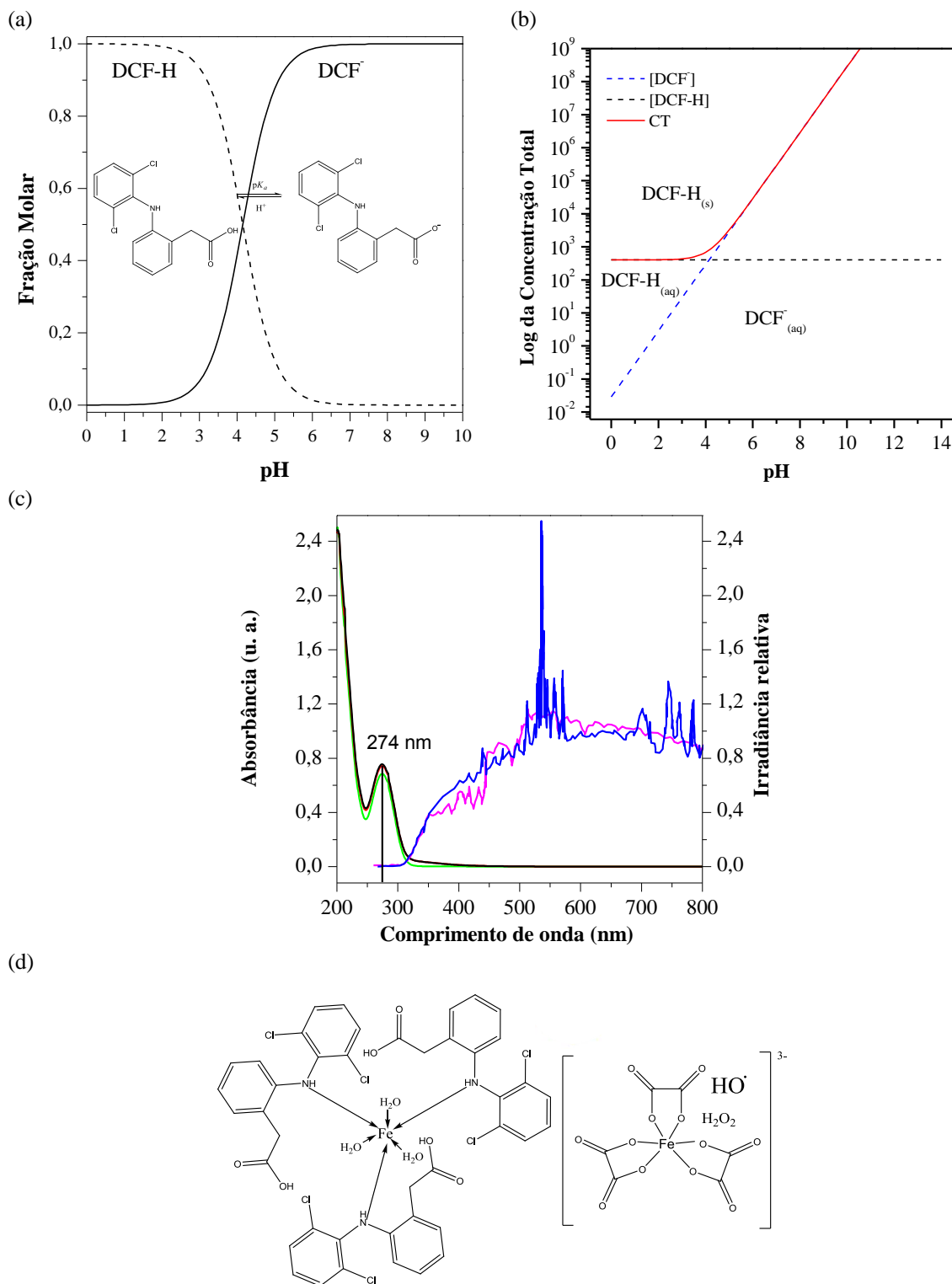


Figura 5.1. a) Diagrama de especiação do diclofenaco em solução aquosa; b) diagrama de solubilidade do DCF (solubilidade = 50 g/L,  $pK_a = 4,15$ ,  $K_{ps} = 2,8 \times 10^{-2} M^2$ ,  $T = 25^\circ C$ ) [59]; c) Espectro de absorção das soluções de diclofenaco: apenas DCF (—), DCF + Fe<sup>3+</sup> (—), DCF + ácido oxálico + Fe<sup>3+</sup> (—); espectro solar (—); espectro da lâmpada de Xenon (—); d) estruturas dos complexos ferro-diclofenaco (esquerda) e ferro-oxalato (direita).



A eficiência de diferentes POAs foi avaliada na degradação do fármaco DCF em pH 6,2  $\pm$  0,2 (limite inferior para descarte de águas residuais de acordo com a legislação Portuguesa, decreto-lei nº 236/98, de pH = 6,0), como mostrado na Figura 5.2. Na ausência de radiação UVA ( $H_2O_2$  e processo Fenton), a degradação ou mineralização do DCF foi desprezível, principalmente devido ao baixo poder oxidante do  $H_2O_2$  e precipitação de  $Fe^{3+}$ . Os processos UVA,  $H_2O_2$ /UVA e  $Fe^{3+}$ / $H_2O_2$ /UVA levaram a uma baixa remoção de DCF, devido a três principais razões: i) apenas uma pequena fração da radiação solar UVA-Vis é absorvida pela molécula DCF (Fig. 5.1 c); ii) a fotólise de  $H_2O_2$  não é significativa, uma vez que é necessária uma radiação abaixo de 280 nm para uma clivagem efetiva de  $H_2O_2$ , e os tubos de vidro borosilicato tem um *cut-off* (ponto de corte) de 280 nm; e iii) precipitação de  $Fe^{3+}$  [56]. Os resultados apresentados por diversos autores [59, 75, 76] mostraram as mesmas limitações para remoção de DCF usando POA em meio neutro. Por outro lado, a reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato aumentou substancialmente a eficiência de degradação do DCF (Fig. 5.2), principalmente pelo fato de evitar a precipitação de  $Fe^{3+}$  e aumentar a absorção de fótons solares até 580 nm (Fig. 5.1 a).

Após a redução acentuada da concentração de DCF no início da reação, uma taxa de reação lenta é observada (Fig. 5.2), que pode estar associada à competição de radicais hidroxila para degradação dos subprodutos inicialmente gerados e o fármaco DCF, e também para a formação de complexos DCF- $Fe^{3+}$  estáveis (quando os íons férricos livres estão disponíveis a partir da fotodescarboxilação de complexos ferrioxalato durante a reação), o que limita a foto-redução de  $Fe^{3+}$ , diminui a decomposição de  $H_2O_2$  (o consumo de  $H_2O_2$  negligenciável foi observado na primeira parte da reação de Fenton) e a eficiência global do processo de foto-Fenton. O íon  $Fe^{3+}$  coordena três moléculas de DCF através do grupo substituinte amino (Fig. 5.1 d), que atuam como ligantes monodentados de íons férricos, com três moléculas de água no exterior da esfera de coordenação,  $[Fe(DCF)_3(3H_2O)]$  [120]. De acordo com AGATONOVIC-KUŠTRIN *et al.* [120], as condições ideais para a formação do complexo correspondem a valores de pH maiores que 5,8-6,0, o que indica que as espécies  $DCF^-$  complexam mais facilmente com íons férricos (Fig. 5.1 b). Além disso, os complexos ferrioxalato são rapidamente fotodescarboxilados sob radiação visível, levando à precipitação de ferro, cessando a degradação do DCF. Uma razão molar de ferro/oxalato de 1:9 foi

necessária para alcançar degradação de DCF abaixo do limite de detecção (0,02 mg/L) e 63% de mineralização em 90 min (3,65 kJ<sub>UV</sub>/L) em pH 6,2 ± 0,2.

Apenas cerca de 0,81 kJ<sub>UV</sub>/L de energia UVA acumulada (20 min) foi necessário para atingir valores de remoção de DCF de 53%, 74% e 94%, utilizando razões molares de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 e 1:9, respectivamente. Uma remoção de DCF de apenas 25% após 3,65 kJ<sub>UV</sub>/L foi obtida com o processo de foto-Fenton, sem adição de ácido oxálico, principalmente devido à precipitação de Fe(OH)<sub>3(s)</sub> (Fig. 5.2), confirmando o papel importante de ácido oxálico para manter os complexos de ferro em solução. Um aumento na concentração de COD (COD/COD<sub>0</sub> > 1,0) foi observado no período sem radiação (antes de t = 0 min) devido à adição de ácido oxálico.

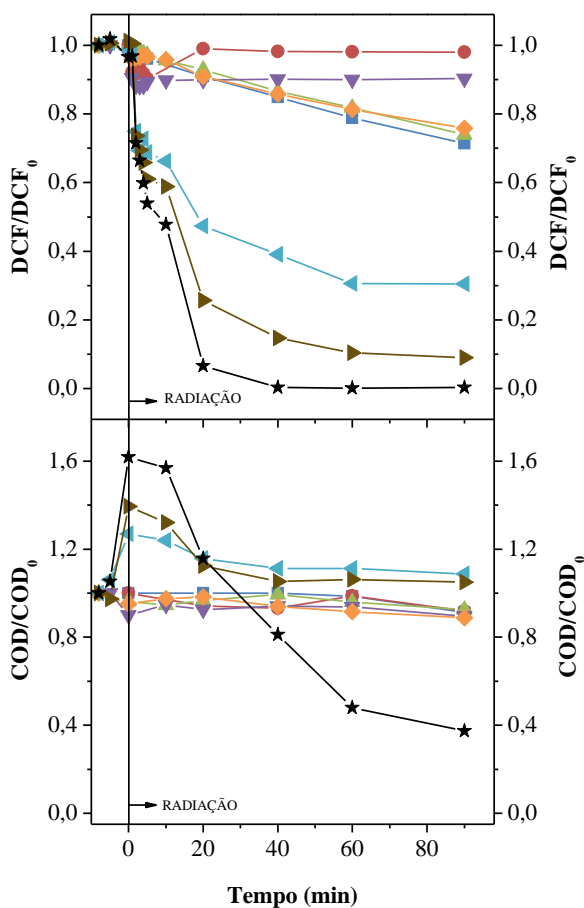


Figura 5.2. Efeito dos diferentes POAs na degradação do diclofenaco ([DCF]<sub>0</sub> = 20 mg/L) em pH 6,2 ± 0,2. (■) – UVA; (●) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (▲) – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA; (▼) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (◆) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA; (◄) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido oxálico/UVA (razão molar ferro/oxalato 1:3); (▸) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ ácido oxálico/UVA (razão molar ferro/oxalato 1:6); (★) – Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ ácido oxálico/UVA (razão molar ferro/oxalato 1:9). (tempo = 90 min, [Fe<sup>3+</sup>] = 2 mg/L, T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>).

TROVÓ & NOGUEIRA [87] reportaram a degradação completa de 33,4 mgDCF/L e 45% de mineralização em 10 min sob condições de pH semelhantes (pH = 5,0), com 68 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) e 0,2 mM de citrato férrico de amônio (acima dos limites de descarte de ferro impostas pela legislação Portuguesa, e dentro dos limites impostos pela legislação brasileira), utilizando radiação solar artificial em um sistema de bancada. No entanto, após o mesmo período de reação, valores de remoção de DCF de apenas 77% e 62%, foram alcançados em pH 6,0 e 7,0. A principal desvantagem do uso de complexos de citrato de amônio e ferro (III) é a liberação de íons amônio na solução, o qual deve ser removido antes do lançamento de efluentes em águas receptoras.

b) Efeito da razão molar ferro/oxalato e pH

Devido às elevadas doses de ácido oxálico necessárias com pH 6,2, a eficiência da reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato também foi avaliada em pH 5,0 ± 0,1 com 2,0 mgFe<sup>3+</sup>/L (0,036 mM) e utilizando razões molares de ferro/oxalato de 1:3 (com e sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 1:6. A Figura 5.3 mostra uma eficiência de degradação do DCF de aproximadamente 50% para o experimento sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que pode ser atribuído à fotodescarboxilação de complexos ferrioxalato levando à geração de espécies radicalares (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>•-</sup>; CO<sub>2</sub><sup>•-</sup>; O<sub>2</sub><sup>•-</sup>; HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que irão reagir com o ferro (II), conduzindo à formação de radicais <sup>•</sup>OH. A geração de 0,1 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi observada durante a reação, confirmando a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em reações intermediárias. Um possível mecanismo de formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por reações radicalares foi apresentado na Eq. 3.12.



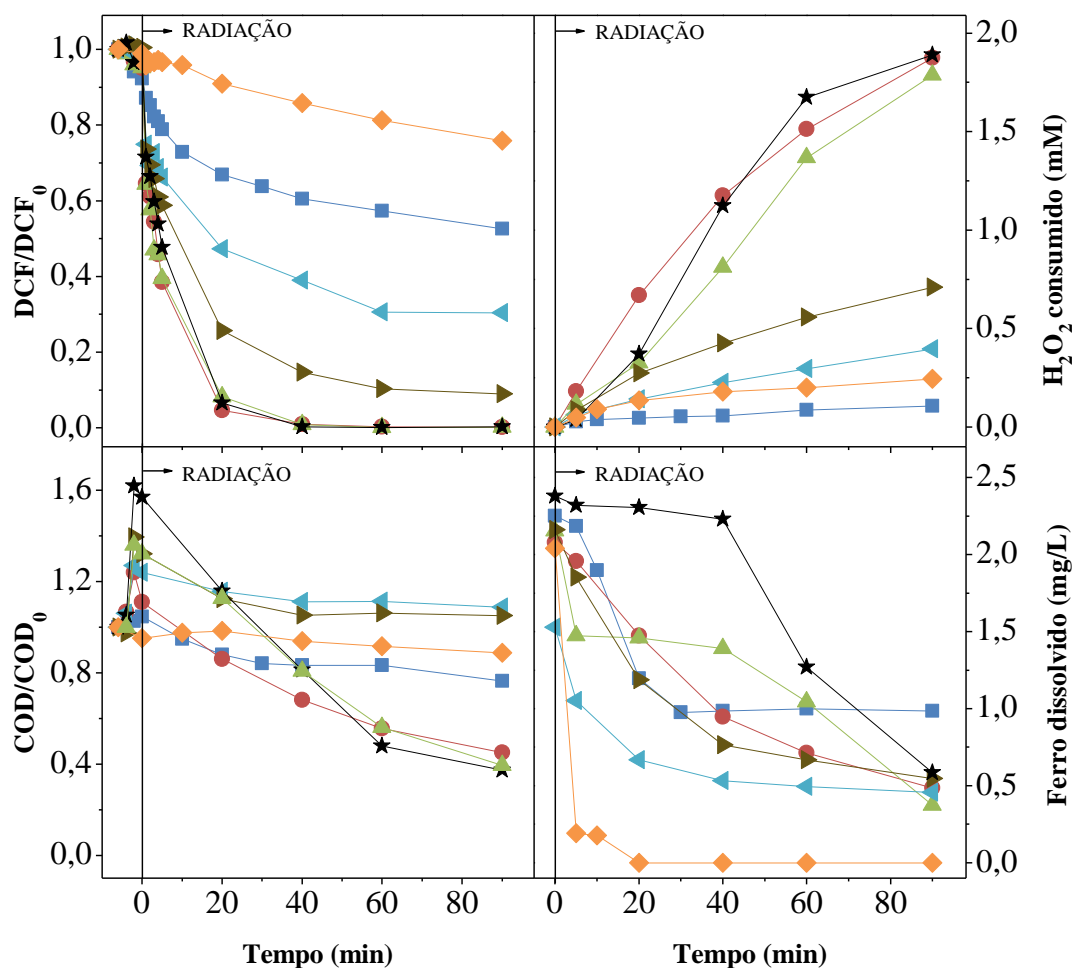


Figura 5.3. Avaliação da eficiência do processo foto-Fenton para diferentes proporções molares de ferro/oxalato em pH 5,0 (■) – 1:3 (sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (●) – 1:3 e (▲) – 1:6, em pH 6,2 (◄) – 1:3, (◄) – 1:6, (★) – 1:9, e (◆) – sem oxálico. ([DCF]<sub>0</sub> = 20 mg/L, [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg/L, T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>).

A Figura 5.3 apresenta remoção do fármaco DCF abaixo do limite de detecção do método analítico (< 0,02 mg/L) e aproximadamente 55% e 60% de mineralização em pH 5,0 usando razões molares ferro/oxalato de 1:3 e 1:6, respectivamente. Por outro lado, em pH 6,2, uma razão molar ferro/oxalato de 1:9 foi requerida para alcançar os mesmos resultados, como reportado no tópico anterior.

A Figura 5.4 apresenta o diagrama de especiação das espécies de ferro ([Fe]<sub>total</sub> = 0,036 mM) em função do pH, na ausência (a<sub>1</sub>) e na presença de ácido oxálico com diferentes concentrações (0,107, 0,215 ou 0,322 mM), o que corresponde a proporções molares de ferro/oxalato de 1:3 (b<sub>1</sub>), 1:6 (c<sub>1</sub>) ou 1:9 (d<sub>1</sub>). Os diagramas de especiação foram traçados no software MINEQL+, um sistema de modelagem de equilíbrio químico, e as reações de equilíbrio inseridas no programa são apresentadas na Tabela 5.1.

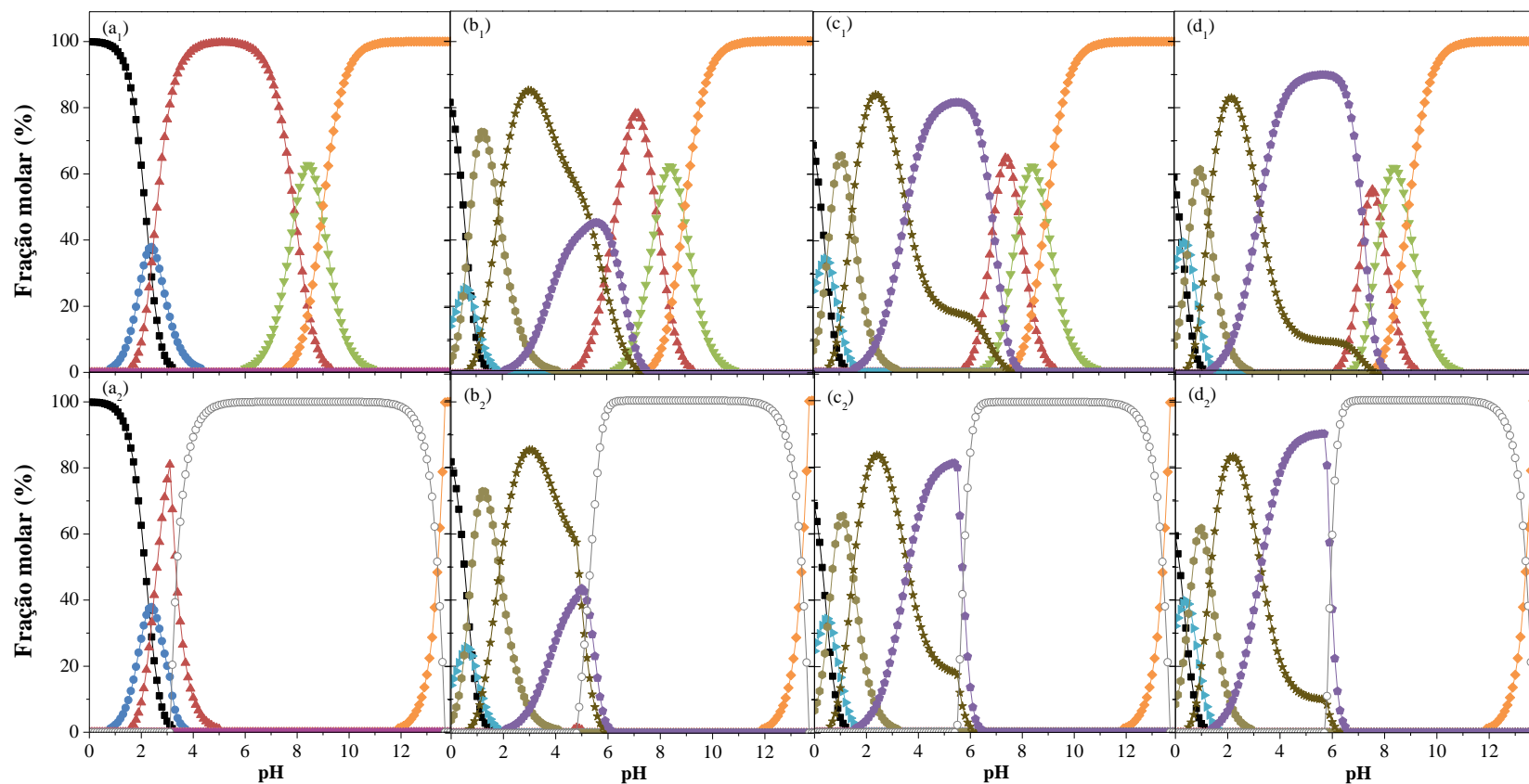


Figura 5.4. Diagrama de especiação do hidróxido férrico e espécies oxálicas em função do pH a) sem ácido oxálico, razão molar ferro/oxalato de b) 1:3, c) 1:6 e d) 1:9. (■) –  $\text{Fe}^{3+}$ ; (●) –  $\text{FeOH}^{2+}$ ; (▲) –  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ; (▼) –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; (◆) –  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ; (▶) –  $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ ; (◆) –  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ; (★) –  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ; (◆) –  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ; (○) –  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  ( $[\text{DCF}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  (2 mg/L);  $[\text{Ác. oxálico}] = 1,07 \times 10^{-1}$ ,  $2,14 \times 10^{-1}$  e  $3,22 \times 10^{-1} \text{ mM}$ , respectivamente, para razão molar de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 e 1:9;  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [145]. A formação da fase sólida de ferro  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  foi (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>) excluída e (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>) incluída no cálculo.

Tabela 5.1. Reações de equilíbrio e constantes de dissociação globais utilizadas nos diagramas de especiação de ferro para ensaios com DCF ( $T = 25^{\circ}\text{C}$  e  $I = 0 \text{ mM}^*$ ).

Reações	$\log K^*$	Referência
$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} OH^- + H^+$	-13,997	[145]
Complexos ferro-hidróxido		
$Fe^{3+} + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} FeOH^{2+} + H^+$	-2,187	[145]
$Fe^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K_2} Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-4,594	[145]
$2Fe^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K_3} Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-2,854	[145]
$Fe^{3+} + 3H_2O \xrightleftharpoons{K_4} Fe(OH)_{3(aq)} + 3H^+$	-12,56	[145]
$Fe^{3+} + 4H_2O \xrightleftharpoons{K_5} Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-21,588	[145]
$3Fe^{3+} + 4H_2O \xrightleftharpoons{K_6} Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-6,288	[145]
Complexos ferro-cloreto		
$Fe^{3+} + Cl^- \xrightleftharpoons{K_7} FeCl^{2+}$	1,48	[145]
$Fe^{3+} + 2Cl^- \xrightleftharpoons{K_8} FeCl_2^+$	2,13	[145]
$Fe^{3+} + 3Cl^- \xrightleftharpoons{K_9} FeCl_{3(aq)}$	1,13	[145]
Especiação do diclofenaco		
$DCF^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{a1}} HDCF$	4,15	[59, 76, 146]
Complexo ferro-diclofenaco		
$Fe^{3+} + 3DCF^- \xrightleftharpoons{K_{10}} Fe(DCF)_3$	8,10	[120]
Especiação do ácido oxálico		
$C_2O_4^{2-} + 2H^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} H_2C_2O_4$	5,52	[147]
$C_2O_4^{2-} + H^+ \xrightleftharpoons{K_{a3}} HC_2O_4^-$	4,27	[147]
Complexos ferro-oxalato		
$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{11}} Fe(C_2O_4)^+$	9,40	[148]
$Fe^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{12}} Fe(C_2O_4)_2^-$	16,20	[148]
$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{13}} Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	20,78	[148]
$Fe^{3+} + H^+ + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{14}} FeH(C_2O_4)^{2+}$	9,53	[148]

\*Valores do  $\log K$  encontrados na literatura foram corrigidos para  $I = 0 \text{ mM}$  usando a Equação de Davies [149]

A reação de equilíbrio entre  $DCF^-$  e  $Fe^{3+}$  levando à formação do complexo  $Fe(DCF)_3$ , também foi considerada para uma concentração de diclofenaco de  $20 \text{ mg/L}$  [120]. No entanto, para as condições de trabalho usadas e considerando a constante de equilíbrio relatada por AGATONOVIC-KUŠTRIN *et al.* [120], a fração molar do complexo  $Fe(DCF)_3$  é negligenciável.

