

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA

SULLIANE ANDRADE DIAS DO NASCIMENTO

Estudo da degradação de ácido acetilsalicílico em meio aquoso
usando processo foto-Fenton

NATAL, RN

2017

Sulliane Andrade Dias do Nascimento

Estudo da degradação de ácido acetilsalicílico em meio aquoso usando
processo foto-Fenton

Monografia apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte como
requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel
em Química

Orientador: Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva

Natal, RN

2017

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Catálogo da Publicação na Fonte

Nascimento, Sulliane Andrade Dias do.

Estudo da degradação de ácido acetilsalicílico em meio aquoso usando processo foto-Fenton / Sulliane Andrade Dias do Nascimento. - 2017.

46 f. : il.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Curso de Química Bacharelado. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva.

1. Ácido acetilsalicílico - Monografia. 2. Foto-Fenton - Monografia. 3. Planejamento experimental - Monografia. I. Silva, Douglas do Nascimento. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 547.587.1

Sulliane Andrade Dias do Nascimento

Estudo da degradação de ácido acetilsalicílico em meio aquoso usando
processo foto-Fenton

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como
requisito para obtenção do título de Bacharel em
Química, na área de concentração em Química
Orgânica.

Aprovada em: 30/06/2017



Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva (Orientador)



Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle



Ms. Fernando José Vieira da Cunha Filho

“ORA, A FÉ É O FIRME FUNDAMENTO DAS COISAS QUE SE ESPERAM, E A PROVÁ DAS COISAS QUE NÃO SE VÊEM. ORA, SEM FÉ É IMPOSSÍVEL AGRADAR A DEUS; PORQUE É NECESSÁRIO QUE AQUELE QUE SE APROXIMA DE DEUS CREIA QUE ELE EXISTE, E QUE É GALARDOADOR DOS QUE O BUSCAM”.

(HEBREUS 11:1;6)

AGRADECIMENTOS

Sou grata a Deus por todo o seu amor para comigo, por seu cuidado, por todas as inúmeras vezes que pensei em desistir e Ele fez brotar em mim perseverança pra continuar. Agradeço a meu pai e minha mãe, Carlos e Suerli por terem sempre me incentivado a estudar, pelas inúmeras orações nas épocas de prova pra que eu obtivesse um bom resultado, por terem acreditado em mim.

Ao meu irmão, Sullivan, por deixar de jogar seu jogo on-line quando eu precisava usar o computador pra estudar. Ao meu vô Geraldo, mesmo sem entender o que eu estudava, me incentivou até o fim. A todas as minhas tias pelas tardes de domingo alegres que me ajudaram a relaxar durante períodos difíceis.

Agradeço imensamente ao meu amado esposo, Douglas, pelo amor crescente, por me entender quando estava irritada, por me abraçar quando chorei, pelas vezes que ficou acordado até tarde só pra me apoiar enquanto estudava pela madrugada.

Ao professor Douglas do Nascimento Silva, que com paciência e atenção, dedicou seu valioso e apertado tempo para me orientar neste trabalho. A Fernando José, que me acompanhou durante todo o processo experimental de pesquisa.

Aos queridos Èrika, Bárbara, Kaanda, Arthur e Fernando por tornarem as tardes de experimentos muito mais fáceis e divertidas.

A todos os meus amigos e professores do curso de química, que me ensinaram diversas coisas de diferentes áreas, sem vocês minha formação da graduação não estaria completa.

Que todo o meu ser louve ao Senhor, e que eu, não esqueça nenhuma das suas bênçãos. Salmos 103:2