Na ausência de ácido oxálico (Fig. 5.4 a) em pH 5,0 e 6,2 a espécie predominante de ferro é  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . Na presença de uma razão molar de ferro/oxalato de 1:3 (Fig. 5.4 b), em pH 5,0, as espécies de ferro predominantes são  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  (54,1%) e  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (42,3%). Aumentando o pH para 6,2, uma redução na fração molar de  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  (18,9%) e  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (39,1%), é observada e a espécie predominante de ferro é  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (41,2%). A fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato conduzirá à precipitação de ferro na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ , como pode ser observado nas Figs. 5.4 a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>. Na ausência de ácido oxálico, a precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  começa para valores de pH maiores que 3,1, e na presença de ácido oxálico, a precipitação apenas começa para valores maiores que 4,8. Para proporções molares de ferro/oxalato maiores que 1:3, todo o ferro é complexado com o oxalato e um excesso de íons oxalato permanece livre em solução, o que permite a formação contínua de complexos ferrioxalato, evitando a precipitação de hidróxidos férricos.

Os rendimentos quânticos ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,0$ ) para a fotólise de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ , utilizando-se luz monocromática a 313 ou 360 nm são  $0,14 \pm 0,04$  e  $0,017 \pm 0,003$ , respectivamente [150].  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  apresenta uma pequena absorção na região UVA-visível solar e uma baixa reatividade fotoquímica [151]. Complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalato absorvem ainda mais fortemente na região solar UVA-visível (290-570 nm) e também são fotoquimicamente mais reativos [152]. Os rendimentos quânticos para a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  em 436 nm ( $\text{pH} = 4,0$ ) são de  $1,0 \pm 0,25$  para  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  e de  $0,60 \pm 0,46$  e para  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  [153]. Como  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  e  $[\text{Fe}^{3+}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  são muito mais eficientemente fotolizados do que  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{FeOH}^{2+}$ , a formação de  $\text{Fe}^{2+}$  é mais rápida na presença de ácido oxálico. Considerando que a eficiência de degradação do DCF, o grau de mineralização e o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram semelhantes para as reações em pH 5,0 (razões molares ferro/oxalato de 1:3 e 1:6) e pH 6,2 (razão molar ferro/oxalato de 1:9), e como menores quantidades de ácido oxálico podem minimizar os custos de operação, mais ensaios foram realizados em pH 5,0 e razão molar ferro/oxalato de 1:3. Além disso, considerando-se um valor de pH inicial de 5,0, durante o tempo de fototratamento o pH aumentou e atingiu valor final próximo ao limite inferior legislado em Portugal de 6,0 e dentro dos valores legislados no Brasil (entre 5,0 e 9,0) (dados não apresentados; experiência realizada sem controle de pH), principalmente devido à fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato e, conseqüentemente, a mineralização

de ácido oxálico em dióxido de carbono e água.

c) Efeito da temperatura, radiação UVA, presença de íons inorgânicos e sequestradores de radicais

A Figura 5.5 mostra que, embora o efeito da temperatura da solução ( $T$ ), dentro da gama de temperaturas testadas (15-45°C), tenha sido insignificante na remoção de DCF, verificou-se um ligeiro aumento no consumo de  $H_2O_2$  (resultados não apresentados), principalmente atribuído à reação exotérmica de Fenton e decomposição de  $H_2O_2$  (a taxa de decomposição de peróxido de hidrogênio dobra cada vez que a temperatura aumenta 10°C). Para as temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C, os perfis de remoção de COD foram semelhantes (47%, 55% e 49%, respectivamente), e aumentando a temperatura para 45°C, a remoção de COD subiu para 72% após 90 min.

O aumento da irradiância UVA ( $I$ ) de 27,8 para 41,6  $W_{UV}/m^2$ , também mostrou uma influência desprezível na taxa cinética de reação (em relação à energia UVA). No entanto, para a irradiação de 59,9  $W_{UV}/m^2$ , a velocidade de reação diminuiu ligeiramente, uma vez que a quantidade de absorção de luz de espécies presentes na solução, principalmente complexos de ferro, considerando-se a radiação UVA-visível, não foi suficiente para absorver todos os fótons emitidos no comprimento óptico do reator, e provavelmente uma parte dos fótons foi perdida (Fig. 5.5). CHO *et al.* [83] avaliaram o sistema foto-ferrioxalato como uma tecnologia de desinfecção utilizando diferentes níveis de irradiância e observaram resultados semelhantes com o aumento a irradiância acima de um determinado valor. A diminuição do consumo de  $H_2O_2$  com o aumento da intensidade de radiação pode ser atribuída à predominância da via fotoquímica envolvendo a regeneração de íons férricos em detrimento da reação térmica de Fenton.



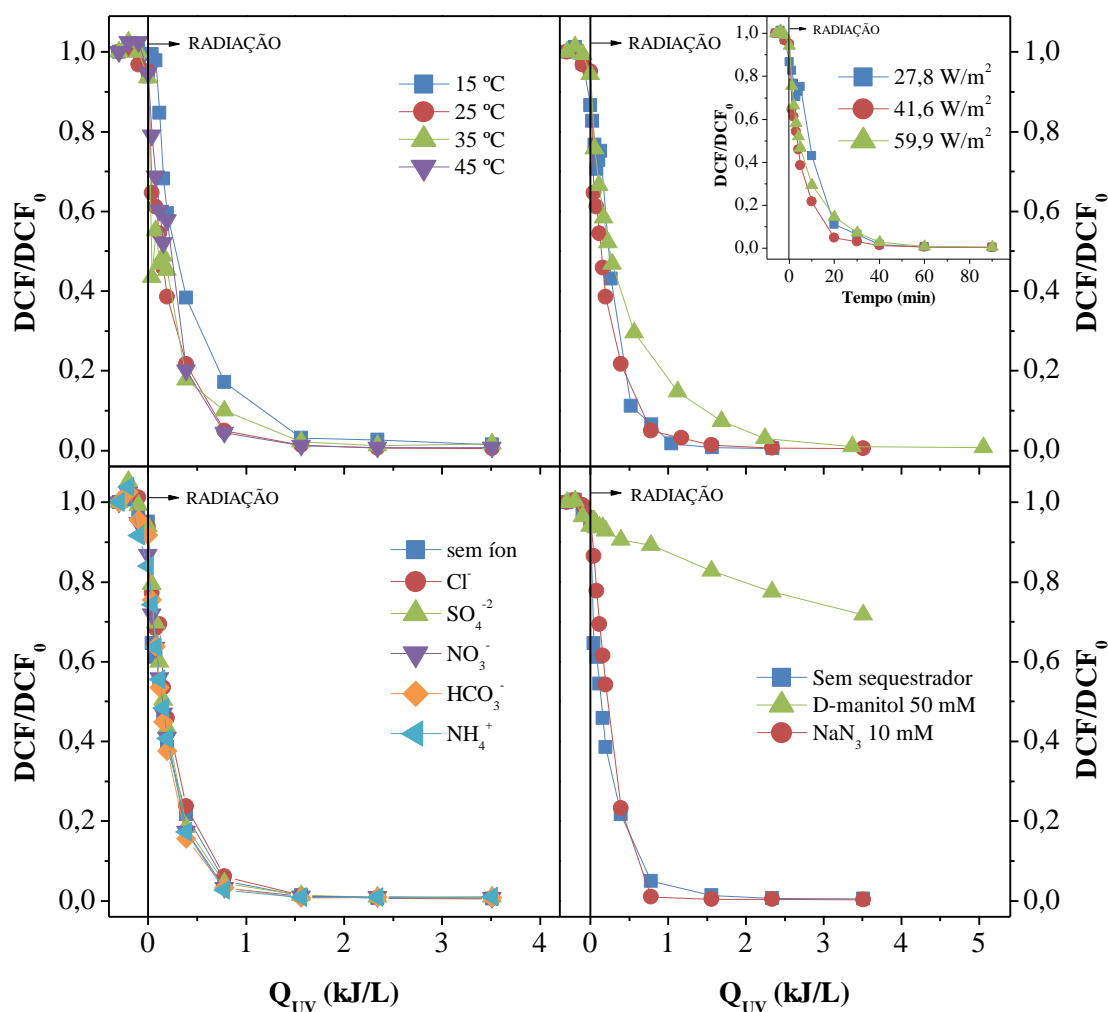


Figura 5.5. Avaliação da eficiência do processo UVA-Vis/ferrioxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes temperaturas, intensidades de radiação, íons inorgânicos e sequestradores de radicais ([DCF]<sub>0</sub> = 20 mg/L; tempo = 90 min; pH = 5,0; [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg/L; razão molar ferro/oxalato de 1:3, T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>).

A Figura 5.5 mostra que a presença de íons inorgânicos (0,1 g/L Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nas concentrações utilizadas, não interfere nas taxas de reação para remoção de DCF (Tabela 5.2). Da mesma forma, os perfis de degradação de COD foram semelhantes na presença de todos os íons inorgânicos, obtendo-se remoções de COD de 66%, 59%, 63%, 62% e 63% após 90 min, respectivamente, para as experiências com Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. De acordo com os diagramas de especiação das espécies de ferro (III), a presença de íons inorgânicos nas concentrações utilizadas (dados não apresentados), mostra um efeito insignificante sobre a razão molar das espécies predominantes de ferro, de acordo com o intervalo de valores de pH

utilizados neste trabalho e, conseqüentemente, a regeneração de íons férricos pela fotodescarboxilação de complexos ferrioxalato permaneceu inalterada.

Os sequestradores seletivos D-manitol (50 mM) e azida de sódio ( $\text{NaN}_3$  10 mM) foram utilizados para avaliar o papel das espécies reativas de oxigênio, radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), respectivamente, sobre a degradação fotocatalítica do fármaco DCF. A Figura 5.5 mostra que a degradação do DCF é atribuída principalmente ao ataque do radical  $\cdot\text{OH}$ , enquanto  $^1\text{O}_2$  desempenha um papel insignificante. O mecanismo de degradação também pode ser explicado pela participação das espécies radicalares geradas durante a fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato.

Tabela 5.2. Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para degradação e mineralização do DCF pelo processo UV-Vis/ferrioxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema em escala de bancada sob diferentes condições variáveis.

Exp	Condições iniciais								Modelo cinético de pseudo-primeira ordem									
	pH	Razão molar Fe <sup>3+</sup> :C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	I (W <sub>UV</sub> /m <sup>2</sup> )	T (°C)	Íon/ sequestrador	[DCF] <sub>0</sub> (mg/L)	[Fe <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> (mg/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (mM)	[Diclofenaco]				COD					
									k <sup>a</sup> (L/kJ)	r <sub>0</sub> <sup>b</sup> (mg/kJ)	R <sup>2</sup>	S <sub>R</sub> <sup>2</sup> (mg <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> )	Q <sub>UV</sub> <sup>e</sup> (kJ/L)	k <sup>c</sup> (L/kJ)	r <sub>0</sub> <sup>d</sup> (mg/kJ)	R <sup>2</sup>	S <sub>R</sub> <sup>2</sup> (mg <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> )	Q <sub>UV</sub> <sup>e</sup> (kJ/L)
1	5,0	1:3	41,6	25	-	20	2	2,2	4,5 ± 0,4	81 ± 7	0,966	1,57	< 0,8	0,30 ± 0,05	3,6 ± 0,1	0,990	0,13	< 3,7
2	5,0	1:3	41,6	25	-	20	1	2,2	2,5 ± 0,1	46 ± 2	0,987	0,14	< 0,2	0,20 ± 0,05	2,0 ± 0,4	0,945	0,80	< 3,7
3	5,0	1:3	41,6	25	-	10	2	1,1	4,6 ± 0,3	47 ± 3	0,992	0,24	< 0,8	0,8 ± 0,3	6 ± 2	0,942	2,13	< 3,7
4	5,0	1:3	41,6	25	-	10	1	1,1	2,5 ± 0,1	23 ± 1	0,988	0,08	< 0,4	0,20 ± 0,05	1,4 ± 0,2	0,876	0,25	< 3,7
5	5,0	1:3	41,6	25	-	5	2	0,56	5,6 ± 0,2	27 ± 1	0,993	0,03	< 0,8	0,8 ± 0,2	4 ± 1	0,982	1,30	< 3,7
6	5,0	1:3	41,6	25	-	5	1	0,56	3,9 ± 0,2	19 ± 1	0,990	0,03	< 0,4	0,3 ± 0,1	1,1 ± 0,3	0,898	0,47	< 3,7
7	5,0	1:3	41,6	25	-	2	2	0,22	5,5 ± 0,3	9,9 ± 0,5	0,999	0,02	< 0,8	0,30 ± 0,05	0,8 ± 0,1	0,888	0,08	< 3,7
8	5,0	1:3	41,6	25	-	2	1	0,22	2,9 ± 0,2	4,5 ± 0,3	0,984	0,00	< 0,8	0,5 ± 0,1	1,2 ± 0,2	0,912	0,05	< 2,4
9	5,0	1:3	41,6	15	-	20	2	2,2	1,9 ± 0,3	36 ± 5	0,962	3,27	< 1,6	0,3 ± 0,1	3,5 ± 0,7	0,994	2,48	< 3,7
10	5,0	1:3	41,6	35	-	20	2	2,2	4,5 ± 0,4	79 ± 7	0,971	1,36	< 1,6	0,3 ± 0,1	4,0 ± 0,8	0,923	3,19	< 3,7
11	5,0	1:3	41,6	45	-	20	2	2,2	4,4 ± 0,3	79 ± 5	0,980	0,39	< 0,2	0,7 ± 0,1	9 ± 1	0,961	0,90	< 2,4
12	5,0	1:3	27,8	25	-	20	2	2,2	4,2 ± 0,6	93 ± 9	0,974	1,89	< 1,6	0,40 ± 0,04	5,3 ± 0,3	0,990	0,14	< 2,4
13	5,0	1:3	59,9	25	-	20	2	2,2	2,3 ± 0,2	44 ± 3	0,990	0,93	< 3,5	0,20 ± 0,03	2,3 ± 0,3	0,899	0,93	< 5,3
14	5,0	1:3	41,6	25	Cl <sup>-</sup>	20	2	2,2	4,1 ± 0,3	82 ± 6	0,983	1,55	< 1,6	0,30 ± 0,06	3,7 ± 0,2	0,993	0,24	< 3,7
15	5,0	1:3	41,6	25	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	20	2	2,2	4,2 ± 0,2	76 ± 4	0,997	0,21	< 0,8	0,3 ± 0,1	3,6 ± 0,6	0,988	1,60	< 3,7
16	5,0	1:3	41,6	25	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	2	2,2	4,1 ± 0,2	70 ± 3	0,996	0,20	< 0,8	0,4 ± 0,1	5,0 ± 0,9	0,974	2,16	< 3,7
17	5,0	1:3	41,6	25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20	2	2,2	4,2 ± 0,2	71 ± 3	0,992	0,47	< 0,8	0,4 ± 0,1	5,9 ± 0,8	0,990	1,99	< 3,7
18	5,0	1:3	41,6	25	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	2	2,2	4,4 ± 0,1	79 ± 1	0,999	0,01	< 0,8	0,5 ± 0,1	5,6 ± 0,6	0,958	0,53	< 2,4
19	5,0	1:3	41,6	25	NaN <sub>3</sub>	20	2	2,2	3,4 ± 0,2	67 ± 3	0,988	0,50	< 0,8	1,5 ± 0,2	15 ± 2	0,979	0,40	< 1,6
20	5,0	1:3	41,6	25	D-manitol	20	2	2,2	0,10 ± 0,05	1,5 ± 0,1	0,993	0,02	< 3,7	-	-	-	-	-
21	5,0	1:6	41,6	25	-	20	2	2,2	5,4 ± 0,5	(11 ± 1)x10	0,967	1,99	< 2,4	0,2 ± 0,1	2,2 ± 0,7	0,975	4,26	< 3,7
22	6,0	1:3	41,6	25	-	20	2	2,2	0,9 ± 0,3	17 ± 5	0,988	13,9	< 2,4	0,04 ± 0,02	0,4 ± 0,2	0,832	0,99	< 3,7
23	6,0	1:6	41,6	25	-	20	2	2,2	1,4 ± 0,1	27 ± 5	0,999	0,00	< 0,8	0,02 ± 0,01	0,2 ± 0,2	0,913	0,85	< 3,7
24	6,0	1:9	41,6	25	-	20	2	2,2	4,2 ± 0,4	86 ± 7	0,978	1,40	< 1,6	0,2 ± 0,1	2,4 ± 0,9	0,947	5,65	< 3,7
25*	5,0	1:3	38,8	32	-	20	2	2,2	4,1 ± 0,2	66 ± 3	0,994	0,44	< 1,5	0,3 ± 0,1	3,8 ± 0,5	0,961	1,22	< 4,1

<sup>a</sup>Constante cinética de pseudo-primeira ordem para degradação do diclofenaco

<sup>b</sup>Taxa inicial de reação do diclofenaco

<sup>c</sup>Constante cinética de pseudo-primeira ordem para remoção do carbono orgânico dissolvido (COD)

<sup>d</sup>Taxa inicial de reação do COD

<sup>e</sup>Varição de energia considerada no cálculo dos coeficientes

\*Experimento em planta piloto

d) Efeito da concentração inicial de DCF

Estudos cinéticos foram também realizados no protótipo em escala de bancada, utilizando diferentes concentrações iniciais de diclofenaco ( $[DCF]_0 = 20, 10, 5$  e  $2$  mg/L;  $pH = 5,0$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0$  mg/L, razão molar ferro/oxalato de 1:3,  $T = 25$  °C e  $I = 41,6$   $W_{UV}/m^2$ ) durante 90 min (Fig. 5.6). A degradação do DCF mostra uma cinética de reação de primeira ordem (Tabela 5.2), o que está de acordo com os perfis de concentração de DCF adimensionais semelhantes (dados não mostrados) em função da energia UVA acumulada para todas as concentrações iniciais de DCF testadas.

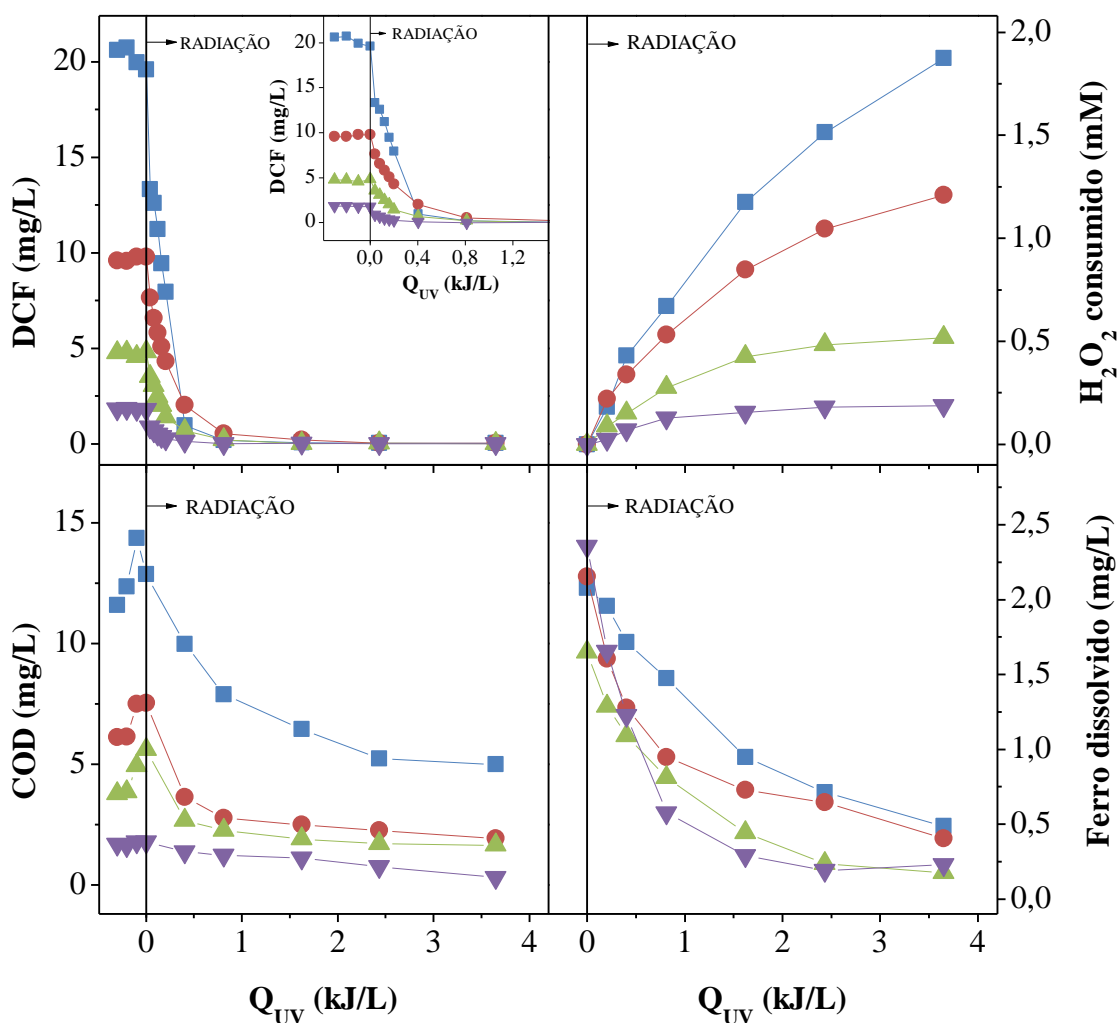


Figura 5.6. Comportamento cinético para diferentes concentrações iniciais de DCF.  $[DCF]_0 = (\blacksquare) 20,0$  mg/L,  $(\bullet) 10,0$  mg/L,  $(\blacktriangle) 5,0$  mg/L and  $(\blacktriangledown) 2,0$  mg/L. ( $pH = 5,0$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0$  mg/L, razão molar ferro/oxalato de 1:3,  $T = 25$  °C e  $I = 41,6$   $W_{UV}/m^2$ ).

Após 2,43 kJ<sub>UV</sub>/L, as concentrações de DCF estavam abaixo do limite de detecção (< 0,02 mg/L) e mais de 50% do COD inicial já haviam sido reduzidos para todas as condições testadas. O aumento da concentração inicial do fármaco levou a um aumento de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que maiores quantidades de oxidante foram necessárias para mineralizar as moléculas orgânicas.

Os perfis de redução de COD para as menores concentrações de DCF (10, 5 e 2 mg/L) incluem uma fase inicial caracterizada por um decaimento mais pronunciado e um período posterior, com um declínio mais lento. O período inicial rápido pode estar relacionado com a degradação dos complexos de Fe<sup>3+</sup>-oxalato, uma vez que doses mais baixas de DCF resultam em uma maior proporção entre o COD do ácido oxálico (2,6 mg/L em todos os ensaios) e do anti-inflamatório (11,4; 5,7; 2,8 e 1,1 mgC/L para 20; 10; 5 e 2 mgDCF/L, respectivamente).

### e) Efeito da concentração de ferro

Considerando que o ferro em menores concentrações reduz a quantidade de ácido oxálico necessária para a degradação de DCF utilizando a reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato, experiências adicionais foram realizadas usando concentração de ferro de 1,0 mgFe<sup>3+</sup>/L para as diferentes concentrações iniciais de DCF (pH = 5,0, razão molar ferro/oxalato de 1:3,  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $I = 41,6\text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ). Os melhores resultados foram observados com 2,0 mgFe<sup>3+</sup>/L, levando a um maior consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, cinética de degradação mais rápida e maior porcentagem de remoção de DCF e COD (Fig. 5.7). Para a experiência com [DCF]<sub>0</sub> = 2,0 mg/L, uma remoção de DCF e COD de 99,6% e 81,3%, respectivamente, foram encontrados para 2,0 mgFe<sup>3+</sup>/L contra 97,1% e 60,2% para 1,0 mgFe<sup>3+</sup>/L. Por outro lado, para a concentração mais elevada de DCF ([DCF]<sub>0</sub> = 20 mg/L), remoções de DCF e COD de 99,8% e 54,8%, respectivamente, foram encontrados na presença de 2,0 mgFe<sup>3+</sup>/L contra 93,9% e 46,9 % com 1,0 mgFe<sup>3+</sup>/L.

Apesar do fato de que as taxas de reação inicial para cada condição inicial de DCF diminuem quando a concentração de Fe<sup>3+</sup> é reduzida de 2,0 mg/L para 1,0 mg/L, tal como apresentado na Tabela 5.2, devido à menor formação de radicais hidroxila, a degradação completa de DCF ainda é possível utilizando quantidades muito baixas de ferro. Normalmente, essas baixas concentrações de ferro podem ser encontradas nas águas residuais urbanas (como esgotos), evitando a necessidade da adição de ferro [44].

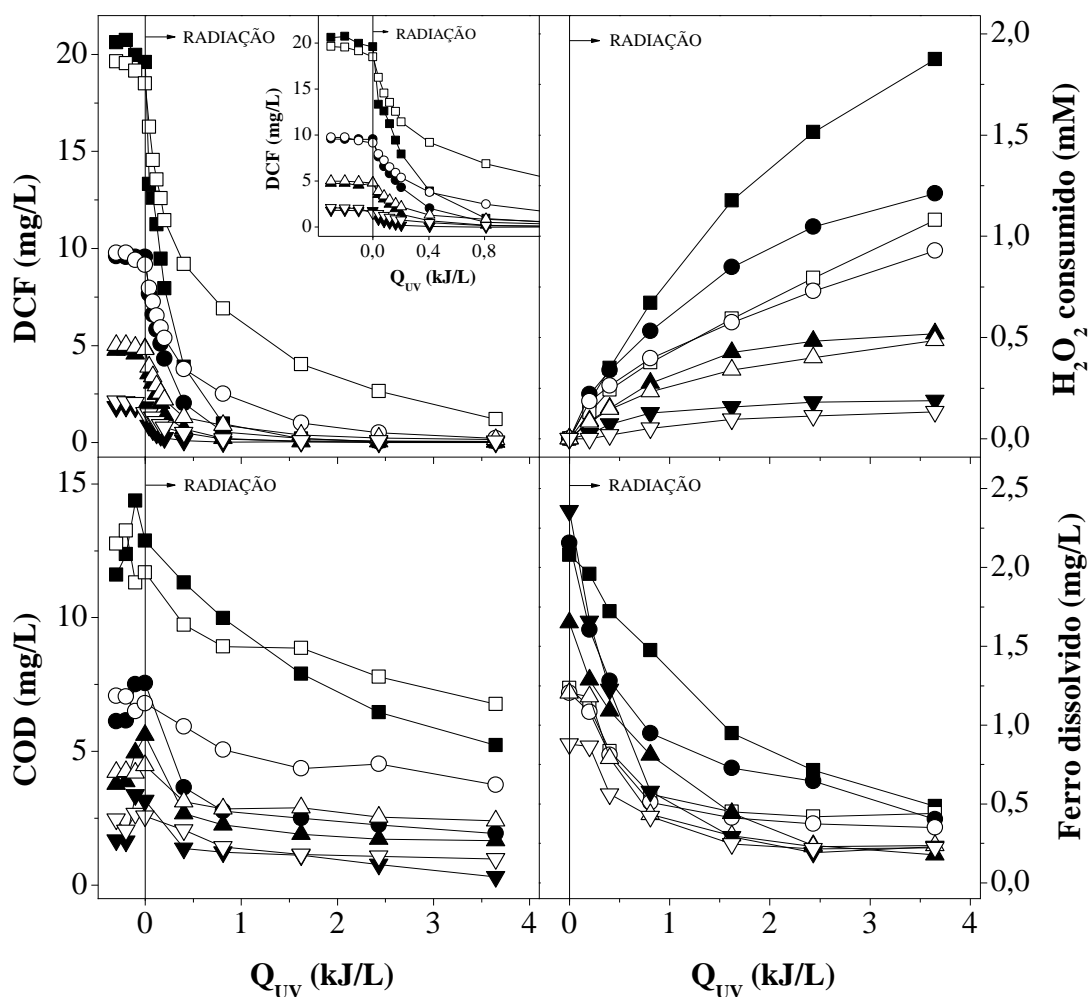


Figura 5.7. Comparação das reações UVA-Vis/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$  com  $1,0 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$  (símbolos abertos) e  $2,0 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$  (símbolos sólidos). (■, □)  $\text{DCF}_0 = 20 \text{ mg/L}$ , (●, ○)  $\text{DCF}_0 = 10 \text{ mg/L}$ , (▲, △)  $\text{DCF}_0 = 5,0 \text{ mg/L}$ , (▼, ▽)  $\text{DCF}_0 = 2,0 \text{ mg/L}$ . (pH = 5,0, razão molar ferro/oxalato de 1:3,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

### 5.1.2. Planta Piloto CPC Solar

#### a) Escala de bancada versus planta piloto CPC

Foram realizados ensaios em planta piloto de acordo com os melhores resultados obtidos em escala laboratorial, utilizando radiação solar natural,  $[\text{DCF}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , pH = 5,0, razão molar de ferro/oxalato de 1:3 e  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ . A temperatura média ( $T_m$ ) e a irradiância UVA ( $I$ ) observadas durante os experimentos foram de  $32 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $38,8 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ , respectivamente. Os perfis cinéticos em condições de pH controlado e não

controlado foram muito semelhantes (dados não apresentados). Os resultados da planta piloto mostraram perfis de degradação e mineralização do DCF semelhantes aos obtidos em escala laboratorial ( $T = 35\text{ °C}$  e  $I = 41,6\text{ W}_{UV}/\text{m}^2$ ), alcançando a completa remoção do DCF (concentração residual  $< 0,02\text{ mg/L}$ ) e 63% de mineralização após 90 min (Figura 5.8), enquanto no ensaio em escala de bancada a completa remoção e 50% de mineralização do fármaco foram alcançados. Os perfis de consumo de peróxido de hidrogênio e da concentração de ferro dissolvido também foram muito semelhantes em escalas de laboratório e piloto. Tendo em vista a boa reprodutibilidade da experiência em escala piloto, o aumento de escala do processo pode ser conseguido usando dados obtidos em escala laboratorial.

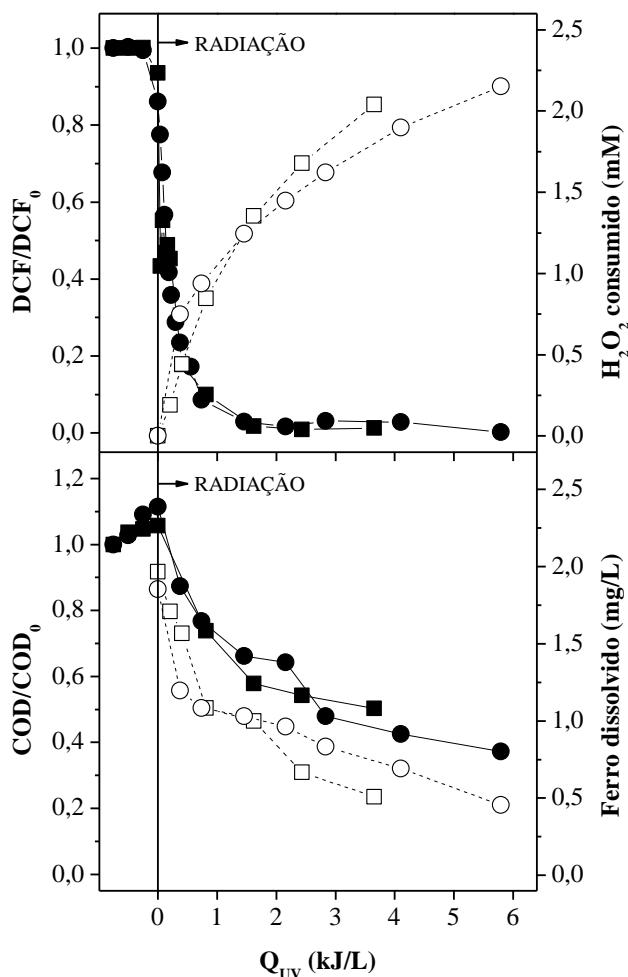


Figura 5.8. Resultados comparativos dos ensaios em (■, □) escala de bancada e (●, ○) planta piloto. Escala de bancada:  $T = 35\text{ °C}$  e  $I = 41,6\text{ W}_{UV}/\text{m}^2$ . Planta piloto:  $T = 32\text{ °C}$  e  $I = 38,8\text{ W}_{UV}/\text{m}^2$ . Símbolos sólidos: eixo da esquerda. Símbolos abertos: eixo da direita. ( $[\text{DCF}]_0 = 20\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ; razão molar ferro/oxalato de 1:3;  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0\text{ mg/L}$ ).

b) Evolução de cloreto, espécies de nitrogênio e ânions carboxilato de baixa massa molar

Espécies de cloreto e nitrogênio também foram avaliadas durante a degradação de DCF utilizando a reação foto-Fenton mediada por ferrioxalato (experimento em planta piloto). O nitrogênio contido na molécula de DCF foi quase totalmente convertido em nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), como foi observado por PÉREZ-ESTRADA *et al.* [76]. A quantidade total de espécies de cloro e de nitrogênio liberados para a solução é semelhante à quantidade teórica de nitrogênio e cloreto presentes na molécula de DCF, o que indica que a molécula de DCF é totalmente destruída, como pode ser visto no perfil de concentração de DCF (Fig. 5.9).

PÉREZ-ESTRADA *et al.* [76] apresentaram no estudo uma liberação muito lenta de espécies de cloreto e nitrogênio da molécula de DCF ( $[\text{DCF}]_0 = 50 \text{ mg/L}$ ), utilizando a reação de foto-Fenton em pH 2,8 (0,075 mM de ferro), sendo necessário mais de 100 min (irradiância UVA de  $30 \text{ W/m}^2$ ) para atingir a quantidade teórica de cloreto e de nitrogênio. Isto foi explicado pela contínua degradação, precipitação e re-dissolução do DCF em solução. Neste trabalho, utilizando pH próximo da neutralidade (pH 5,0), após 90 min de irradiação ( $t_{30W} = 40 \text{ min}$ , onde  $t_{30W}$  é o tempo experimental normalizado considerando uma constante de radiação UV de  $30 \text{ W/m}^2$ ), a concentração de DCF é inferior ao limite de detecção do método, e nos primeiros 20 min ( $t_{30W} = 9,2 \text{ min}$ ), mais de 90% do composto foi eliminado e, conseqüentemente, a liberação quase completa de íons cloreto e nitrogênio para a solução foi observada.



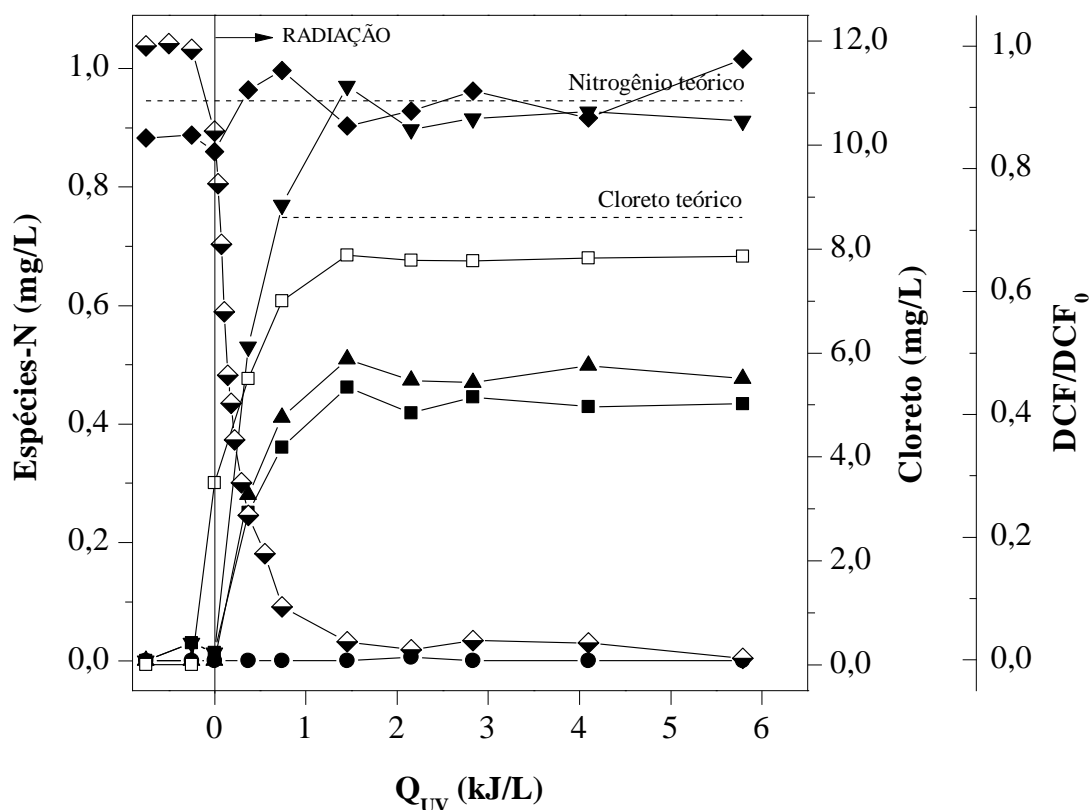


Figura 5.9. Concentrações de nitrogênio, cloreto e DCF no ensaio em planta piloto. (■) Nitrito, (●) Nitrato, (▲) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (▼) Soma das espécies de nitrogênio, (◆) Nitrogênio total medido, (□) Cloreto total, (◇) Diclofenaco. Linhas pontilhadas: Quantidade teórica de cloreto e nitrogênio. Símbolos sólidos: Espécies nitrogenadas. Símbolos abertos: Cloreto. Símbolos semi-abertos: DCF/DCF<sub>0</sub>. (tempo = 90 min; pH = 5,0; razão molar ferro/oxalato de 1:3; [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg/L).

Os ácidos carboxílicos de baixa massa molar (ACBMM) são os produtos finais de um processo oxidativo, em relação à degradação dos compostos orgânicos. Dos ACBMM analisados, apenas os ácidos oxálico e acético foram detectados, como mostrado na Figura 5.10. A concentração de ácido oxálico inicial é de cerca de 8,3 mg/L, o que corresponde, aproximadamente, à quantidade de ácido oxálico adicionado inicialmente (9,5 mg/L). Após a adição de íons férricos e sob luz UVA-visível, os complexos ferrioxalato são rapidamente fotodescarboxilados e a concentração de ácido oxálico diminui acentuadamente durante a reação. A concentração de ácido acético aumenta rapidamente depois de 10 min, atingindo os valores máximos em torno de 10 mg/L, o que corresponde a quase o total de carbono orgânico no final da reação. Íons acetato formam um complexo estável com os íons férricos que apresentam uma baixa

fotoatividade sob luz UVA-visível e o ácido acético é muito resistente ao ataque de radicais hidroxila e outras espécies reativas de oxigênio [154-156]. As baixas taxas de mineralização após 40 min de reação podem estar associadas, portanto, à presença de ácido acético ( $COD_{total} = 4,3 \text{ mg/L}$ ,  $COD_{oxálico + acético} = 4,3 \text{ mg/L}$ ,  $COD_{oxálico} = 0,4 \text{ mg/L}$  e  $COD_{acético} = 3,9 \text{ mg/L}$ ).

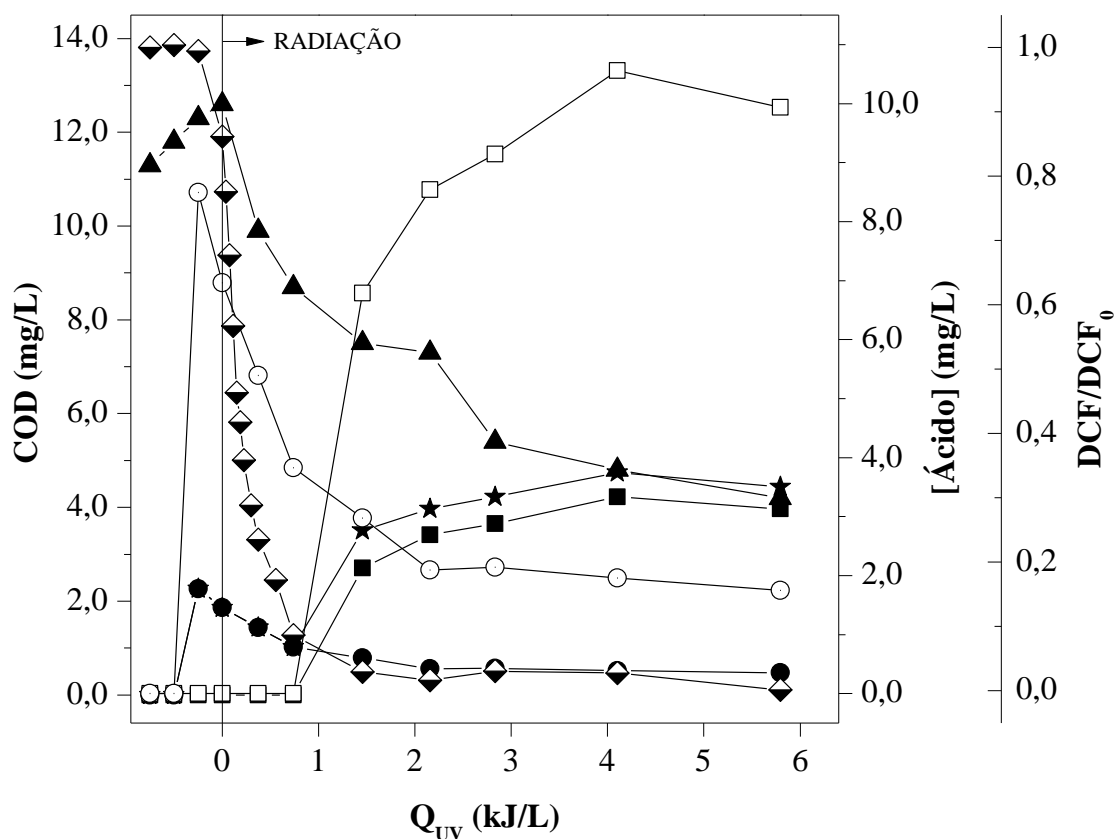


Figura 5.10. Ácidos carboxílicos identificados por HPLC no ensaio em planta piloto ( $[DCF_0] = 20 \text{ mg/L}$ ,  $pH = 5,0$ ; razão molar ferro/oxalato de 1:3;  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 32 \text{ °C}$  e  $I = 38,8 \text{ W}_{UV}/m^2$ ). Símbolos sólidos: Carbono orgânico dissolvido (COD); Símbolos abertos: Concentração de ácido; Símbolo semi-aberto: Concentração de DCF. (■, □) Ácido acético, (●, ○) Ácido oxálico, (▲) Total, (★) Soma dos ácidos acético e oxálico, (◆) Diclofenaco.

### 5.1.3. Síntese de resultados do fármaco DCF

Diante dos resultados apresentados e visando facilitar a visualização das eficiência de remoção dos tratamentos oxidativos, as Tabelas 5.3 e 5.4 são apresentadas.

Tabela 5.3. Resultados da degradação de 20 mg/L de DCF com diferentes processos de oxidação (tempo = 90 min; pH=6,2 ± 0,2; [Fe<sup>3+</sup>]= 2,0 ppm, T = 25°C, I = 41,6 W/m<sup>2</sup>).

Processo oxidativo	COD <sub>0</sub> (mg/L)	COD <sub>f</sub> (mg/L)	%Rem	DCF <sub>0</sub> (mg/L)	DCF <sub>f</sub> (mg/L)	%Rem
UV-A	12,36	11,28	8,7	20,8	14,9	28,6
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,76	11,73	8,1	19,6	19,2	2,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-A	12,14	11,23	7,5	19,7	14,6	25,9
Fenton	12,22	10,95	10,4	19,4	17,5	9,8
FF sem oxálico	12,26	10,89	11,1	19,4	14,7	24,2
FFF (1:3)	11,60	12,61	< 0*	19,6	6,0	69,5
FFF (1:6)	11,64	12,23	< 0*	19,6	1,8	90,8
FFF (1:9)	11,33	4,23	62,7	20,5	< 0,02	> 99,9
FFF (1:3) (pH=5)	11,60	5,23	54,9	20,6	< 0,02	> 99,9

\* Referente ao ácido oxálico que não foi totalmente degradado.

Tabela 5.4. Avaliação da influência da temperatura, intensidade de radiação, presença de íons inorgânicos e sequestradores de radicais na condição ótima de DCF (FFF, t = 90 min; pH = 5,0; razão molar ferro:oxalato de 1:3).

Condição	Interferente	% Remoção DCF	% Remoção COD
I = 41,6 W/m <sup>2</sup> , T = 25 °C, 0,1 g/L (íon)	Cl <sup>-</sup>	99,3	65,0
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	98,9	56,9
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99,2	63,2
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	99,3	61,4
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	99,0	62,7
T = 25°C	27,8 W/m <sup>2</sup>	99,3	62,2
	41,6 W/m <sup>2</sup>	> 99,9	55,0
	59,2 W/m <sup>2</sup>	99,1	56,0
I = 41,6 W/m <sup>2</sup>	15°C	98,4	51,0
	35°C	98,2	50,0
	45°C	99,4	74,4
I = 41,6 W/m <sup>2</sup> , T = 25°C	NaN <sub>3</sub> 10 mM	99,7	87,8
	D-Manitol 50 mM	28,2	-

## 5.2. Experimentos com 3-amino-5-metiloxazol

### 5.2.1. Ensaios em escala de bancada

#### a) Degradação de AMI usando diferentes POAs em meio neutro

Assim como realizado com o fármaco diclofenaco, avaliou-se a eficiência de diferentes POAs na degradação do composto AMI em  $\text{pH } 6,3 \pm 0,2$ , como mostrado na Figura 5.11. Observa-se que na ausência de radiação UVA ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e processo Fenton), a degradação ou mineralização do fármaco AMI é insignificante, principalmente devido à precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$  e ao baixo poder oxidante do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Da mesma forma, os processos foto-induzidos (UVA,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  e  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ) conduziram a uma remoção de AMI e COD insignificante, mostrando que a molécula de AMI não absorve radiação solar e que, conforme já comentado, a fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é significativa e ocorre precipitação de  $\text{Fe}^{3+}$ . Resultados semelhantes foram obtidos para o sistema de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  (dados não apresentados). Valores de  $\text{COD}/\text{COD}_0$  maiores que 1,0 foram observados antes do início da radiação devido à adição de ácido oxálico.