RESUMO

A presença de poluentes emergentes, entre eles os fármacos, em efluentes e águas superficiais tem recebido atenção especial de pesquisadores e governos em virtude da grande capacidade destes compostos em interagir com organismos vivos e devido aos riscos à saúde humana e aos ecossistemas na Terra. O tratamento de águas contaminadas com estes efluentes requer estudos para determinar a viabilidade técnica e econômica de remediar a situação gerada pelo consumo destes compostos. Este trabalho estuda o processo de degradação de efluente modelo preparado a partir da dissolução de ácido acetilsalicílico em água destilada, com o intuito de avaliar a influência de parâmetros como as concentrações de ferro, peróxido e do próprio contaminante sobre a eficiência de degradação do processo foto-Fenton, que utiliza reagentes de baixo custo e apresenta grande capacidade de degradação de compostos orgânicos em meios homogêneos. Os experimentos foram realizados em reator montado no laboratório do NUPEG, na UFRN e o monitoramento do processo de degradação foi feito através de medidas de carbono orgânico total e análise espectrofotométrica. Os resultados mostram que a influência da concentração do peróxido é a mais acentuada, seguida da influência das concentrações do poluente e do ferro, respectivamente. O planejamento experimental mostra que os maiores percentuais de degradação são encontrados nos níveis máximos de peróxido e poluente e entre os níveis central e máximo de ferro, mostrando a viabilidade técnica do emprego do processo foto-Fenton na degradação de ácido acetilsalicílico (embora não exista legislação para o AAS por ser poluente emergente) em meio aquoso, resultando ainda um efluente final com concentração de ferro em condições de lançamento em corpos d'água, conforme legislação vigente.

Palavras-Chave: Ácido acetilsalicílico, Foto-Fenton, Degradação, Planejamento Experimental

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do ácido acetilsalicílico.....	16
Figura 2. Diagrama esquemático do planejamento fatorial completo com 3 variáveis independentes, 3 pontos centrais e 6 pontos axiais.....	20
Figura 3. Esquema da unidade experimental	22
Figura 4. Curva de calibração pelo método espectrofotométrico para o ácido acetilsalicílico	25
Figura 5. Resultados de carbono orgânico total dos experimentos preliminares de degradação de AAS comercial em meio aquoso.....	29
Figura 6. Resultados de redução da carga orgânica proveniente do AAS comercial nos três pontos centrais do planejamento experimental	31
Figura 7. Avaliação da influência da concentração de contaminante (AAS comercial) na redução de carga orgânica do efluente tratado.....	32
Figura 8. Avaliação da influência da concentração de ferro na redução de carga orgânica do efluente tratado.....	33
Figura 9. Avaliação da influência da concentração de peróxido de hidrogênio na redução de carga orgânica do efluente tratado	34
Figura 10. Percentagem residual de AAS em função do tempo para uma série de experimentos realizados.....	35
Figura 11. Influência da concentração do AAS (contaminante) comparada ao ponto central do planejamento experimental.....	36
Figura 12. Influência da concentração do ferro comparada ao ponto central do planejamento experimental	37
Figura 13. Influência da concentração do peróxido comparada ao ponto central do planejamento experimental	38
Figura 14. Diagrama de Pareto analisando a influência dos parâmetros estudados na remoção da carga orgânica do efluente tratado.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matriz codificada para o desenvolvimento experimental	23
Tabela 2. Valores de concentrações das variáveis independentes frente aos seus valores em código.....	23
Tabela 3. Resultados de medidas de TOC de todos os experimentos realizados ..	26
Tabela 4. Resultados de medidas de da concentração de AAS de todos os experimentos realizados	27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos Específicos	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1. Fármacos no Meio Ambiente.....	14
3.2. Ácido Acetilsalicílico	15
3.3. Os Fármacos e os Tratamentos de Efluentes Convencionais.....	16
3.4. Processos Oxidativos Avançados	17
3.5. Processo foto-Fenton	18
3.6. Planejamento Experimental.....	19
4. METODOLOGIA	21
4.1. Reagentes e Materiais.....	21
4.2. Preparo de Amostras	21
4.3. Unidade Experimental	21
4.4. Planejamento Experimental.....	22
4.5. Procedimento Experimental	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1. Experimentos Preliminares.....	28
5.2. Planejamento Experimental.....	30
6. CONCLUSÕES	40
7. REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, os impactos ambientais negativos relacionados à poluição e contaminação tem se tornado um problema alarmante. Muitos são os tipos de contaminantes presentes em meio aquoso que causam os mais diversos danos à saúde humana e aos ecossistemas que fazem uso destas fontes de água (Galvão et al., 2006). Os fármacos estão classificados entre os micropoluentes, que apresentam como características no ambiente, a recalcitrância acentuada a tratamentos convencionais, baixas concentrações no ambiente, e ausência de legislação reguladora (Melo et al., 2009). Por tratar-se de compostos químicos que apresentam grande capacidade de interagir com organismos vivos causando mudanças substanciais no seu funcionamento, os fármacos apresentam-se como potencial fonte contaminante capazes de afetar as funções normais dos organismos, podendo gerar graves problemas de saúde (Napoleão, 2011).

A falta de legislação que regule as concentrações desses poluentes em corpos hídricos e solos faz com que estes compostos não estejam incluídos em programas de monitoramento no Brasil (Bila e Dezotti, 2003). Sendo assim, torna-se de extrema relevância o estudo da degradação desses compostos químicos em matrizes ambientais, a fim de, identificar as possíveis formas de tratamento de efluentes com a presença destes contaminantes, e, dessa forma, minimizar ou até mesmo sanar os efeitos nocivos ao meio ambiente e aos seres humanos.

O desenvolvimento de processos de tratamento para estes efluentes se configura como uma necessidade iminente, pois a produção e a variedade de moléculas (princípios ativos) cresce consideravelmente com o passar dos anos (Napoleão, 2011).

As fontes de contaminação por resíduos de fármacos mais comuns são provenientes de excreção metabólica após prescrição na medicina humana ou veterinária (Melo et al., 2009). O uso de medicamentos se configura como potencial fonte contaminante, pois o corpo humano absorve apenas parte do princípio ativo, expelindo certa quantidade destes compostos químicos que chegam aos efluentes domésticos. Outra fonte de contaminação está relacionada com a falta de cuidados na disposição dos medicamentos não

utilizados. A utilização de medicamentos acarreta a contaminação dos efluentes domésticos e rurais, de solos adubados com esterco animal nos quais foram utilizados estes fármacos e de efluentes das indústrias farmacêuticas (Bila e Dezotti, 2003, Halling-Sorensen et al., 1998 e Heberer, 2002).

As baixas concentrações comumente encontradas em meio aquoso podem representar um elemento dificultador para a realização de processos convencionais de degradação, além do risco real de que os princípios ativos promovam alterações nas estruturas celulares dos microorganismos responsáveis pela degradação das substâncias em sistemas convencionais de tratamento, criando organismos que podem apresentar aspectos mais nocivos (Bila e Dezotti, 2003). As taxas de remoção de fármacos observadas em estações de tratamento de efluentes relatadas na literatura são muito oscilantes, com resultados que variam entre 7% e 99% (Lindqvist et al., 2005 e Ternes, 1998).

Resultados tão discrepantes mostram que o uso de processos convencionais para tratar este tipo de contaminante apresentam grande risco de não serem eficientes, portanto outras tecnologias são necessárias. O uso de processos oxidativos avançados para o tratamento de vários efluentes e até matrizes ambientais contaminadas têm se destacado (Nadtochenko e Kiwi, 1998, Bolton et al., 1995, Galvão et al., 2006, Moraes et al., 2004 e Melo et al., 2009). Os POAs são tratamentos baseados na geração de oxidantes químicos não seletivos, tais como o radical hidroxila, poderosos oxidantes ($E^0=2,8$ V), capazes de reagir com todas as classes de compostos orgânicos (Bolton et al., 1995 e Pignatello, 1992). A oxidação promovida pelos radicais hidroxila pode levar à formação de intermediários mais biodegradáveis (Miller et al., 1996), e muitas vezes à total mineralização, tendo como produtos finais de reação o gás carbônico, a água e íons inorgânicos (Muszkat, Bir e Feigelson, 1995).

Entre os processos oxidativos avançados, um bastante simples, homogêneo, com reagentes de baixo custo e que vem apresentando boas taxas de degradação é processo foto-Fenton que utiliza sais de ferro II e peróxido de hidrogênio aliados a presença de fótons (luz ultravioleta e visível) para gerar os radicais hidroxila necessários à degradação dos compostos orgânicos presentes no meio. Para realizar o monitoramento do processo de

degradação são realizadas medidas de carbono orgânico total e espectrofotometria no ultravioleta e são estudadas as influências das concentrações dos reagentes e dos contaminantes para a eficiência do processo utilizando a metodologia do planejamento experimental.