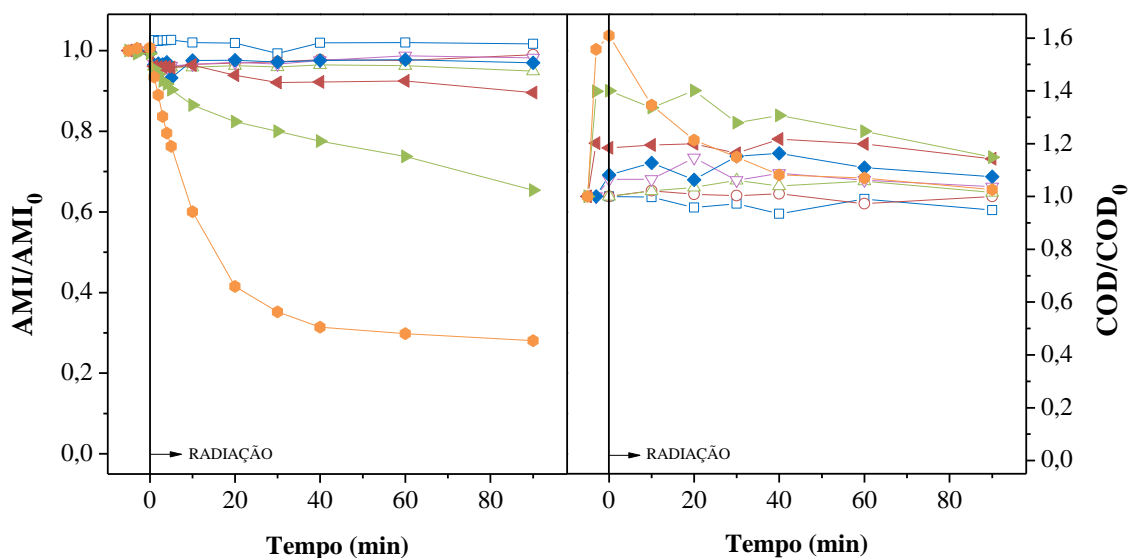


Figura 5.11. Efeito dos diferentes POAs na degradação do composto AMI ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ) em  $\text{pH } 6,3 \pm 0,2$ . ( $\square$ ) – UVA; ( $\circ$ ) –  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; ( $\triangle$ ) –  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ; ( $\nabla$ ) –  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ; ( $\diamond$ ) –  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ; ( $\blacktriangleleft$ ) –  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UVA}$  (1:3 – razão molar ferro/oxalato); ( $\blacktriangleright$ ) –  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UVA}$  (1:6 – razão molar ferro/oxalato); ( $\bullet$ ) –  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UVA}$  (1:9 – razão molar ferro/oxalato). (tempo = 90 min,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

Por outro lado, a reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato aumentou substancialmente a taxa de degradação de AMI, uma vez que a precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$  é evitada e a absorção de fótons solares aumenta até 580 nm. O perfil de concentração de AMI mostra um decaimento inicial rápido seguido por uma velocidade de reação lenta, o que pode estar associado à competição de radicais hidroxila para a degradação de subprodutos gerados inicialmente e o composto AMI, e também para a formação de complexos estáveis  $\text{AMI-Fe}^{3+}$  (quando os íons férricos livres estão disponíveis a partir da fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato durante a reação). Complexos estáveis  $\text{AMI-Fe}^{3+}$  podem limitar a foto-redução de  $\text{Fe}^{3+}$ , diminuindo a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (consumo negligenciável de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi observado na parte inicial do processo Fenton) e a eficiência global do processo de foto-Fenton. Entretanto, DIAS *et al.* [15] observaram que a intensificação do processo da reação foto-Fenton com complexos ferrioxalato foi capaz de reduzir a formação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  com o antibiótico sulfametoxazol, composto que contém a estrutura 3-amino-5-metilisoxazol, aumentando a eficiência da reação em valores de pH próximo à neutralidade (pH = 5,0) e utilizando concentração de ferro de 5,0 mg/L.

Os complexos ferrioxalato são rapidamente fotodescarboxilados sob radiação visível, levando à precipitação de ferro, paralizando a degradação do composto AMI. Uma razão molar de ferro/oxalato de 1:9 foi necessária para alcançar 72% de degradação de AMI em 90 min (3,65  $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ ) em pH  $6,3 \pm 0,2$  e uma mineralização negligenciável foi observada para todos os POAs testados nesta faixa de pH, sugerindo que em pH próximo à neutralidade a degradação oxidativa de AMI não conduz à completa mineralização e subprodutos recalcitrantes podem ser formados. WANG *et al.* [68] reportaram como possíveis subprodutos de degradação do composto AMI os ácidos oxálico, oxâmico, maleico, fórmico e acético, enquanto GONZALEZ *et al.* [53] citam como subprodutos o piruvaldeído e a cianamida ( $\text{H}_2\text{NCN}$ ). Cerca de 1,6  $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$  de energia UVA acumulada (40 min) foi necessária para alcançar valores de remoção de AMI de 7,8%, 22,5% e 68,6%, utilizando razões molares de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 e 1:9, respectivamente. Após 3,6  $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$  (90 min) apenas 3% de remoção de AMI foi obtida com o processo foto-Fenton sem adição de ácido oxálico, principalmente devido à precipitação de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ , confirmando o importante papel do ácido oxálico para manter os complexos de ferro em solução.

b) Reação foto-Fenton mediada por complexos ferro(III)/ligante orgânico

i. Efeito da razão molar ferro/oxalato e pH

Devido às elevadas doses de ácido oxálico necessárias em pH  $6,3 \pm 0,2$ , a eficiência da reação de foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato (FFF) também foi avaliada em diferentes pHs (3,5-6,3) e razões molares de ferro/oxalato (1:3, 1:6 e 1:9), com  $2,0 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$  ( $0,036 \text{ mM}$ ). A Figura 5.12 mostra a remoção do fármaco AMI, abaixo do limite de detecção do método analítico ( $< 0,02 \text{ mg/L}$ ), e cerca de 44% de mineralização em pH 3,5 utilizando razão molar ferro/oxalato de 1:3. Resultados semelhantes foram obtidos em pH 5,0, usando razão molar ferro/oxalato de 1:9, com 99,9% e 21% de remoção de AMI e COD, respectivamente.

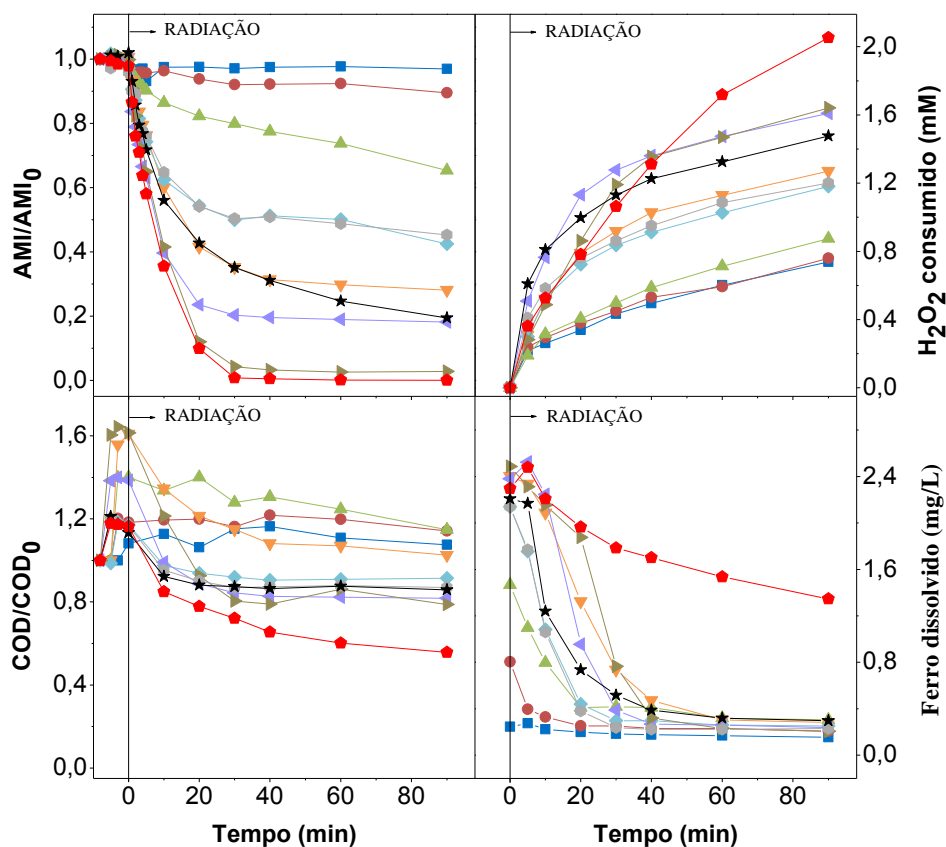


Figura 5.12. Avaliação da eficiência do processo UVA/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes razões molares ferro/oxalato e pHs controlados. Com razão molar ferro/oxalato de 1:3: (●) pH  $6,3 \pm 0,2$ ; (◆) pH 5,0; (●) pH 4,5; (★) pH 4,0; (◆) pH 3,5. Com razão molar ferro/oxalato de 1:6: (▲) pH  $6,3 \pm 0,2$ ; (▲) pH 5,0. Com razão molar ferro/oxalato de 1:9: (▼) pH  $6,3 \pm 0,2$ ; (▶) pH 5,0. (■) Sem ácido oxálico em pH  $6,3 \pm 0,2$ . ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ; tempo = 90 min;  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

A Fig. 5.12 mostra que há uma melhora da eficiência de degradação do fármaco à medida que se aumenta a proporção molar ferro/oxalato e/ou reduz-se o pH da reação. A melhora da eficiência também é proporcional ao maior consumo de  $H_2O_2$  e a maior quantidade de ferro dissolvido em solução. Comparando os resultados das reações com razão molar de ferro/oxalato de 1:3 em diferentes valores de pH, a remoção de AMI melhorou com a redução de pH 6,5 para pH 3,5 com perfil proporcional, o que pode ser atribuído à maior disponibilidade de ferro dissolvido em meio ácido, favorecendo as espécies de ferro em solução. Em meio neutro (pH 6,3 e 5,0), a razão molar ferro/oxalato de 1:3 não foi suficiente para oxidar a molécula de AMI, porém aumentando a razão molar de ferro/oxalato para 1:6 ou 1:9, aumentou-se a eficiência de remoção do fármaco. Uma baixa mineralização foi observada em todas as razões molares ferro/oxalato, provavelmente porque intermediários recalcitrantes foram formados [68].

Estudos espectrais infravermelhos e eletrônicos em complexos metal-AMI realizados por ZAMEERUDDIN *et al.* [124] indicaram que o composto AMI atua em complexos metálicos tanto como um ligante monodentado (ligado ao átomo de N ou O do anel), bidentado ou bidentado em ponte. MASSACESI *et al.* [125] estudaram o comportamento de coordenação do ligante AMI com sais de  $Fe^{3+}$  e observaram a atuação do composto como um ligante monodentado ligado ao átomo de nitrogênio, formando compostos hexacoordenados no estado sólido, como  $[Fe(AMI)_6](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $[Fe(AMI)_3Cl_3] \cdot H_2O$  e  $[Fe(AMI)_4Cl_2] \cdot Cl$ . A presença desses complexos em pHs mais elevados poderia justificar a baixa eficiência de reação em pH próximo da neutralidade e a maior velocidade de reação em meio ácido com a ausência desses complexos. Para confirmar essa hipótese, entretanto, dados referentes às constantes de equilíbrio desses complexos seriam necessários para traçar os diagramas de especiação, porém essas informações não foram encontradas na literatura e os diagramas foram traçados sem considerar estes compostos. A mesma dificuldade foi encontrada por DIAS *et al.* [15] para o antibiótico sulfametoxazol (SMX). Os autores apresentaram os diagramas de especiação considerando a constante de equilíbrio do complexo  $Fe^{3+}$ -sulfadiazina ao invés de  $Fe^{3+}$ -SMX, uma vez que o antibiótico SMX e a sulfadiazina apresentam estruturas similares e dados do complexo  $Fe^{3+}$ -SMX não foram obtidos na literatura.

O diagrama de especiação das espécies de ferro ( $[Fe]_{total} = 0,036$  mM) como função do

pH foi traçado considerando a reação de protonação/desprotonação do composto AMI (Figura 5.13) na ausência (a<sub>1</sub>) e na presença de ácido oxálico com diferentes concentrações (0,107, 0,215 ou 0,322 mM), correspondendo à proporções molares de ferro/oxalato de 1:3 (b<sub>1</sub>), 1:6 (c<sub>1</sub>) ou 1:9 (d<sub>1</sub>). As reações de equilíbrio consideradas para os diagramas de especiação são apresentadas na Tabela 5.5.

Os resultados observados foram semelhantes aos obtidos com o fármaco DCF. Na ausência de ácido oxálico em pH 6,3 e 5,0, a espécie predominante é Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (Fig. 5.13 a<sub>1</sub>). Na presença de uma razão molar de ferro/oxalato de 1:3 (Fig. 5.13 b<sub>1</sub>), em pH 5,0, as espécies de ferro predominantes são [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (53,6%) e [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (42,8%). Aumentando o pH para 6,3, uma redução na fração molar de [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (15,7%) e [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (36,5%), foi observada e a espécie predominante de ferro é Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (46,6%). Por outro lado, reduzindo o pH para 3,5, um aumento na fração molar de [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (80,6%) e uma redução na fração molar de [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (16,5%) é observada, sendo a espécie [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> predominante em pH 3,5 e 4,0. A fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato conduzirá à precipitação de ferro na forma de Fe(OH)<sub>3(s)</sub>, a partir de valores de pH de 4,9 (1:3), 5,5 (1:6) e 5,8 (1:9), como pode ser observado nas Figs. 5.13 b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub> e d<sub>2</sub>, respectivamente. Na ausência de ácido oxálico, a precipitação de ferridrita começa para valores de pH maiores que 3,1 (Fig. 5.13 a<sub>1</sub>). Nesse caso, para uma razão molar de ferro/oxalato de 1:3 (Fig. 5.13 b<sub>2</sub>), em pH 5,0, as espécies de ferro predominantes são [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (37,6%) e [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (43,9%), e a presença de 17,3% de Fe(OH)<sub>3(s)</sub> é observada. Aumentando o pH para 6,3, a espécie predominante é Fe(OH)<sub>3(s)</sub> (99,6%) e reduzindo o pH para 3,5, observa-se a presença de [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (80,6%), [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (16,5%) e [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (2,8%).

Os resultados da Fig. 5.12 mostraram, portanto, que a eficiência de degradação de AMI, o grau de mineralização e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram semelhantes para as reações FFF em pH 3,5 (razão molar ferro/oxalato de 1:3) e em pH 5,0 (razão molar ferro/oxalato de 1:9), com um desempenho ligeiramente melhor em pH 3,5. Por ser uma vantagem trabalhar em meio neutro, outros ligantes orgânicos foram testados para avaliar o comportamento nessa faixa de pH e comparar com os resultados obtidos com ácido oxálico. Por outro lado, valores de pH em torno de 3,5 são normalmente utilizados em



reações de foto-Fenton clássicas. Considerando estes aspectos, novos experimentos foram realizados para i) testar diferentes ligantes orgânicos próximos a pH neutro e ii) avaliar o processo de foto-Fenton clássico ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UVA$ ) em meio ácido (pHs 2,8; 3,5 e 4,0) na ausência de ácido oxálico.

Tabela 5.5. Reações de equilíbrio e constantes de dissociação globais utilizadas nos diagramas de especiação de ferro com o composto AMI ( $T = 25^\circ C$  e  $I = 0 \text{ mM}^*$ ).

Reações	log $K^*$	Referência
$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} OH^- + H^+$	-13,997	[145]
Complexos ferro-hidróxido		
$Fe^{3+} + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} FeOH^{2+} + H^+$	-2,187	[145]
$Fe^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K_2} Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-4,594	[145]
$2Fe^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K_3} Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-2,854	[145]
$Fe^{3+} + 3H_2O \xrightleftharpoons{K_4} Fe(OH)_{3(aq)} + 3H^+$	-12,56	[145]
$Fe^{3+} + 4H_2O \xrightleftharpoons{K_5} Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-21,588	[145]
$3Fe^{3+} + 4H_2O \xrightleftharpoons{K_6} Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-6,288	[145]
Complexos ferro-cloreto		
$Fe^{3+} + Cl^- \xrightleftharpoons{K_7} FeCl^{2+}$	1,48	[145]
$Fe^{3+} + 2Cl^- \xrightleftharpoons{K_8} FeCl_2^+$	2,13	[145]
$Fe^{3+} + 3Cl^- \xrightleftharpoons{K_9} FeCl_{3(aq)}$	1,13	[145]
Complexos ferro-sulfato**		
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{10}} FeSO_4^+$	4,050	[145]
$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{11}} Fe(SO_4)_2^-$	5,380	[145]
Equilíbrio de protonação/desprotonação AMI		
$AMI^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{a1}} HAMI$	2,63	[121]
Equilíbrio de protonação/desprotonação do ác. oxálico		
$C_2O_4^{2-} + 2H^+ \xrightleftharpoons{K_{a2}} H_2C_2O_4$	5,52	[147]
$C_2O_4^{2-} + H^+ \xrightleftharpoons{K_{a3}} HC_2O_4^-$	4,27	[147]
Complexos ferro-oxalato		
$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{12}} Fe(C_2O_4)^+$	9,40	[148]
$Fe^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{13}} Fe(C_2O_4)_2^-$	16,20	[148]
$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{14}} Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	20,78	[148]
$Fe^{3+} + H^+ + C_2O_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{15}} FeH(C_2O_4)^{2+}$	9,53	[148]

\*Valores do log  $K$  encontrados na literatura foram corrigidos para  $I = 0 \text{ mM}$  usando a Equação de Davies [149]

\*\* Reações consideradas nos diagramas com processo foto-Fenton convencional (fonte de ferro:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )

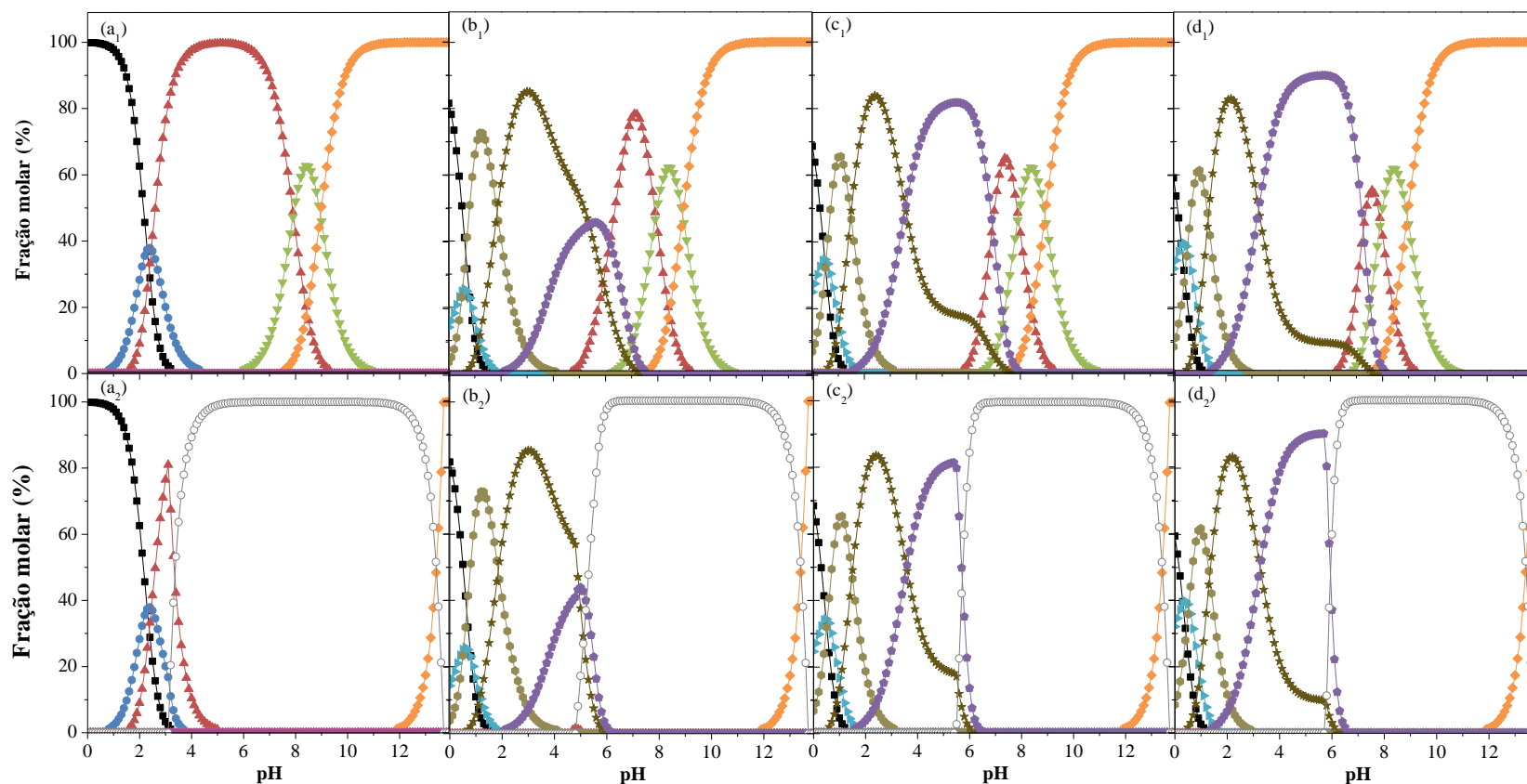


Figura 5.13. Diagrama de especiação de hidróxido férrico e espécies oxálicas em função do pH a) sem ácido oxálico, razão molar ferro/oxalato de b) 1:3, c) 1:6 e d) 1:9. (■) –  $\text{Fe}^{3+}$ ; (●) –  $\text{FeOH}^{2+}$ ; (▲) –  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ; (▼) –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ; (◆) –  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ; (▶) –  $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ ; (◆) –  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ; (★) –  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ; (◆) –  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ; (○) –  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  (2 mg/L);  $[\text{Ác. oxálico}] = 1,07 \times 10^{-1}$ ,  $2,14 \times 10^{-1}$  e  $3,22 \times 10^{-1} \text{ mM}$ , respectivamente, para razão molar de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 e 1:9;  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [145]. A formação da fase sólida de ferro  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  foi (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>) excluída e (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>) incluída no cálculo.

ii. Efeito dos complexos ferro-citrato e ferro-EDDS

Buscando avaliar o processo foto-Fenton com outros agentes complexantes em pH quase neutro, foram realizados experimentos utilizando o ácido cítrico e EDDS como ligantes orgânicos, com uma razão molar de  $\text{Fe}^{3+}$ /ligante orgânico de 1:1 para ambos, que corresponde aos complexos mais fortes e estáveis para estes ligantes [79, 89, 94, 157, 158].

De acordo com os resultados apresentados na Fig. 5.14, tanto o citrato quanto o EDDS não mostraram melhor desempenho na degradação do composto AMI com relação ao oxalato. Na presença do complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS, a taxa de degradação foi maior que  $\text{Fe}^{3+}$ -citrato e muito semelhante à taxa de reação com  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalato. A degradação de AMI reduziu quando se alterou a fonte de  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS para  $\text{Fe}^{2+}$ -EDDS e a remoção de COD foi negligenciável para todas as condições testadas. Essa inibição não pode ser atribuída à competição pela absorção de luz entre o  $\text{Fe}^{2+}$ -EDDS e peróxido de hidrogênio, uma vez que a contribuição para a produção do radical  $\bullet\text{OH}$  pela fotólise direta pode ser desprezada (Fig. 5.11). No entanto, os radicais  $\bullet\text{OH}$  fotogerados podem reagir tanto com AMI quanto com complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -ligante, que podem contribuir para diminuir a reatividade com AMI. As baixas taxas de reação de foto-Fenton podem ser atribuídas principalmente à formação de complexos férricos com intermediários presentes em solução, reduzindo o rendimento quântico da formação de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), o que também pode explicar o elevado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Portanto, os resultados com os complexos  $\text{Fe}^{3+}$ -citrato e  $\text{Fe}^{3+}$ -EDDS não mostraram melhora no desempenho do processo em comparação ao complexo  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalato. Experimentos considerando a reação foto-Fenton clássica foram investigados.

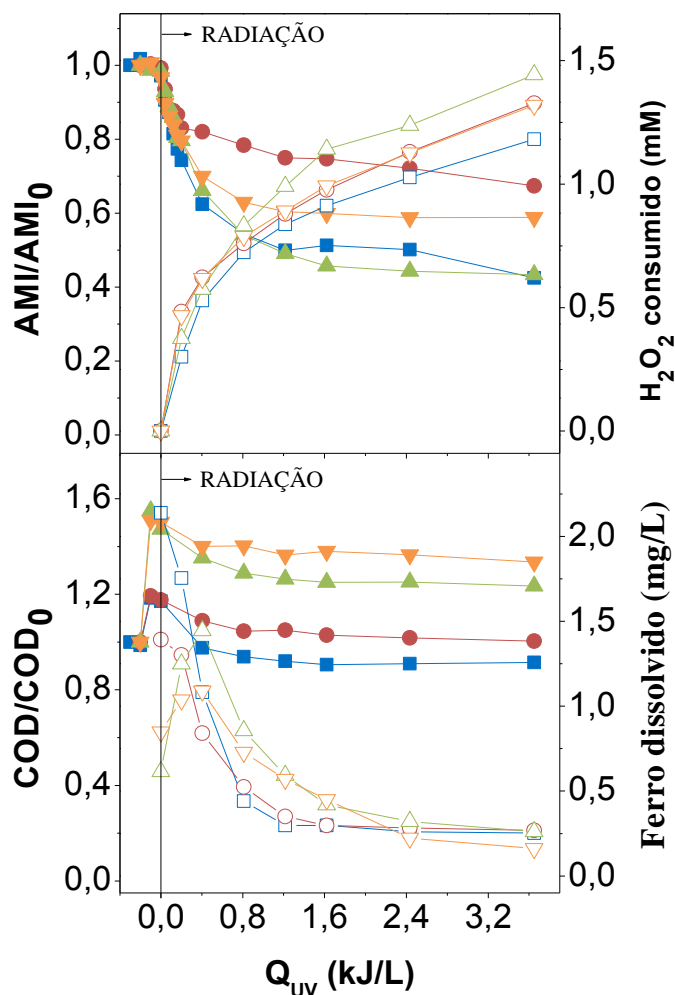


Figura 5.14. Influência dos ligantes orgânicos na reação UVA-Vis/Fe:Ligante/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 5,0. (■, □) 1:3 Fe<sup>3+</sup>:Oxalato; (●, ○) 1:1 Fe<sup>3+</sup>:Citrato; (▲, △) 1:1 Fe<sup>3+</sup>:EDDS, (▼, ▽) 1:1 Fe<sup>2+</sup>:EDDS (pH 7,0). Símbolos sólidos: eixo da esquerda. Símbolos abertos: eixo da direita. ([AMI]<sub>0</sub> = 20 mg/L, [Fe<sup>3+</sup>] ou [Fe<sup>2+</sup>] = 2,0 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 104 mg/L, T = 25 °C e I = 41,6 W<sub>UV</sub>/m<sup>2</sup>).

c) Tratamento com foto-Fenton convencional Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA-Vis

i. Comparação entre foto-Fenton modificado e convencional

O pH ótimo para as reações convencionais de foto-Fenton é de 2,8, não apenas porque a espécie predominante de ferro em solução é FeOH<sup>2+</sup>, que é o complexo de íon férrico mais fotoativo em água, mas também porque se evita a precipitação de ferro [158]. No entanto, a necessidade de acidificação no processo de foto-Fenton é frequentemente descrita como uma das suas principais desvantagens, devido ao custo adicional

associado à acidificação e subsequente neutralização. Ao se adicionar ácido oxálico, o pH da solução diminui, porém durante a reação o ácido oxálico é degradado e o pH volta a subir para o pH inicial (antes da adição do ácido oxálico). Em um efluente real, essa redução de pH devido à adição do ácido oxálico pode ser pequena devido à alcalinidade do efluente, o que torna o processo intensificado com ferrioxalato muito atraente, pois possibilita trabalhar em pH próximo à neutralidade e os custos com ácido oxálico são baixos quando comparados aos custos de acidificação e neutralização tradicional.

Os melhores resultados usando o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato foram obtidos para a razão molar ferro/oxalato de 1:9 em pH 5,0 e razão molar ferro/oxalato de 1:3 em pH 3,5. Sabendo que o pH 3,5 é um valor próximo ao pH utilizado no processo foto-Fenton convencional, experimentos adicionais foram realizados em meio ácido usando a reação de foto-Fenton convencional ( $\text{Fe}^{2+}$ /UVA-Vis/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  usadas foram de 2,0 mg/L e 3,0 mM (~ 104 mg/L), respectivamente. A Figura 5.15 apresenta os perfis de degradação e mineralização de AMI para reações com diferentes pHs iniciais usando FFC (2,8; 3,5 e 4,0) e FFF com razão molar ferro/oxalato de 1:3 (5,0; 4,5; 4,0 e 3,5), a uma temperatura constante ( $T$ ) de 25°C, irradiância ( $I$ ) de 41,6  $\text{W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$  e concentrações de ferro de 2,0 mg/L. Dois experimentos adicionais FFF (um utilizando o dobro da concentração de ferro (4,0 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$ ) e outro com o melhor resultado encontrado em pH 5,0 e razão molar ferro/oxalato de 1:9) são também apresentados na Fig. 5.15 para fins comparativos.

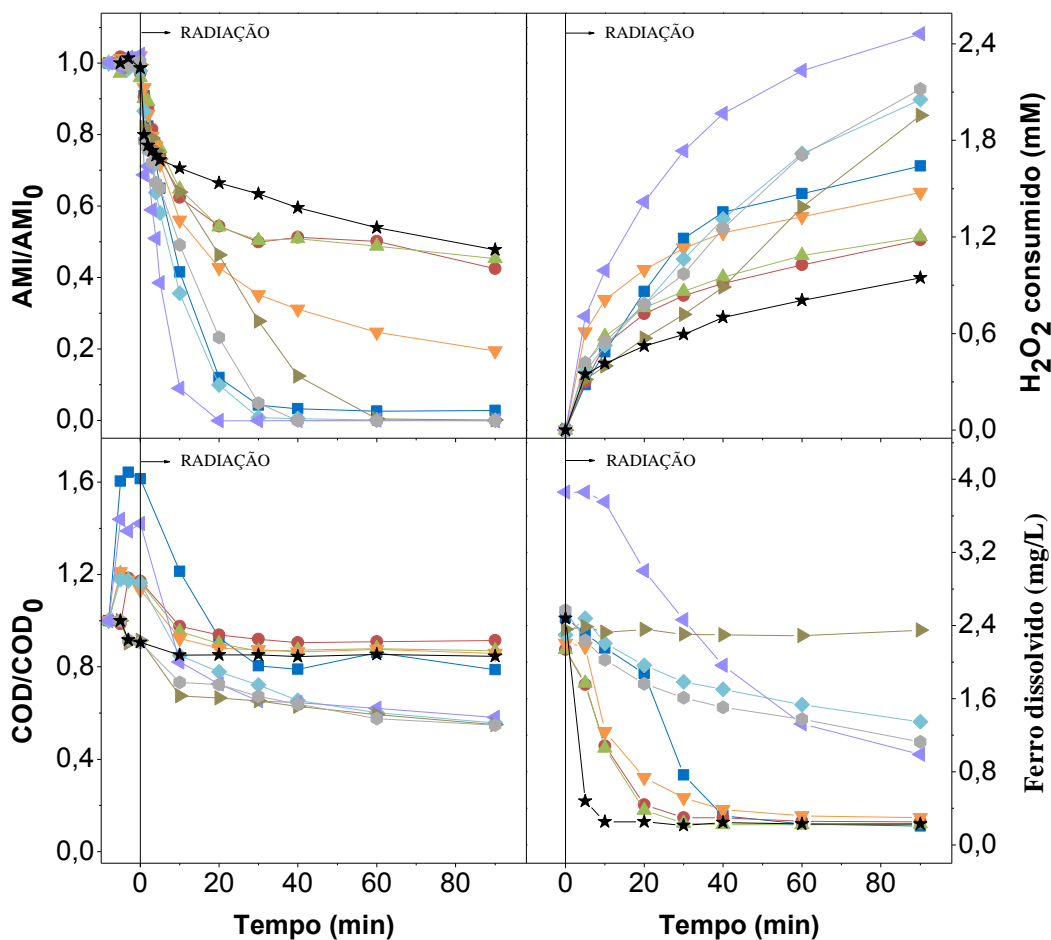


Figura 5.15. Comparação dos processos foto-Fenton com ferrioxalato (FFF) e foto-Fenton clássico (FFC). UVA/ferrioxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes pHs: (■) 1:9 – pH 5,0; (●) 1:3 – pH 5,0; (▲) 1:3 – pH 4,5; (▼) 1:3 – pH 4,0; (◆) 1:3 – pH 3,5; (◄) 1:3 – pH 3,5 (dobro da concentração inicial de ferro,  $[\text{Fe}^{3+}] = 4,0 \text{ mg/L}$ ). UVA/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ : (►) pH 2,8; (●) pH 3,5; (★) pH 4,0. ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , tempo = 90 min,  $[\text{Fe}^{2+}]$  ou  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

Para os experimentos UVA/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma degradação de AMI abaixo do limite de detecção ( $< 0,02 \text{ mg/L}$ ) e remoções de COD de 45,0% e 45,2% para os pHs 2,8 e 3,5, respectivamente, foram obtidas após 90 min de reação. Por outro lado, em pH 4,0, apenas 16% de mineralização e 52,3% de remoção de AMI foram atingidos após 90 min devido à precipitação de ferro. Segundo o diagrama apresentado na Fig. 5.16, em pH 2,8 a espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (63,5%) predomina seguida da espécie mais fotoativa  $\text{FeOH}^{2+}$  (27,2%) e as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (7,6%) e  $\text{FeSO}_4^+$  (1,7%) também são observadas (Fig. 5.16 a). Aumentando o pH para 3,5, a predominância da espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (92%) aumenta, a presença da espécie  $\text{FeOH}^{2+}$  (2,5%) diminui e a espécie  $\text{FeSO}_4^+$  já não é mais

observada. Ao se considerar a formação da fase sólida  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$  (Fig. 5.16 b), a precipitação de ferridrita começa para valores de pH maiores que 3,2, e em pH 4,0 o precipitado  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$  (89,2%) corrobora e justifica a menor eficiência de remoção.

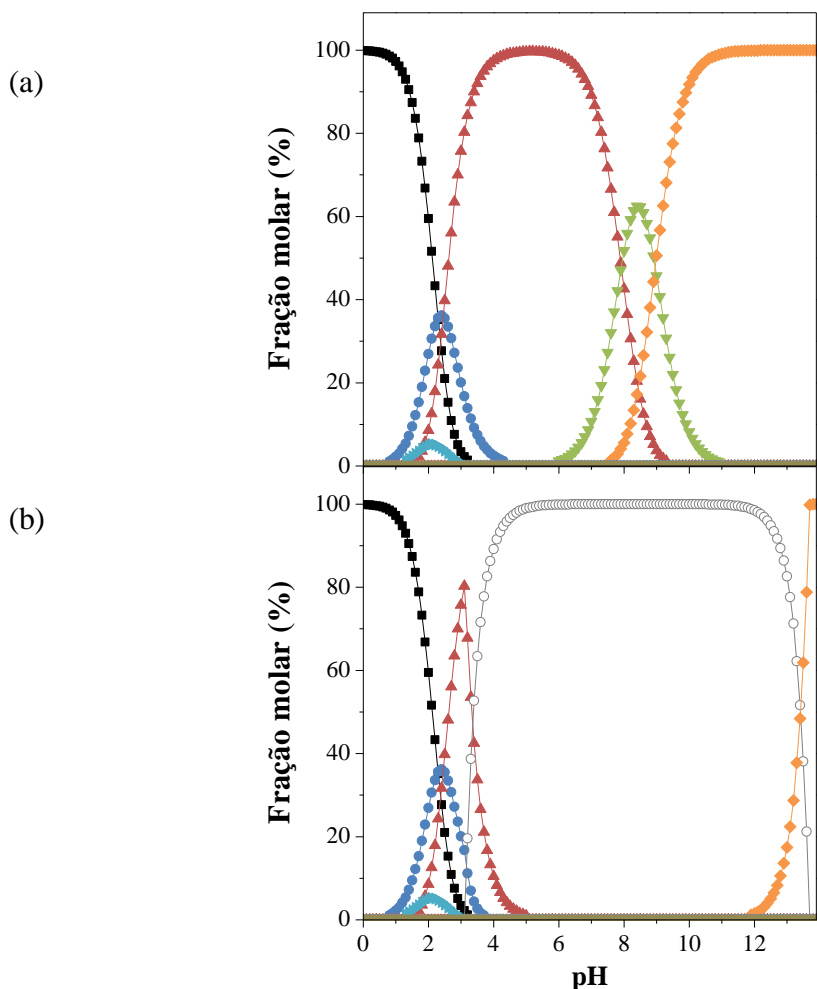


Figura 5.16. Diagrama de especiação de hidróxidos férricos e ferro-sulfatos em função do pH. (■) –  $\text{Fe}^{3+}$ ; (●) –  $\text{FeOH}^{2+}$ ; (▲) –  $\text{Fe(OH)}_2^+$ ; (▼) –  $\text{Fe(OH)}_3$ ; (◆) –  $\text{Fe(OH)}_4^-$ ; (▶) –  $\text{FeSO}_4^+$ ; (◆) –  $\text{FeSO}_4^{2-}$ ; (○) –  $\text{Fe(OH)}_3(s)$  ( $[\text{AMI}]_0 = 0,204 \text{ mM}$  (20 mg/L);  $[\text{Fe}]_{\text{total}} = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  (2 mg/L);  $[\text{SO}_4^{2-}] = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [145]. A formação da fase sólida de ferro  $\text{Fe(OH)}_3(s)$  foi (a) excluída e (b) incluída no cálculo.

De acordo com a Figura 5.15, o pH tem um efeito importante sobre a taxa de mineralização de AMI. Os resultados utilizando o processo FFF (razão molar de ferro/oxalato de 1:3) mostraram que a redução do pH mantém o ferro dissolvido e aumenta a formação de radicais hidroxila para iniciar a degradação oxidativa de compostos orgânicos, melhorando a eficiência da degradação de AMI. De acordo com

GONZALEZ *et al.* [53], a adição do radical  $\cdot\text{OH}$  especificamente na posição 4 do isoxazolamino é devido à alta densidade de elétrons localizados, como geralmente ocorrem as substituições eletrofílicas. A forte natureza eletrofílica do radical hidroxila favorecerá a sua adição na posição 4. O baixo pH contribui para aumentar a remoção de AMI, que pode ser atribuída à fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato levando à geração de espécies de radicais ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ ;  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ;  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ;  $\text{HO}_2^{\cdot}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que irão reagir com o  $\text{Fe}^{2+}$  e gerar radicais hidroxila que atacam o ciclo isoxazol na posição 4, destruindo a molécula de AMI. O ácido oxálico é mineralizado em dióxido de carbono e água. Então, as reações FFF em pH 5,0 e 4,5 apresentaram perfis de degradação similares e pequenas diferenças foram notadas, mas diminuindo o pH para 4,0 ou 3,5, aumentou o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a concentração de ferro dissolvido e a eficiência de remoção de AMI e COD. Após 40 min, a reação FFF (razão molar ferro:oxalato de 1:3) levou a remoções de 68,9% de AMI e 13,5% de COD em pH 4,0 e a uma degradação completa de AMI e 34,5% de remoção de COD em pH 3,5. No mesmo período a reação FFC alcançou remoções de AMI de 87,6% e de COD de 37,1% em pH 2,8 e uma degradação completa de AMI e 36,1% de remoção de COD em pH 3,5. A Tabela 5.6 apresenta os valores das eficiências de remoção de AMI e COD em diferentes pHs para os processos FFC e FFF após 40 min (com tempo total de reação de 90 min).

Um experimento FFF usando o dobro da concentração inicial de ferro foi realizado para observar o impacto da concentração de ferro na taxa de reação. Usando 4,0 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$ , razão molar ferro/oxalato de 1:3 e pH 3,5, a concentração de AMI atingiu níveis abaixo do limite de detecção após 20 min de iluminação (0,81  $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ ). O teor de COD diminuiu lentamente até cerca de 42% do valor inicial, até ao final do período de fototratamento (90 min, 3,65  $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$ ) e obteve-se um consumo de 2,46 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Embora a velocidade de reação tenha aumentado com o aumento da concentração inicial de ferro, contribuindo para aumentar a formação de complexos ferrioxalato e dos radicais hidroxila, melhorando a eficiência do processo, os resultados finais de remoção de AMI e COD foram muito semelhantes aos obtidos com os processos  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA-Vis}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ferrioxalato}/\text{UVA-Vis}$  ( $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ; razão molar ferro/oxalato de 1:3) em pH 3,5. Neste pH, após 40 min, a reação FFF com 4,0 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$  apresentou degradação completa de AMI (abaixo do limite de detecção) e 35,5% de remoção de COD, enquanto as reações FFC e FFF com 2,0 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{L}$  levaram à completa degradação de AMI (ambos) e 36,1% e 34,5% de mineralização,



respectivamente. Os resultados mostram que é possível ajustar a concentração de ferro dentro dos limites de descarte e ainda obter resultados satisfatórios de remoção de AMI. Em geral, baixas concentrações de ferro podem ser encontradas em efluentes domésticos, o que evita a necessidade da adição de ferro [44]. Portanto, a melhor condição obtida em escala de bancada para a degradação do composto AMI foi: processo foto-Fenton convencional ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA-Vis}$ ),  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3,5$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 104 \text{ mg/L}$  ( $\sim 3,0 \text{ mM}$ ). Avaliou-se a influência da concentração inicial AMI, a presença de íons inorgânicos e dos sequestradores de radicais.

Tabela 5.6. Eficiências de remoção de AMI e COD em diferentes pHs para os processos FFC e FFF. (tempo = 40 min,  $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 104 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ )

pH	Remoção de AMI (%)		Remoção de COD (%)	
	FFC	FFF ( $1\text{Fe}^{3+}:3\text{Ox}$ )	FFC	FFF ( $1\text{Fe}^{3+}:3\text{Ox}$ )
2,8	87,6	-	37,1	-
3,5	> 99,9	> 99,9	36,1	34,5
3,5 ( $4,0 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$ )	-	> 99,9	-	35,5
4,0	40,5	68,9	15,5	13,5
4,5	-	49,2	-	12,7
5,0	-	48,8	-	9,5
5,0 ( $1\text{Fe}^{3+}:9\text{Ox}$ )	-	96,7	-	21,0

ii. Efeito da concentração inicial de AMI

Estudos cinéticos foram também conduzidos em escala de bancada usando diferentes concentrações iniciais de AMI ( $[\text{AMI}]_0 = 20, 10, 5 \text{ e } 2 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 3,5$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ) durante 90 min (Fig. 5.17).

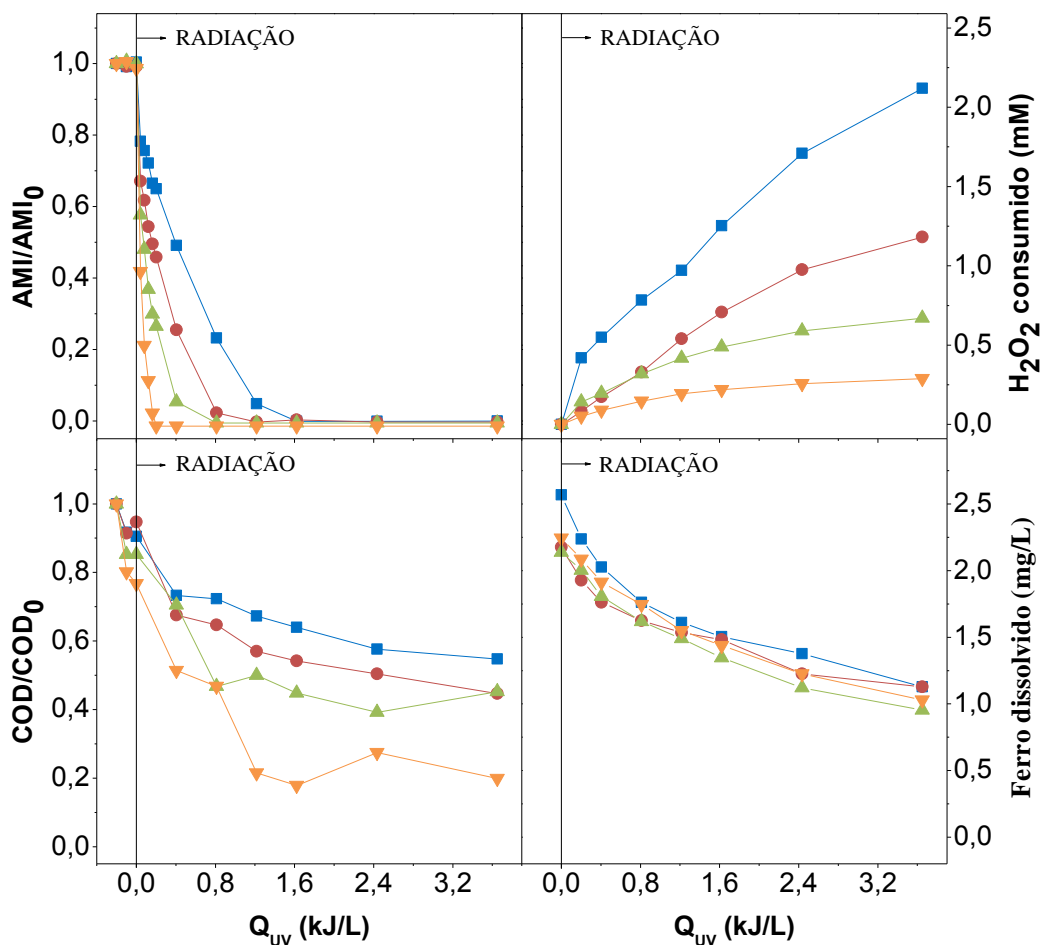


Figura 5.17. Comparação do processo UVA-Vis/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  em diferentes concentrações iniciais de AMI: (■) 20 mg/L, (●) 10 mg/L, (▲) 5,0 mg/L e (▼) 2,0 mg/L. ( $t = 90$  min,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0$  mg/L,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 104$  mg/L,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $T = 25$  °C e  $I = 41,6$   $\text{W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

Após 1,6  $\text{kJ}_{\text{UV}}/\text{L}$  (40 min), as concentrações de AMI estavam abaixo do limite de detecção do método analítico ( $< 0,02$  mg/L) e 36,0%, 45,8%, 55,1% e 82,1% do COD inicial foi mineralizado para concentrações iniciais de AMI de 20, 10, 5 e 2 mg/L, respectivamente. O aumento da concentração inicial do composto aumenta o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para reações de oxidação, uma vez que maior quantidade de oxidante foi requerida para mineralizar as moléculas orgânicas.