A motivação para estudar a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes contendo fármacos consiste na necessidade de se certificar de que o processo resultará em redução da carga orgânica presente com custos aplicáveis garantindo a não contaminação de corpos hídricos por estes contaminantes. Economicamente, o foco é verificar a capacidade de degradação usando uma lâmpada de ultravioleta e definindo os custos envolvidos no tratamento. Uma vez comprovada a eficiência e aplicabilidade do processo ainda se pode ampliar o estudo para verificar a possibilidade de utilização de radiação solar como fonte de fótons, gerando uma economia ainda maior para regiões com forte incidência solar como o Nordeste do Brasil.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é estudar a degradação de ácido acetilsalicílico, oriundo de comprimidos comerciais de AAS, presente em meio aquoso verificando a influência das concentrações dos reagentes e do contaminante sobre a eficiência de degradação.

2.2 Objetivos Específicos

Preparar o efluente mimetizado (preparado pela dissolução do contaminante em água destilada), partindo do medicamento comercial (AAS) para verificar a solubilidade e as concentrações que podem ser atingidas deste composto em meio aquoso.

Avaliar a carga orgânica, através de medidas de carbono orgânico total e a concentração do contaminante em meio aquoso, usando medidas espectrofotométricas.

Estudar a influência das concentrações dos reagentes e do contaminante na redução da carga orgânica, avaliando as influências destas variáveis, individualmente e combinadas sobre os resultados de degradação verificados.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As questões ambientais encontram-se cada vez mais em foco e emergentes, em decorrência do rápido avanço da degradação do ambiente e das fontes de recursos naturais. Uma grande classe de contaminantes tem sido identificada nas águas, solos e ar, e seus efeitos sob a flora e a fauna, incluindo o ser humano, são estudados extensivamente. Além da preocupação em diminuir o uso dos recursos, reaproveitar, reciclar, ou reutilizar quando possível, existe uma demanda crescente pelo tratamento de matrizes ambientais contaminadas (Melo et al., 2009). O tratamento destas matrizes permite o seu reuso e reduz o risco de contaminação de ambientes preservados.

3.1 Fármacos no Meio Ambiente

Há muitas classes de contaminantes encontradas em águas para consumo humano como metais e íons inorgânicos, compostos orgânicos, incluindo aromáticos, organoclorados e derivados, agrotóxicos, entre outros (Bergamasco et al., 2011). Na última década, uma classe de poluentes que tem ganho destaque e causado bastante preocupação é a classe dos poluentes emergentes, que incluem, principalmente os princípios ativos de fármacos e seus derivados (Pinto et al., 2016).

Desde a década de 1970, Hignite e Azarnoff (1977) e Garrison et al. (1976) identificaram, em estações de tratamento de efluentes nos Estados Unidos, a presença de ácido clofíbrico, metabólito de antilipêmicos, redutores de colesterol, na faixa de concentração de $\mu\text{g.L}^{-1}$. A baixa concentração destes fármacos encontradas em fontes de água ou em estações de tratamento de efluentes juntamente com os altos custos analíticos constituem um elemento dificultador do monitoramento da presença destes fármacos no ambiente. Os fármacos presentes em mananciais são oriundos, em sua maior parte de efluentes domésticos resultantes da disposição inadequada de produtos com data de validade expirada ou da excreção metabólica dos medicamentos utilizados por seres humanos e animais domésticos (Melo et al., 2009). Outras fontes como efluentes industriais e da atividade agropecuária devem ser

considerados na contabilização da contaminação de matrizes ambientais pelos poluentes emergentes. Fármacos de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, hormônios, antilipêmicos, antiinflamatórios e analgésicos têm sido detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas (Melo et al., 2009) e os níveis de concentração destes poluentes encontrados em ambientes aquáticos estão relacionados com o padrão de consumo das populações, pela sazonalidade das chuvas e doenças, pela capacidade de remoção nas estações de tratamento de efluentes e pelo tipo de efluente (Lindqvist et al., 2005; Castiglioni et al., 2006 e Ternes, 1998).

A excreção de medicamentos no ambiente pode ser na forma de metabólitos, hidrolisados ou em sua forma original (Melo et al., 2009). As taxas de excreção na forma original variam de 40% a 90% do quantitativo original consumido (Calamari et al., 2003 e Bendz et al., 2005) e esta taxa depende do tipo de medicamento, da dose e do indivíduo (Melo et al., 2009). Considerando as características estruturais e as propriedades físico-químicas dos princípios ativos que compõem os medicamentos, estes fármacos podem se alocar em diferentes matrizes ambientais conforme a sua biodegradabilidade, lipofilicidade ou hidrofiliabilidade e fotossensibilidade (Melo et al., 2009).