Os perfis de remoção de COD para todas as concentrações iniciais de AMI testadas incluem uma primeira fase caracterizada por uma degradação mais pronunciada e um período posterior, com degradação lenta. A rápida degradação inicial pode estar relacionada com a presença de quantidades elevadas de ferro dissolvido em solução gerando radicais hidroxila, enquanto a degradação mais lenta pode estar associada à competição entre o composto AMI e os produtos de degradação pelos radicais hidroxila.

iii. Efeito dos íons inorgânicos e sequestradores de radicais

A Figura 5.18 mostra que a presença de íons inorgânicos ( $0,1 \text{ g/L}$  de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) no processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{UVA-Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH } 3,5$ ) pode interferir nas taxas de reação de remoção de AMI. A rápida degradação inicial de AMI na presença de íons cloreto pode estar associada a menor interferência e maior disponibilidade de radicais hidroxila, levando a uma degradação mais rápida, e o período subsequente com degradação lenta pode indicar a degradação do composto AMI remanescente. De acordo com MASSACESI *et al.* [3], o AMI pode formar complexos clorados como  $[\text{Fe}(\text{AMI})_6](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{AMI})_4\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl}$  ou  $[\text{Fe}(\text{AMI})_3\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , espécies no estado sólido, que podem levar à precipitação do AMI. A Fig. 5.18 mostra também que a remoção de AMI é mais lenta na presença dos íons interferentes, e que os perfis de degradação de COD foram semelhantes na presença de todos os íons inorgânicos, com uma mineralização menor na presença de íons inorgânicos comparando com o processo FFC sem íons interferentes.

Os sequestradores de radical D-manitol ( $50 \text{ mM}$ ) e azida de sódio ( $\text{NaN}_3$   $10 \text{ mM}$ ) foram utilizados para avaliar o papel das espécies reativas de oxigênio, radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ), respectivamente, sobre a degradação fotocatalítica de AMI [159, 160]. A Fig. 5.18 mostra que a degradação do composto AMI é atribuída principalmente aos dois ataques,  $\cdot\text{OH}$  e  $^1\text{O}_2$ , uma vez que o uso desses sequestradores levaram a uma maior inibição do decaimento de AMI, indicando uma forte participação de  $\cdot\text{OH}$  e  $^1\text{O}_2$  no processo de degradação. Este resultado está de acordo com o mecanismo de degradação explicado por GONZALEZ *et al.* [53] que descreve a importância do papel dos radicais hidroxila para atacar o AMI na posição 4. Embora a azida de sódio seja descrita principalmente pela sua alta seletividade como sequestrador de radicais  $^1\text{O}_2$ , alguns autores reportam-na como um agente não-seletivo, podendo também reagir com radicais hidroxila [161]. Essa informação, entretanto não diminui o importante papel de ambos os radicais frente aos resultados apresentados. Eficiências de remoção de AMI de  $39,1\%$  e  $14\%$  foram observadas na presença de  $\text{NaN}_3$  e D-manitol, respectivamente.

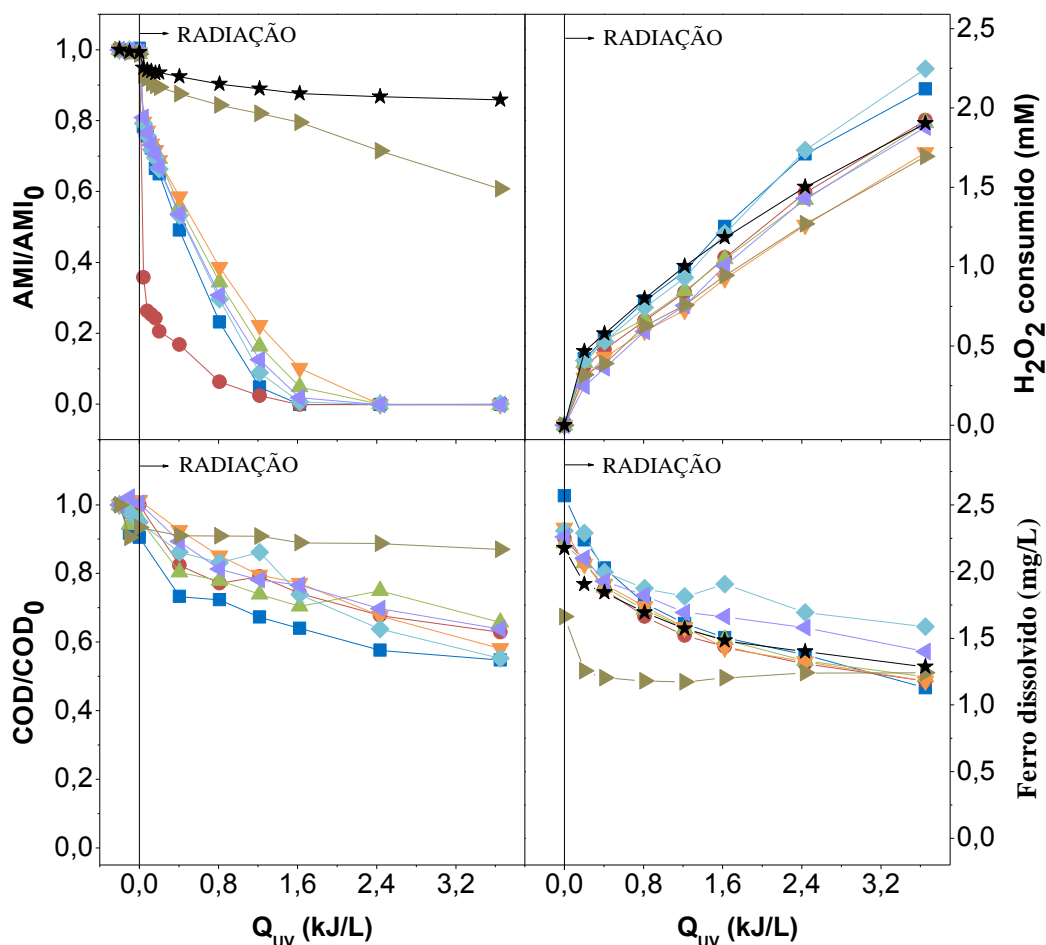


Figura 5.18. Avaliação da eficiência do processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{UVA-Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de diferentes íons inorgânicos (0,1 g/L) e sequestradores de radicais em pH 3,5. (■) Sem íon/sequestrador; (●)  $\text{Cl}^-$ ; (▲)  $\text{SO}_4^{2-}$ ; (▼)  $\text{HCO}_3^-$ ; (◆)  $\text{NO}_3^-$ ; (◄)  $\text{NH}_4^+$ ; (►) 10 mM  $\text{NaN}_3$ ; (★) 50 mM D-manitol. ( $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , tempo = 90 min, pH = 3,5,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

### 5.2.2. Planta Piloto CPC Solar

#### a) Escala de bancada versus planta piloto CPC

Ensaio em planta piloto foram realizados de acordo com os melhores resultados obtidos em escala laboratorial, utilizando o processo  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  com radiação solar natural  $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ , pH = 3,5,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ . A temperatura média ( $T_m$ ) e irradiância UVA ( $I$ ) observados durante as experiências foram de  $24^\circ\text{C}$  e  $30 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ , respectivamente. Os resultados da planta piloto mostraram perfis de degradação e mineralização de AMI semelhantes aos obtidos em escala laboratorial ( $T = 25^\circ\text{C}$  e  $I =$

41,6  $W_{UV}/m^2$ ), alcançando uma remoção de AMI abaixo do limite de detecção ( $< 0,02$  mg/L) e 57,1% de mineralização após 90 min (Fig. 5.19), enquanto no ensaio em escala de bancada foram encontrados completa remoção de AMI e 45,2% de mineralização. O consumo de peróxido de hidrogênio e os perfis de concentração de ferro dissolvido também foram muito semelhantes em escala piloto e de bancada. Vale ressaltar que a radiação solar utilizada no ensaio piloto foi menor do que a radiação aplicada com o SUNTEST, e ainda assim uma boa reprodutibilidade do ensaio foi observada, sugerindo que um aumento de escala do processo poderia ser considerado.

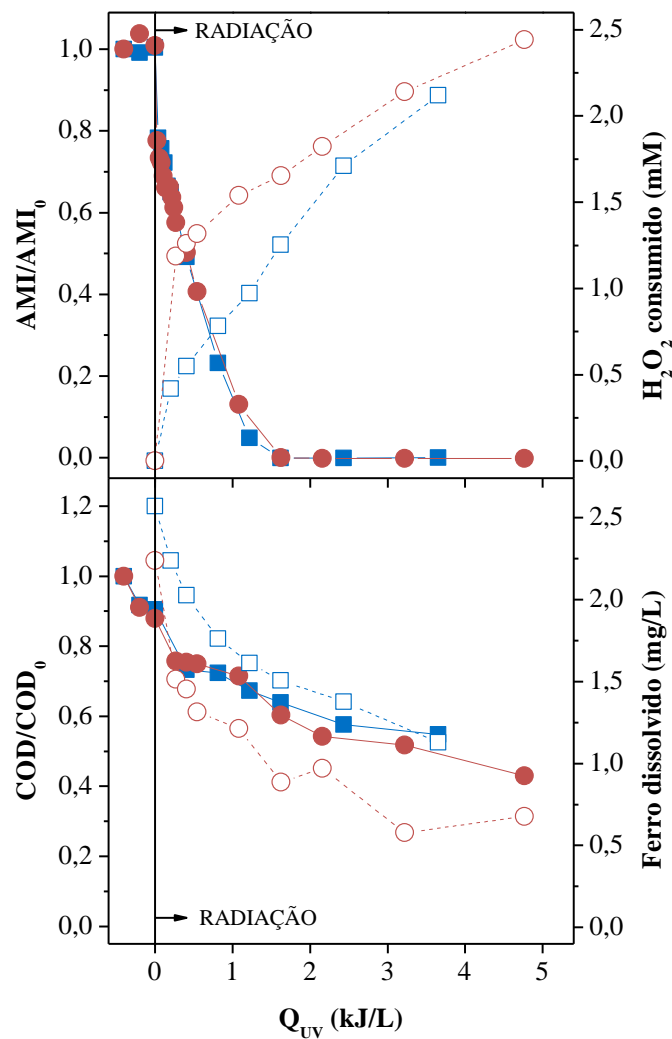


Figura 5.19. Resultados comparativos dos ensaios em (■, □) escala de bancada e (●, ○) planta piloto. Símbolos sólidos: eixo da esquerda. Símbolos abertos: eixo da direita. Escala de bancada:  $T = 25$  °C e  $I = 41,6$   $W_{UV}/m^2$ . Planta piloto:  $T = 24$  °C e  $I = 30,0$   $W_{UV}/m^2$ . (pH = 3,5;  $Fe^{2+}/H_2O_2/UVA$ ;  $[Fe^{2+}] = 2,0$  mg/L).

b) Ânions, espécies de nitrogênio e ácidos carboxílicos de baixa massa molar

Espécies nitrogenadas e os ânions cloreto e sulfato foram monitorados durante a degradação de AMI usando a reação de foto-Fenton clássica em planta piloto com pH 3,5. Íons inorgânicos, como o sódio, foram analisados em cromatografia iônica porém com concentração negligenciável. O nitrogênio contido na molécula de AMI foi convertido principalmente em íons nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), de acordo com os resultados obtidos por GONZALEZ *et al.* [53] que usaram a reação de fotólise VUV (Vácuo UV) com solução aquosa de AMI para degradar 0,5 mM (~ 50 mgAMI/L). Os autores propuseram uma rota principal para a degradação oxidativa do composto de acordo com a Figura 5.20. Os autores concluíram que uma oxidação subsequente e uma fragmentação intramolecular levam o composto AMI a piruvaldeído e cianamida.

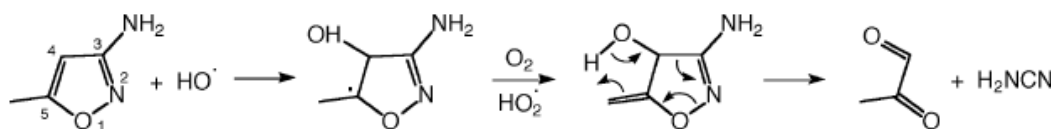


Figura 5.20. Mecanismo proposto por GONZALEZ *et al.* [53] como principal caminho de degradação oxidativa aerada da solução aquosa 3-amino-5-metilisoxazol iniciada por fotólise VUV.

A Figura 5.21 indica que a molécula de AMI foi eliminada até valores abaixo do limite de detecção (< 0,02 mg/L) após 1,6 kJ/L (30 min), como pode ser visto no perfil de concentração do composto, porém a soma de espécies nitrogenadas livres em solução não alcançaram a quantidade teórica total de nitrogênio presente na molécula de AMI, indicando que subprodutos não quantificados contendo nitrogênio podem ter sido formados durante a reação. A diminuição da concentração de nitrogênio total no início da reação pode estar associada à precipitação de compostos nitrogenados. Um aumento na concentração de espécies de nitrogênio foi observado após 1,6 kJ/L, que pode estar associado à foto-degradação dos subprodutos formados. A concentração de cloretos permaneceu constante ao longo da reação e um pequeno decaimento de sulfato foi observado ao final da reação.

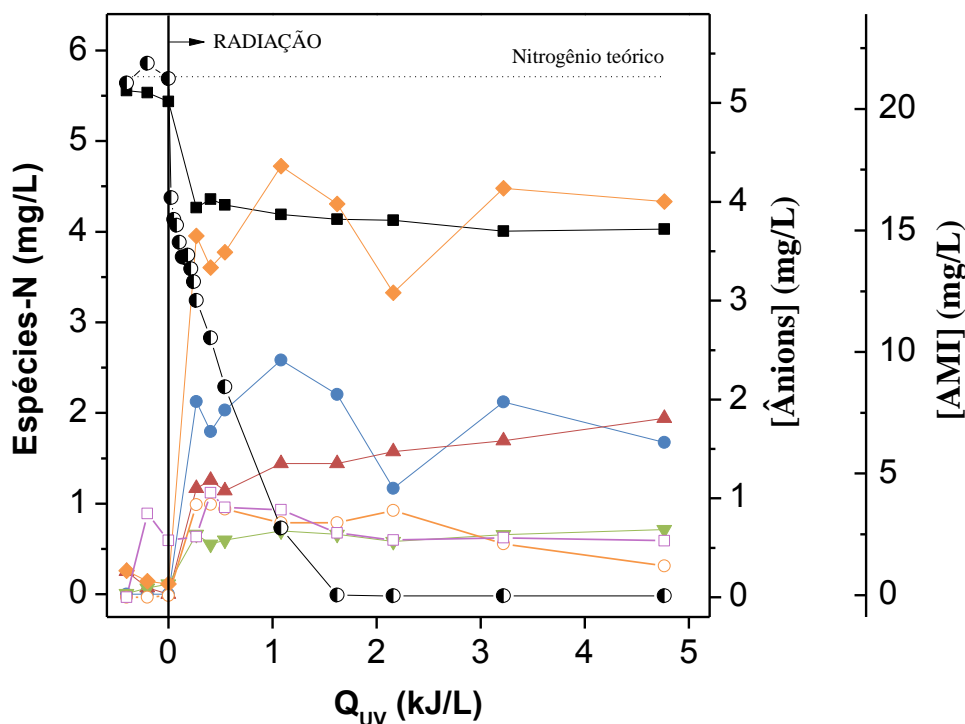


Figura 5.21. Concentração de nitrogênio, ânions e AMI no ensaio em planta piloto. (■) Nitrogênio total, (●) Nitrito, (▲) Nitrato, (▼)  $\text{NH}_4^+$ , (◆) Soma das espécies nitrito, nitrato e  $\text{NH}_4^+$ , (□) Cloreto, (○) Sulfato, (◐) AMI. Linhas pontilhadas: Quantidade teórica de nitrogênio. Símbolos sólidos: Espécies nitrogenadas. Símbolos abertos: Ânions. Símbolos semi-abertos: AMI. (tempo = 90 min,  $[\text{AMI}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,0 \text{ mg/L}$ ,  $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 30,0 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ).

Ácidos carboxílicos de baixa massa molar (ACBMM) são produtos finais de processos oxidativos, com relação à degradação de compostos orgânicos. Dos ACBMM analisados, apenas os ácidos oxálico e oxâmico foram detectados, como mostra a Figura 5.22. Esses ácidos têm uma estrutura muito similar com o subproduto pirualdeído encontrado por GONZALEZ *et al.* [53]. Possivelmente, a quantidade de nitrogênio remanescente citado anteriormente pode estar associada ao ácido oxâmico, o que explicaria o balanço de nitrogênio incompleto. A concentração dos ácidos oxálico e oxâmico aumentaram durante a reação até 1,6 kJ/L (30 min), quando o composto AMI foi totalmente degradado, e após esse período a concentração do ácido tendeu a ficar estável. WANG *et al.* [68] também identificaram os ácidos oxâmico e oxálico como produtos de degradação de AMI. A concentração de ácido oxálico aumenta, alcançando valores máximos em torno de 13,5 mg/L em 30 min ( $[\text{Ácido oxálico}] = 14,1 \text{ mg/L}$  e  $[\text{Ácido oxâmico}] = 0,6 \text{ mg/L}$  após 90 min), o que corresponde a quase o total de

carbono orgânico ao final da reação e a uma contribuição de 0,1 mg/L de nitrogênio presente no ácido oxâmico. Baixas taxas de mineralização após 30 min de reação podem estar relacionadas à presença de outros ácidos recalcitrantes não avaliados. Após 90 min, foram alcançados  $COD_{total} = 4,8$  mg/L,  $COD_{oxálico+oxâmico} = 3,9$  mg/L,  $COD_{oxálico} = 3,7$  mg/L e  $COD_{oxâmico} = 0,2$  mg/L.

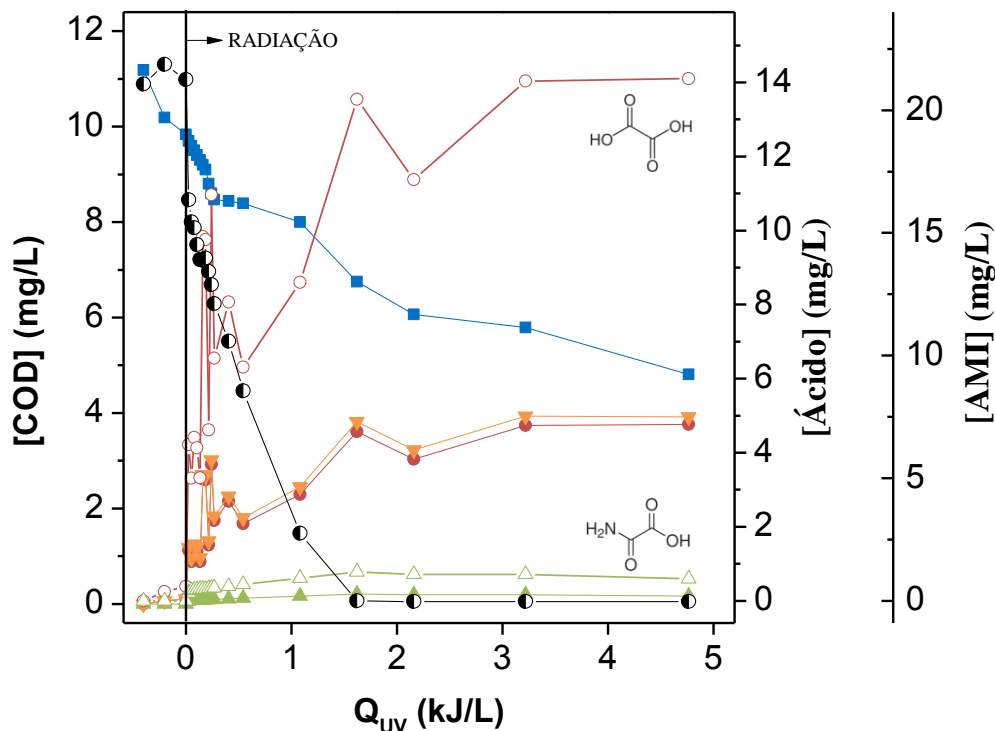


Figura 5.22. Ácidos carboxílicos identificados por HPLC no ensaio em planta piloto ( $[AMI_0] = 20$  mg/L,  $pH = 3,5$ ;  $[Fe^{2+}] = 2,0$  mg/L,  $T = 24$  °C e  $I = 30,0$   $W_{UV}/m^2$ ). Símbolos sólidos: Carbono orgânico dissolvido (COD); Símbolos abertos: Concentração de ácido; Símbolo semi-aberto: Concentração de AMI. (■) Total, (●,○) Ácido oxálico, (▲,△) Ácido oxâmico, (▼) Soma dos ácidos oxálico e oxâmico, (◐) AMI.

### 5.2.3. Síntese de resultados do fármaco AMI

Para melhor visualização dos dados, a Tabela 5.7 apresenta uma síntese com os resultados obtidos para o fármaco AMI.



Tabela 5.7. Resultados da degradação de AMI com diferentes processos de oxidação ([AMI]<sub>0</sub> = 20 mg/L; tempo = 90 min; [Fe]= 2,0 ppm, T = 25°C, I = 41,6 W/m<sup>2</sup>).

Processo oxidativo	pH	Remoção de COD (%)	Remoção de AMI (%)
UV-A	6,3	n.o	n.o
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,3	n.o.	1,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV-A	6,3	n.o.	5,1
Fenton	6,3	n.o.	1,8
FF sem oxálico	6,3	n.o.	3,01
FFF (1:3)	6,3	n.o.	10,4
FFF (1:6)	6,3	n.o.	34,6
FFF (1:9)	6,3	n.o.	71,9
FFF (1:3)	5,0	8,6	57,5
FFF (1:6)	5,0	18,2	81,8
FFF (1:9)	5,0	21,3	97,2
FFC	2,8	45,0	> 99,9
FFC	3,5	45,2	> 99,9
FFC	4,0	15,4	52,2

n.o. = não observado

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi avaliada a aplicação do processo homogêneo de foto-Fenton solar mediado por complexos ferrioxalato para degradação do anti-inflamatório diclofenaco e do bactericida 3-amino-5-metilisoxazol em solução aquosa. Os fármacos foram selecionados como compostos modelo de poluentes emergentes.

Nos ensaios com o fármaco diclofenaco, o processo intensificado de foto-Fenton solar mediado por complexos ferrioxalato mostrou resultados promissores na eliminação do DCF em escala de bancada e piloto, em condições de meio neutro, evitando a precipitação de DCF e hidróxidos férricos, e utilizando baixas concentrações de ferro ( $[\text{Fe}^{3+}] \leq 2 \text{ mg/L}$ ). A reação foto-Fenton mediada por complexos ferrioxalato aumentou substancialmente as taxas de remoção de DCF e reduziu o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , principalmente porque a reação convencional de foto-Fenton é caracterizada i) por um lento mecanismo de precipitação-redissolução-degradação de DCF sob condições ácidas; e ii) pela degradação de DCF por meio de um mecanismo de transferência de carga ligante-metal que ocorre na superfície dos precipitados de ferro, em condições de meio neutro.

Os diagramas de especiação de ferro (III), incluindo os hidróxidos férricos, cloreto e complexos de sulfato, bem como complexos de ferrioxalato, mostraram ser uma boa ferramenta para elucidar o comportamento da reação de foto-Fenton mediadas por complexos ferrioxalato. O pH e a razão molar de ferro/oxalato desempenham um papel importante sobre as espécies férricas presentes em solução, as quais apresentam diferentes rendimentos quânticos para a formação de  $\text{Fe}^{2+}$ , afetando fortemente a eficiência da reação foto-Fenton.

Para alcançar a remoção completa de DCF, isto é, concentrações inferiores ao limite de detecção ( $< 0,02 \text{ mg/L}$ ) após 90 min de reação ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ ), razões molares de ferro/oxalato de 1:3 em pH 5,0 e de 1:9 em pH 6,0 foram necessárias, o que resultou em 55% e 63% de mineralização, consumindo 2,0 mM e 1,9 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. Embora a degradação do DCF seja principalmente atribuída aos

radicais hidroxila, outras espécies de radicais formadas durante a fotodescarboxilação dos complexos ferrioxalato também podem desempenhar um papel relevante. A presença de íons inorgânicos, tais como sulfato, cloreto, nitrato, amônio e bicarbonato, em uma concentração de 0,1 g/L, a temperatura (15-45°C) e a irradiância (27,8-59,9  $W_{UV}/m^2$ ), não influenciaram significativamente as taxas de reação do DCF. A cinética de degradação do DCF segue um modelo de pseudo-primeira ordem para todas as condições testadas.

Uma avaliação detalhada da formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molar e íons inorgânicos sugere que, após o ponto de completa degradação do DCF, os compostos orgânicos remanescentes são atribuídos principalmente ao ácido acético biodegradável. O ácido acético forma um complexo estável com os íons férricos, que tem uma baixa fotoatividade sob luz UVA-visível, e é muito resistente ao ataque pelo radical hidroxila e outras espécies reativas de oxigênio, cessando a reação de foto-Fenton.

Com relação à foto-remoção do bactericida 3-amino-5-metilsoxazol pela reação foto-Fenton solar em solução aquosa, resultados promissores foram obtidos na eliminação do composto em escala de bancada e piloto. O processo modificado de foto-Fenton mediado por ferrioxalato (FFF) (UVA-Vis/ferrioxalato/ $H_2O_2$ ) possibilitou o estudo da remoção de AMI em meio neutro. Os resultados mostraram que uma razão molar ferro/oxalato de 1:9 foi necessária para remover 72% de AMI, no entanto nenhuma remoção de COD foi observada após 90 min. Em pH 3,5 uma razão molar ferro/oxalato de 1:3 foi necessária para conseguir a degradação completa da solução de AMI (abaixo do limite de detecção de 0,02 mg/L) e 30% de mineralização após 30 min (com 45% de remoção de COD em 90 min), consumindo 1,0 mM  $H_2O_2$ . Ensaio com ligantes orgânicos usando razão molar ferro/citrato e ferro/EDDS de 1:1 foram avaliados em pH 5,0 e os resultados não diferiram significativamente dos resultados obtidos com complexos ferrioxalato, sendo este ainda apresentando melhores resultados.

Ensaio com foto-Fenton convencional (FFC) foram avaliados em meio ácido. Bons resultados foram observados aplicando o processo foto-Fenton convencional (UVA-Vis/ $Fe^{2+}/H_2O_2$ ). Baixa concentração de ferro (2,0 mg/L) e pH 3,5 foram suficientes para conseguir a completa remoção de 20 mg/L de AMI (abaixo do limite de detecção de

0,02 mg/L) e 35% de mineralização após 40 min (1,6 kJ<sub>UV</sub>/L), com 1,25 mM de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ensaios com FFC em pH 3,5 mostraram melhor desempenho em escala de bancada e ensaios com diferentes concentrações iniciais de AMI (2-20 mg/L), presença de íons inorgânicos e sequestradores de radicais (azida de sódio 10 mM e D-manitol 50 mM) foram avaliados. A presença de íons inorgânicos, tais como sulfato, cloreto, nitrato, amônio e bicarbonato, em concentração de 0,1 g/L, reduziu ligeiramente as taxas de reação de AMI, possivelmente devido à formação de intermediários e precipitados em estado sólido, como os compostos hexacoordenados [Fe(AMI)<sub>6</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, [Fe(AMI)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>].H<sub>2</sub>O e [Fe(AMI)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>].Cl. Os sequestradores de radicais azida de sódio e D-manitol mostraram uma forte interferência na remoção de AMI, mostrando que os radicais hidroxila e oxigênio singlete desempenham um papel importante no processo de degradação desse composto.

A cinética de degradação do composto AMI em escala piloto foi realizada sob condições de radiação solar natural utilizando o processo foto-Fenton convencional em pH 3,5 e os resultados mostraram uma boa reprodutibilidade com relação aos resultados obtidos no fotorreator em escala laboratorial. Os átomos de nitrogênio presentes na estrutura da molécula AMI foram liberados como íons de amônio, nitrito e nitrato. Uma avaliação detalhada da formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molar e íons inorgânicos sugerem que, após o ponto de completa degradação do composto AMI, os compostos orgânicos restantes são atribuídos, principalmente, a ácidos recalcitrantes não avaliados. Os ácidos oxálico e oxâmico foram identificados como sendo os principais ácidos carboxílicos de baixa massa molar detectados durante a reação em escala piloto.

Diante dos resultados apresentados, a continuidade deste trabalho com a realização de experimentos utilizando um efluente real (matriz mais complexa) seria uma sugestão interessante, além de ensaios com baixas concentrações (na ordem de µg/L ou ng/L) e testes considerando o acoplamento da tecnologia FFF com as tecnologias atuais. Dessa forma seria possível uma visão mais ampla dos resultados obtidos e uma análise mais concreta da viabilidade do processo em condições reais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NIKOLAOU, A., MERIC, S., FATTA, D., "Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments", **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, pp. 1225-1234, 2007.
- [2] KORZENIEWSKA, E., KORZENIEWSKA, A., HARNISZ, M., "Antibiotic resistant *Escherichia coli* in hospital and municipal sewage and their emission to the environment", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 91, pp. 96-102, 2013.
- [3] MICHAEL, I., RIZZO, L., MCADELL, C. S., MANAIA, C. M., MERLIN, C., *et al.*, "Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review", **Water Research**, v. 47, n. 3, pp. 957-995, 2013.
- [4] ANVISA, "Boletim de Farmacoepidemiologia", 2011.
- [5] BERNABEU, A., VERCHER, R. F., SANTOS-JUANES, L., SIMÓN, P. J., LARDÍN, C., *et al.*, "Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents", **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, pp. 235-240, 2011.
- [6] PRIETO-RODRÍGUEZ, L., OLLER, I., KLAMERTH, N., AGÜERA, A., RODRÍGUEZ, E. M., *et al.*, "Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents", **Water Research**, v. 47, n. 4, pp. 1521-1528, 2013.
- [7] DEBLONDE, T., COSSU-LEGUILLE, C., HARTEMANN, P., "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature", **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, pp. 442-448, 2011.
- [8] KIMURA, A., OSAWA, M., TAGUCHI, M., "Decomposition of persistent pharmaceuticals in wastewater by ionizing radiation", **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 9, pp. 1508-1512, 2012.
- [9] LINDQVIST, N., TUHKANEN, T., KRONBERG, L., "Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters", **Water Research**, v. 39, n. 11, pp. 2219-2228, 2005.

- [10] SCHEURELL, M., FRANKE, S., SHAH, R. M., HÜHNERFUSS, H., "Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan", **Chemosphere**, v. 77, n. 6, pp. 870-876, 2009.
- [11] AL AUKIDY, M., VERLICCHI, P., JELIC, A., PETROVIC, M., BARCELÒ, D., "Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy", **Science of the Total Environment**, v. 438, pp. 15-25, 2012.
- [12] FERREIRA, M. G. M., "Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$ -estradiol e de 17 $\alpha$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", Tese de doutorado, **COPPE/UFRJ**, 2008.
- [13] DE LA CRUZ, N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S., GRANDJEAN, D., DE ALENCASTRO, L. F., *et al.*, "Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge", **Water Research**, v. 46, n. 6, pp. 1947-1957, 2012.
- [14] BOLONG, N., ISMAIL, A. F., SALIM, M. R., MATSUURA, T., "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal", **Desalination**, v. 239, n. 1-3, pp. 229-246, 2009.
- [15] DIAS, I. N., SOUZA, B. S., PEREIRA, J. H. O. S., MOREIRA, F. C., DEZOTTI, M., *et al.*, "Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions", **Chemical Engineering Journal**, v. 247, pp. 302-313, 2014.
- [16] TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R., SIRTORI, C., *et al.*, "Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation", **Water Research**, v. 43, n. 16, pp. 3922-3931, 2009.
- [17] KLAMERTH, N., MALATO, S., MALDONADO, M. I., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A., "Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents", **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, pp. 241-246, 2011.

- [18] KLAMERTH, N., MALATO, S., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A., "Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison", **Water Research**, v. 47, n. 2, pp. 833-840, 2013.
- [19] SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water", **Water Research**, v. 31, n. 4, pp. 787-798, 1997.
- [20] GONZALEZ, M., HASHEM, T., JAKOB, L., BRAUM, A., "Oxidative degradation of nitrogen-containing organic compounds: vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of aqueous solutions of 3-amino 5-methylisoxazole", **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, n. 1, pp. 92-97, 1995.
- [21] MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. P., "Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados", **Química Nova**, v. 32, pp. 188-197, 2009.
- [22] PRIETO-RODRIGUEZ, L., MIRALLES-CUEVAS, S., OLLER, I., AGÜERA, A., PUMA, G. L., *et al.*, "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations", **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, pp. 131-137, 2012.
- [23] USEPA, **Priority pollutants.**, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/methods/pollutants.htm>> e <<http://www.epa.gov/ppcp/glossary.html>>, 2012.
- [24] GARRISON, A. W., POPE, J. D., ALLEN, F. R., **GC/MS Analysis of organic compounds in domestic wastewaters**, CH Keith (ed.): Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1976.
- [25] PEREIRA, V. J., GALINHA, J., BARRETO CRESPO, M. T., MATOS, C. T., CRESPO, J. G., "Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes for the removal of hormones from surface water sources", **Separation and Purification Technology**, v. 95, pp. 89-96, 2012.

- [26] JARDIM, W. F., MONTAGNER, C. C., PESCARA, I. C., UMBUZEIRO, G. A., DI DEA BERGAMASCO, A. M., *et al.*, "An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water", **Separation and Purification Technology**, v. 84, pp. 3-8, 2012.
- [27] IMS-HEALTH, **The global use of medicines: outlook through 2017**, IMS Institute for Healthcare Informatics, IMS Health, Disponível em: <[http://www.imshealth.com/deployedfiles/imshealth/Global/Content/Corporate/IMS%20Health%20Institute/Reports/Global\\_Use\\_of\\_Meds\\_Outlook\\_2017/IIHI\\_Global\\_Use\\_of\\_Meds\\_Report\\_2013.pdf](http://www.imshealth.com/deployedfiles/imshealth/Global/Content/Corporate/IMS%20Health%20Institute/Reports/Global_Use_of_Meds_Outlook_2017/IIHI_Global_Use_of_Meds_Report_2013.pdf)>, 2013.
- [28] INTERFARMA, **Guia 2013 Interfarma**, Disponível em: <<http://www.interfarma.org.br/uploads/biblioteca/33-guia-interfarma-2013-site.pdf>>, 2013.
- [29] IMS-HEALTH, **The global use of medicines: outlook through 2015**, IMS Institute for Healthcare Informatics, Disponível em: [http://www.imshealth.com/ims/Global/Content/Insights/IMS%20Institute%20for%20Healthcare%20Informatics/Documents/The\\_Global\\_Use\\_of\\_Medicines\\_Report.pdf](http://www.imshealth.com/ims/Global/Content/Insights/IMS%20Institute%20for%20Healthcare%20Informatics/Documents/The_Global_Use_of_Medicines_Report.pdf), 2011.
- [30] U.S.COMMERCIAL-SERVICE, **Doing Business in Brazil - 2014 Country Commercial Guide for U.S. Companies**, U.S. & Foreign Commercial Service and U.S. Department of State, 2014.
- [31] FILHO, F. A., TARANTINO, M., **As armadilhas dos analgésicos**, Revista ISTO É, v. 2194, 2011.
- [32] FRAIS JUNIOR, S. V., **Substâncias Psicotrópicas**, Pontifícia Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro, Brasil, Disponível em: <[http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL\\_substancias\\_psicotropicas.pdf](http://web.ccead.puc-rio.br/condigital/mvsl/Sala%20de%20Leitura/conteudos/SL_substancias_psicotropicas.pdf)>, 2012.
- [33] BILA, D. M., DEZOTTI, M., "Fármacos no meio ambiente", **Química Nova**, v. 26, n. 4, pp. 523-530, 2003.
- [34] KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D., "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", **Environment International**, v. 35, n. 2, pp. 402-417, 2009.



- [35] PÉREZ-ESTRADA, L. A., MALATO, S., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., "Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs: Identification of intermediate products and toxicity assessment", **Catalysis Today**, v. 129, n. 1–2, pp. 207-214, 2007.
- [36] ZEPP, R. G., HOIGNE, J., BADER, H., "Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water", **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 5, pp. 443-450, 1987.
- [37] BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C. L., HELMAN, W. P., ROSS, A. B., "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals  $\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot}$  in Aqueous Solution", **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, pp. 513-886, 1988.
- [38] ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, pp. 51-59, 1999.
- [39] DEZOTTI, M., **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**, E-papers, Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Brasil, 2008.
- [40] CRC-HANDBOOK, **CRC, Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)**, Editado por WEST, R. C., ASTLE, M. J., BEYER, W. H., CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1985.
- [41] LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M., "Photochemical processes for water treatment", **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, pp. 671-698, 1993.
- [42] HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z., "Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment", **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, pp. 361-377, 1993.
- [43] RIZZO, L., "Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment", **Water Research**, v. 45, n. 15, pp. 4311-4340, 2011.
- [44] DE LA CRUZ, N., ESQUIUS, L., GRANDJEAN, D., MAGNET, A., TUNGLER, A., *et al.*, "Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant", **Water Research**, v. 47, n. 15, pp. 5836-5845, 2013.

- [45] VOGNA, D., MAROTTA, R., NAPOLITANO, A., ANDREOZZI, R., D'ISCHIA, M., "Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone", **Water Research**, v. 38, n. 2, pp. 414-422, 2004.
- [46] EPOLD, I., DULOVA, N., VERESSININA, Y., TRAPIDO, M., "Application of Ozonation, UV Photolysis, Fenton Treatment and other Related Processes for Degradation of Ibuprofen and Sulfamethoxazole in Different Aqueous Matrices", **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 15, n. 2, pp. 354-364, 2012.
- [47] GIRI, R. R., OZAKI, H., OTA, S., TAKANAMI, R., TANIGUCHI, S., "Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques", **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 7, n. 2, pp. 251-260, 2010.
- [48] IM, J. K., CHO, I. H., KIM, S. K., ZOH, K. D., "Optimization of carbamazepine removal in O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system using a response surface methodology with central composite design", **Desalination**, v. 285, pp. 306-314, 2012.
- [49] PEREIRA, J. O. S., REIS, A., NUNES, O., BORGES, M., VILAR, V. P., *et al.*, "Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, pp. 1292-1303, 2014.
- [50] SOUSA, M. A., GONÇALVES, C., VILAR, V. J. P., BOAVENTURA, R. A. R., ALPENDURADA, M. F., "Suspended TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of emerging contaminants in a municipal WWTP effluent using a solar pilot plant with CPCs", **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, pp. 301-309, 2012.
- [51] CALZA, P., SAKKAS, V. A., MEDANA, C., BAIOCCHI, C., DIMOU, A., *et al.*, "Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 3–4, pp. 197-205, 2006.
- [52] DOMÍNGUEZ, C., GARCÍA, J., PEDRAZ, M. A., TORRES, A., GALÁN, M. A., "Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water", **Catalysis Today**, v. 40, n. 1, pp. 85-101, 1998.
- [53] GONZALEZ, M. G., OLIVEROS, E., WÖRNER, M., BRAUN, A. M., "Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems", **Journal of**

**Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 5, n. 3, pp. 225-246, 2004.

[54] ENGELMANN, M., BOBIER, R., HIATT, T., CHENG, I. F., "Variability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA, and citrate complexes of iron", **Biometals**, v. 16, n. 4, pp. 519-527, 2003.

[55] MANU, B., MAHAMOOD, "Degradation Kinetics of Diclofenac in Water by Fenton's Oxidation", **Journal of Sustainable Energy & Environment**, v. 3, n. 4, pp. 173-176, 2012.

[56] PIGNATELLO, J., OLIVEROS, E., MACKAY, A., "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, pp. 1-84, 2006.

[57] BERNABEU, A., PALACIOS, S., VICENTE, R., VERCHER, R. F., MALATO, S., *et al.*, "Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants", **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, pp. 65-72, 2012.

[58] MIRALLES-CUEVAS, S., ARQUÉS, A., MALDONADO, M. I., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A., MALATO RODRÍGUEZ, S., "Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants", **Chemical Engineering Journal**, v. 224, pp. 89-95, 2013.

[59] PÉREZ-ESTRADA, L. A., MALATO, S., GERNJAK, W., AGÜERA, A., THURMAN, E. M., *et al.*, "Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway", **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 21, pp. 8300-8306, 2005.

[60] TROVÓ, A. G., PUPO NOGUEIRA, R. F., 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, pp. 1394-1402, 2011.

[61] DIRANY, A., SIRÉS, I., OTURAN, N., OTURAN, M. A., "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water", **Chemosphere**, v. 81, n. 5, pp. 594-602, 2010.

- [62] SOUZA, B. M., CERQUEIRA, A. C., SANT'ANNA, G. L., DEZOTTI, M., "Oil-Refinery Wastewater Treatment Aiming Reuse by Advanced Oxidation Processes (AOPs) Combined with Biological Activated Carbon (BAC)", **Ozone: Science & Engineering**, v. 33, n. 5, pp. 403-409, 2011.
- [63] 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, pp. 557-572, 2014.
- [64] GHISELLI, G., JARDIM, W. F., LITTER, M. I., MANSILLA, H. D., "Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 167, n. 1, pp. 59-67, 2004.
- [65] ZAZO, J. A., CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F., GILARRANZ, M. A., RODRÍGUEZ, J. J., "Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent", **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, pp. 9295-9302, 2005.
- [66] KUŠIĆ, H., LONČARIĆ BOŽIĆ, A., KOPRIVANAC, N., "Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization", **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 2, pp. 380-387, 2007.
- [67] KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., HORVAT, S., BAKIJA, S., BOZIC, A. L., "Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes", **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1-2, pp. 144-154, 2009.
- [68] WANG, A., LI, Y.-Y., ESTRADA, A. L., "Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 3-4, pp. 378-386, 2011.
- [69] VALDÉS-SOLÍS, T., VALLE-VIGÓN, P., ÁLVAREZ, S., MARBÁN, G., FUERTES, A. B., "Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting route as a highly active Fenton catalyst", **Catalysis Communications**, v. 8, n. 12, pp. 2037-2042, 2007.
- [70] MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., GERNJAK, W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, pp. 1-59, 2009.

- [71] CHONG, M. N., JIN, B., CHOW, C. W. K., SAINT, C., "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", **Water Research**, v. 44, n. 10, pp. 2997-3027, 2010.
- [72] LITTER, M., "Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment", **Environmental Photochemistry Part II**, 2005.
- [73] GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods", **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, pp. 553-597, 2004.
- [74] KIM, S.-M., GEISSEN, S.-U., VOGELPOHL, A., "Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction", **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, pp. 239-248, 1997.
- [75] AGÜERA, A., ESTRADA, L. A. P., FERRER, I., THURMAN, E. M., MALATO, S., *et al.*, "Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight", **Journal of Mass Spectrometry**, v. 40, n. 7, pp. 908-915, 2005.
- [76] PÉREZ-ESTRADA, L. A., MALDONADO, M. I., GERNJAK, W., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., *et al.*, "Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale", **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4, pp. 219-226, 2005.
- [77] CHENG, H.-P., HUANG, Y.-H., LEE, C., "Decolorization of reactive dye using a photo-ferrioxalate system with brick grain-supported iron oxide", **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, pp. 357-362, 2011.
- [78] BALMER, M. E., SULZBERGER, B., "Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate", **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 14, pp. 2418-2424, 1999.
- [79] MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., AGUIRRE, M., MARTÍN, I. S., "Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection", **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, pp. 702-709, 2010.
- [80] PANIAS, D., TAXIARCHOU, M., DOUNI, I., PASPALIARIS, I., KONTOPOULOS, A., "Thermodynamic analysis of the reactions of iron oxides:

Dissolution in oxalic acid", **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 35, n. 4, pp. 363-373, 1996.

[81] LEE, S. O., **Dissolution of Iron Oxides by Oxalic Acid**, University of New South Wales, 2005.

[82] STUMM, W., MORGAN, J. J., **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**, John Wiley & Sons, Inc., New York, T. edition, 1996.

[83] CHO, M., LEE, Y., CHUNG, H., YOON, J., "Inactivation of Escherichia coli by Photochemical Reaction of Ferrioxalate at Slightly Acidic and Near-Neutral pHs", **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 2, pp. 1129-1134, 2004.

[84] TRUONG, G. L., LAAT, J. D., LEGUBE, B., "Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", **Water Research**, v. 38, n. 9, pp. 2384-2394, 2004.

[85] BRILLAS, E., GARCIA-SEGURA, S., SKOUMAL, M., ARIAS, C., "Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes", **Chemosphere**, v. 79, n. 6, pp. 605-612, 2010.

[86] MOREIRA, F. C., BOAVENTURA, R. A. R., BRILLAS, E., VILAR, V. J. P., "Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)-carboxylate complexes", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, pp. 34-44, 2015.

[87] TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., "Diclofenac abatement using modified solar photo-fenton process with ammonium iron(III) citrate", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, pp. 1033-1039, 2011.

[88] LI, J., MAILHOT, G., WU, F., DENG, N., "Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 $\beta$ -estradiol degradation", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, n. 1, pp. 1-7, 2010.

[89] HUANG, W., BRIGANTE, M., WU, F., HANNA, K., MAILHOT, G., "Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 239, pp. 17-23, 2012.

- [90] SPIRO, T. G., PAPE, L., SALTMAN, P., "Hydrolytic polymerization of ferric citrate. I. Chemistry of the polymer", **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 22, pp. 5555-5559, 1967.
- [91] SHWEKY, I., BINO, A., GOLDBERG, D. P., LIPPARD, S. J., "Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Two Dinuclear Iron(III) Citrate Complexes", **Inorganic Chemistry**, v. 33, n. 23, pp. 5161-5162, 1994.
- [92] BINO, A., SHWEKY, I., COHEN, S., BAUMINGER, E. R., LIPPARD, S. J., "A Novel Nonairon(III) Citrate Complex: A "Ferric Triple-Decker"", **Inorganic Chemistry**, v. 37, n. 20, pp. 5168-5172, 1998.
- [93] SILVA, A. M. N., KONG, X., PARKIN, M. C., CAMMACK, R., HIDER, R. C., "Iron(iii) citrate speciation in aqueous solution", **Dalton Transactions**, v. 40, n. 1, pp. 8616-8625, 2009.
- [94] SERAGHNI, N., BELATTAR, S., MAMERI, Y., DEBBACHE, N., SEHILI, T., "Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution", **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, n. 1, pp. 1-10, 2012.
- [95] PÉREZ-GONZÁLEZ, A., URTIAGA, A. M., IBÁÑEZ, R., ORTIZ, I., "State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates", **Water Research**, v. 46, n. 2, pp. 267-283, 2012.
- [96] MIRALLES-CUEVAS, S., AUDINO, F., OLLER, I., SÁNCHEZ-MORENO, R., SÁNCHEZ PÉREZ, J. A., *et al.*, "Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS complex and ozonation)", **Separation and Purification Technology**, v. 122, pp. 515-522, 2014.
- [97] MIRALLES-CUEVAS, S., OLLER, I., PÉREZ, J. A. S., MALATO, S., "Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH", **Water Research**, v. 64, pp. 23-31, 2014.
- [98] BAGASTYO, A. Y., KELLER, J., POUSSADE, Y., BATSTONE, D. J., "Characterisation and removal of recalcitrants in reverse osmosis concentrates from water reclamation plants", **Water Research**, v. 45, n. 7, pp. 2415-2427, 2011.

- [99] BENNER, J., SALHI, E., TERNES, T., VON GUNTEN, U., "Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation", **Water Research**, v. 42, n. 12, pp. 3003-3012, 2008.
- [100] LIN, S. H., LO, C. C., "Fenton process for treatment of desizing wastewater", **Water Research**, v. 31, n. 8, pp. 2050-2056, 1997.
- [101] KANG, Y. W., HWANG, K.-Y., "Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process", **Water Research**, v. 34, n. 10, pp. 2786-2790, 2000.
- [102] RIVAS, F. J., BELTRÁN, F. J., FRADES, J., BUXEDA, P., "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent", **Water Research**, v. 35, n. 2, pp. 387-396, 2001.
- [103] 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, pp. 33-50, 2003.
- [104] KWON, B. G., LEE, D. S., KANG, N., YOON, J., "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent", **Water Research**, v. 33, n. 9, pp. 2110-2118, 1999.
- [105] BRAHAM, R. J., HARRIS, A. T., "Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 19, pp. 8890-8905, 2009.
- [106] MALATO, S., BLANCO, J., ALARCÓN, D. C., MALDONADO, M. I., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., *et al.*, "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors", **Catalysis Today**, v. 122, n. 1-2, pp. 137-149, 2007.
- [107] TERNES, T. A., "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", **Water Research**, v. 32, n. 11, pp. 3245-3260, 1998.
- [108] RAVINA, M., CAMPANELLA, L., KIWI, J., "Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor", **Water Research**, v. 36, n. 14, pp. 3553-3560, 2002.
- [109] LLINÀS, A., BURLEY, J. C., BOX, K. J., GLEN, R. C., GOODMAN, J. M., "Diclofenac Solubility: Independent Determination of the Intrinsic Solubility of Three Crystal Forms", **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 50, n. 5, pp. 979-983, 2007.



- [110] BUSER, H.-R., POIGER, T., MÜLLER, M. D., "Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake", **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 22, pp. 3449-3456, 1998.
- [111] HEBERER, T., "Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water", **Journal of Hydrology**, v. 266, n. 3-4, pp. 175-189, 2002.
- [112] RÖHRICHT, M., KRISAM, J., WEISE, U., KRAUS, U. R., DÜRING, R.-A., "Elimination of Carbamazepine, Diclofenac and Naproxen from Treated Wastewater by Nanofiltration", **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 37, n. 8, pp. 638-641, 2009.
- [113] VERGILI, I., "Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources", **Journal of Environmental Management**, v. 127, pp. 177-187, 2013.
- [114] YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S. A., WERT, E. C., YOON, J., "Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes", **Desalination**, v. 202, n. 1-3, pp. 16-23, 2007.
- [115] RADJENOVIĆ, J., PETROVIĆ, M., VENTURA, F., BARCELÓ, D., "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment", **Water Research**, v. 42, n. 14, pp. 3601-3610, 2008.
- [116] ZWIENER, C., FRIMMEL, F. H., "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water", **Water Research**, v. 34, n. 6, pp. 1881-1885, 2000.
- [117] VIENO, N. M., HÄRKKI, H., TUHKANEN, T., KRONBERG, L., "Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant", **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 14, pp. 5077-5084, 2007.
- [118] PETROVIC, M., RADJENOVIC, J., BARCELO, D., "Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals", **The Holistic Approach to Environment**, v. 1, n. 2, pp. 63-74, 2011.
- [119] KENAWI, I. M., "Density functional theory assessment of the thermal degradation of diclofenac and its calcium and iron complexes", **Journal of Molecular Structure**, v. 754, n. 1-3, pp. 61-70, 2005.

- [120] AGATONVIĆ-KUŠTRIN, S., ŽIVANOVIĆ, L., ZEČEVIĆ, M., RADULOVIĆ, D., "Spectrophotometric study of diclofenac-Fe(III) complex", **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 16, n. 1, pp. 147-153, 1997.
- [121] DODD, M., **Chemical oxidation of aquatic antibiotic microcontaminants by free and combined chlorine**, Dissertação de Mestrado, Georgia Institute of Technology, 2003.
- [122] DEVOTO, G., MASSACESI, M., PINNA, R., PONTICELLI, G., "Cobalt(II) and copper(II) complexes of 3-amino-5-methylisoxazole", **Transition Metal Chemistry**, v. 2, n. 1, pp. 236-240, 1977.
- [123] SONG, B., YANG, S., HONG, Y., ZHANG, G., JIN, L., *et al.*, "Synthesis and bioactivity of fluorine compounds containing isoxazolylamino and phosphonate groups", **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 126, n. 9–10, pp. 1419-1424, 2005.
- [124] ZAMEERUDDIN, S., SASTRY, B. A., PONTICELLI, G., MASSACESI, M., "EPR studies on copper(II) in four divalent diamagnetic metallic complexes of 3-amino,5-methylisoxazole", **Polyhedron**, v. 12, n. 11, pp. 1427-1429, 1993.
- [125] MASSACESI, M., PONTICELLI, G., MAXIA, V., SERCI, S., "2,5-Diphenyloxazole, 3,5-diphenylisoxazole and 3-amino, 5-methylisoxazole complexes with iron(III) salts", **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 37, n. 12, pp. 1035-1040, 1981.
- [126] SALLAM, S. A., "Synthesis and characterization of 3-amino-5-methylisoxazole Schiff bases and their complexes with copper(II), nickel(II) and cobalt(II)", **Journal of Coordination Chemistry**, v. 60, n. 9, pp. 951-971, 2007.
- [127] HAMILTON, W. S., AYERS, D. A., "Heat of combustion of 3-amino-5-methylisoxazole", **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 18, n. 4, pp. 366-367, 1973.
- [128] NASUHOGLU, D., YARGEAU, V., BERK, D., "Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{max}=254nm$ )", **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, pp. 67-75, 2011.
- [129] 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, pp. 3933-3940, 2004.

[130] CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J. M., LLOMPART, M. A., GARCÍA-JARES, C., *et al.*, "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant", **Water Research**, v. 38, n. 12, pp. 2918-2926, 2004.

[131] KÜMMERER, K., "Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review", **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, pp. 957-969, 2001.

[132] QI, C., LIU, X., LIN, C., ZHANG, X., MA, J., *et al.*, "Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity", **Chemical Engineering Journal**, v. 249, pp. 6-14, 2014.

[133] GONÇALVES, A. G., ÓRFÃO, J. J. M., PEREIRA, M. F. R., "Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways", **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, pp. 167-174, 2012.

[134] MARCIOCHA, D., KALKA, J., TUREK-SZYTOW, J., WISZNIOWSKI, J., SURMACZ-GORSKA, J., "Oxidation of sulfamethoxazole by UVA radiation and modified Fenton reagent: toxicity and biodegradability of by-products", **Water Science & Technology**, v. 60, n. 10, pp. 2555-2562, 2009.

[135] MÜLLER, E., SCHÜSSLER, W., HORN, H., LEMMER, H., "Aerobic biodegradation of the sulfonamide antibiotic sulfamethoxazole by activated sludge applied as co-substrate and sole carbon and nitrogen source", **Chemosphere**, v. 92, n. 8, pp. 969-978, 2013.

[136] REIS, P. J. M., REIS, A. C., RICKEN, B., KOLVENBACH, B. A., MANAIA, C. M., *et al.*, "Biodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by *Achromobacter denitrificans* PR1", **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, pp. 741-749, 2014.

[137] LAM, M., MABURY, S., "Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters", **Aquatic Sciences**, v. 67, n. 2, pp. 177-188, 2005.

- [138] GAO, S., ZHAO, Z., XU, Y., TIAN, J., QI, H., *et al.*, "Oxidation of sulfamethoxazole (SMX) by chlorine, ozone and permanganate—A comparative study", **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, pp. 258-269, 2014.
- [139] RICKEN, B., CORVINI, P. F., CICHOCKA, D., PARISI, M., LENZ, M., *et al.*, "Ipsso-hydroxylation and subsequent fragmentation: a novel microbial strategy to eliminate sulfonamide antibiotics", **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 18, pp. 5550-5558, 2013.
- [140] TIBA, C., FRAIDENRAICH, N., MOSKOWICZ, M., CAVALCANT, E. S. C., **Atlas Solarimétrico do Brasil**, Editora Universitária da UFPE, Recife, PE, 2000.
- [141] VILAR, V. J. P., BOAVENTURA, R. A. R., "Destoxificação solar de águas e efluentes contaminados com poluentes recalcitrantes", **Revista Indústria e Ambiente**, v. 49, n. 1, pp. 24-28, 2008.
- [142] SOARES, P., SILVA, T. C. V., MANENTI, D., SOUZA, S. A. G. U., BOAVENTURA, R. R., *et al.*, "Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, pp. 932-945, 2014.
- [143] ISO-6332:1988, "Water Quality-Determination of iron-Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline", 1998.
- [144] NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C., "Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate", **Talanta**, v. 66, n. 1, pp. 86-91, 2005.
- [145] SCHECHER, W. D., MCAVOY, D. C., **MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System ; Version 4.5 for Windows, User's Manual**, 2<sup>a</sup> Ed., Environmental Research Software, Hallowell, Maine, 2003.
- [146] PACKER, J., WERNER, J., LATCH, D., MCNEILL, K., ARNOLD, W., "Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen", **Aquatic Sciences**, v. 65, n. 4, pp. 342-351, 2003.
- [147] SMITH, R. M., MARTELL, A. E., **NIST critically selected stability constants of metal complexes database**, Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, U.S. Dept. of Commerce, Gaithersburg, MD, 2004.

- [148] VINCZE, L., PAPP, S., "Individual quantum yields of  $\text{Fe}^{3+}\text{OX}_n^{2-}\text{H}_m^+$  complexes in aqueous acidic solutions ( $\text{OX}^{2-}\equiv\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $n=1-3$ ,  $m=0,1$ )", **Journal of Photochemistry**, v. 36, n. 3, pp. 289-296, 1987.
- [149] SAWYER, C. N., MACCARTY, P. L., PARKIN, G. F., **Chemistry for Environmental Engineering and Science**, McGraw-Hill Science Engineering, New York, USA, Fifth, 2002.
- [150] FAUST, B. C., HOIGNÉ, J., "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain", **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 24, n. 1, pp. 79-89, 1990.
- [151] KNIGHT, R. J., SYLVA, R. N., "Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C", **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 37, n. 3, pp. 779-783, 1975.
- [152] ZUO, Y., HOIGNE, J., "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes", **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, pp. 1014-1022, 1992.
- [153] FAUST, B. C., ZEPP, R. G., "Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters", **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, pp. 2517-2522, 1993.
- [154] GUINEA, E., CENTELLAS, F., GARRIDO, J. A., RODRÍGUEZ, R. M., ARIAS, C., *et al.*, "Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of  $\text{Fe}^{3+}$  using a boron-doped diamond electrode", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3-4, pp. 459-468, 2009.
- [155] MILLER, W. P., ZELAZNY, L. W., MARTENS, D. C., "Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids", **Geoderma**, v. 37, n. 1, pp. 1-13, 1986.
- [156] RODRÍGUEZ, E. M., NÚÑEZ, B., FERNÁNDEZ, G., BELTRÁN, F. J., "Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, pp. 214-222, 2009.

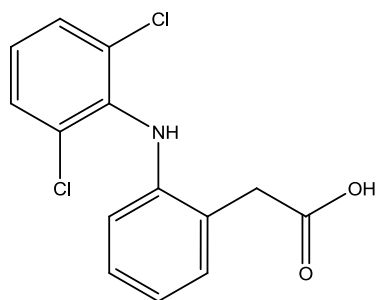
- [157] HAMM, R. E., SHULL, C. M., GRANT, D. M., "Citrate Complexes with Iron(II) and Iron(III)", **Journal of the American Chemical Society**, v. 76, n. 8, pp. 2111-2114, 1954.
- [158] PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A., "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, pp. 1-84, 2006.
- [159] MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., SAN MARTIN, I., CARNICER, A., "Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1–2, pp. 242-249, 2011.
- [160] BANDARA, J., KIWI, J., "Fast kinetic spectroscopy, decoloration and production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> induced by visible light in oxygenated solutions of the azo dye Orange II", **New Journal of Chemistry**, v. 23, n. 7, pp. 717-724, 1999.
- [161] ZHANG, X., ROSENSTEIN, B. S., WANG, Y., LEBWOHL, M., WEI, H., "Identification of Possible Reactive Oxygen Species Involved in Ultraviolet Radiation-Induced Oxidative DNA Damage", **Free Radical Biology and Medicine**, v. 23, n. 7, pp. 980-985, 1997.

# APÊNDICE

## Curvas de Calibração dos Fármacos DCF e AMI

---

### A) DICLOFENACO (DCF)



$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$   
MM = 296,14 g/mol

**Data da curva:**

18/01/2013

**Método:**

**HPLC:** VWR Hitachi ELITE Lachrom com DAD L-2455

**Coluna:** Lichrocart 125-4, Purospher Star RP-18 endcapped 125 x 4 - 5  $\mu$ m

**Isocrático**

**Eluente:** Acetonitrila:Ácido Oxálico 0,014M na proporção 60:40

**Vazão:** 1,0 mL/min

**Temperatura:** Ambiente (25 °C)

**Volume de injeção:** 20  $\mu$ L

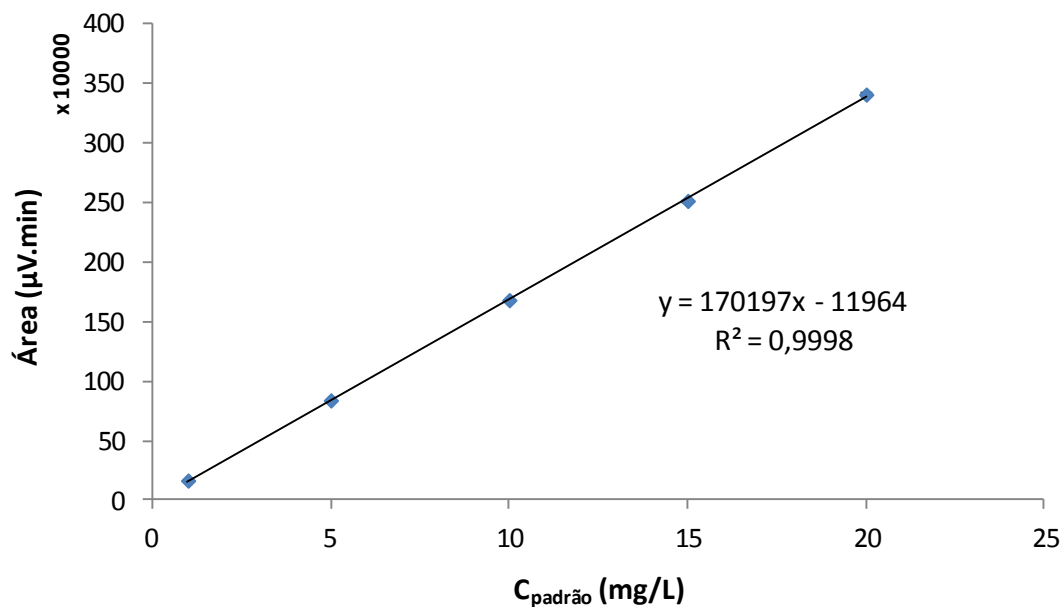
**Tempo de corrida:** 7 min

**Ensaio em tréplica**

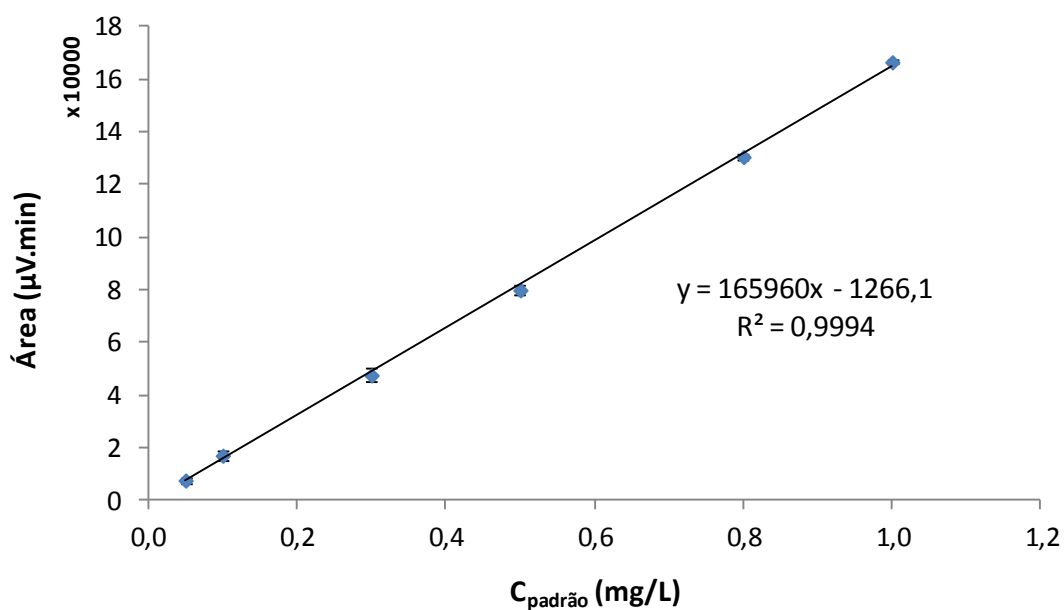
$\lambda$ : 280 nm

**Curva de calibração - Gama alta (1 - 20 mg/L)**

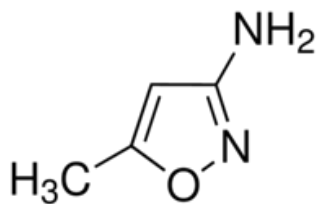
	Área ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	Concentração (mg/L)
<b>Limite de detecção (LD)</b>	33.388,90	0,27
<b>Limite de quantificação (LQ)</b>	139.213,46	0,89

**Curva de calibração - Gama baixa (0,05 - 1,0 mg/L)**

	Área ( $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ )	Concentração (mg/L)
<b>Limite de detecção (LD)</b>	2.199,16	0,02
<b>Limite de quantificação (LQ)</b>	10.284,87	0,07





B) 3-AMINO-5-METILISOXAZOL (AMI)

$C_4H_6N_2O$   
MM = 98,10444 g/mol (anidro)

**Data da curva:**

12/07/2013

**Método:**

**HPLC:** VWR Hitachi ELITE Lachrom com DAD L-2455

**Coluna:** Lichrocart 125-4, Purospher Star RP-18 endcapped 125 x 4 - 5  $\mu$ m

**Isocrático**

**Eluente:** Acetonitrila:Metanol:Ácido Oxálico 0,014M na proporção 2,5:10:87,5

**Vazão:** 0,5 mL/min

**Temperatura:** Ambiente (25 °C)

**Volume de injeção:** 20  $\mu$ L

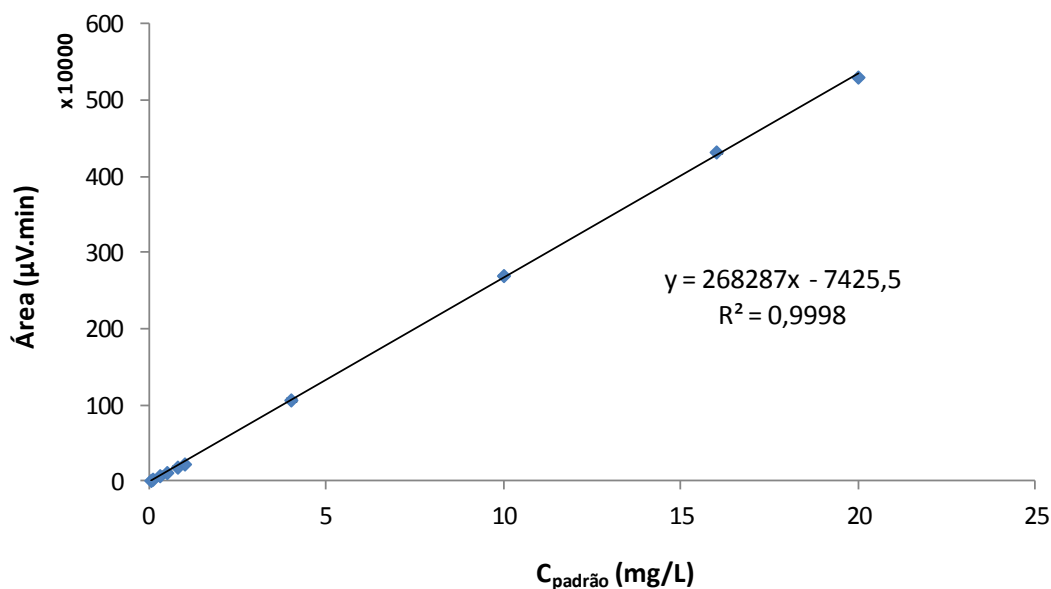
**Tempo de corrida:** 10 min

**Ensaio em tréplica**

$\lambda$ : 227 nm

### Curva de calibração - Gama alta (1 - 20 mg/L)

	Área (µV.min)	Concentração (mg/L)
Limite de detecção (LD)	26.226,24	0,13
Limite de quantificação (LQ)	104.746,88	0,42



### Curva de calibração - Gama baixa (0,05 - 1,0 mg/L)

	Área (µV.min)	Concentração (mg/L)
Limite de detecção (LD)	11.539,63	0,02
Limite de quantificação (LQ)	24.075,79	0,08