Apesar das baixas concentrações em que são encontrados no ambiente, os fármacos são moléculas biologicamente ativas capazes de gerar efeitos sobre organismos aquáticos (Bound e Voulvoulis, 2004 e Fent et al., 2003), alterando a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos e comprometendo a qualidade das águas (Melo et al., 2009). Além disso, no ambiente, os microorganismos estão expostos a uma grande variedade de fármacos e substâncias que podem apresentar efeito sinérgico e aditivo causando alterações significativas nestes microorganismos (Cleuvers, 2003 e Bound e Voulvoulis, 2004).

3.2 Ácido acetilsalicílico (AAS)

O Ácido Acetilsalicílico (AAS), cuja estrutura é apresentada na figura 1, é um medicamento anti-inflamatório não esteroide de baixo custo que apresenta função anti-inflamatória, antipirética, analgésica e antiplaquetária (Napoleão, 2011). Sintetizado em 1860, patenteado em 1899 pela Bayer® e lançado no

mercado em 1900 como o primeiro medicamento na forma de tabletes, o AAS é o medicamento mais consumido do mundo (Prade, 2006), sendo, portanto escolhido como poluente modelo para este estudo. Sua grande utilização é detectada em águas superficiais e em efluentes domésticos e hospitalares, tanto na forma de seu princípio ativo, como de seu metabólito (Shanmugam et al., 2014; Rabaaoui e Allagui, 2012 e Frédéric e Yves, 2014).

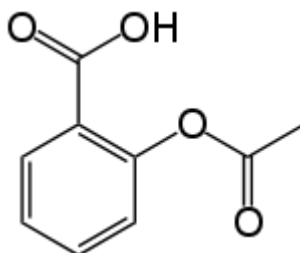


Figura 1. Estrutura do ácido acetilsalicílico (Napoleão, 2011)

Além dos efeitos benéficos já apresentados, o AAS pode gerar uma série de efeitos colaterais no organismo como gastrites, úlceras gástricas e duodenais e hemorragia digestiva. O AAS inviabiliza a ação coagulante das plaquetas, fazendo com que estas não participem do processo de coagulação. O AAS combinado a doenças como catapora e gripe pode causar o aparecimento da síndrome de Reye, resultando em edema cerebral e insuficiência hepática. Este medicamento ainda pode ocasionar piora da função renal, e é contraindicado em casos de doença cardiovascular e pode contribuir para a surdez de idosos (Pinheiro, 2017). Sua elevada atividade fisiológica mostra que sua presença no ambiente é motivo de preocupação, pois, pode interagir em diversas vias com os organismos presentes.

3.3 Os fármacos e os tratamentos de efluentes convencionais

O uso de processos biológicos para o tratamento de efluentes se justifica por permitir o tratamento de volumes elevados com altas taxas de remoção de carga orgânica e baixo custo (Melo et al., 2009). Porém, em se tratando da remoção de fármacos, os índices de eficiência alcançados usando lodos ativados alcançam a faixa de 50% (Clara et al., 2005 e Radjenovic et al., 2007). Processos físicos apenas transferem o contaminante de fase, restando a

necessidade de tratamento que pode gerar um custo maior ainda de tratamento.

Desta forma, o uso de tecnologias capazes de promover a degradação dos compostos orgânicos, especialmente os fármacos, se apresenta como uma necessidade cada vez mais atual.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como tecnologia alternativa ao tratamento de vários efluentes e matrizes ambientais contaminadas (Nadtochenko & Kiwi, 1998; Bolton et al., 1995). Estes processos podem ser aplicados em efluentes que apresentam recalcitrância (persistência e dificuldade de degradação) ao tratamento biológico (Pérez et al., 2002). Nestes processos não ocorre a transferência de fase, havendo a destruição da molécula do contaminante, através de uma série de reações químicas radicalares (Ince, 1999; Crittenden et al., 1997).

Os POAs utilizam oxidantes químicos não seletivos, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são poderosos oxidantes ($E^0=2,8\text{V}$), e reagem com compostos orgânicos e inorgânicos (Bolton et al., 1995; Pignatello, 1992). Os produtos destas reações são intermediários mais biodegradáveis (Miller et al., 1996), e muitas vezes à total mineralização resultando CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Muszkat, Bir & Feigelson, 1995). Em geral, os processos oxidativos avançados usam luz ultravioleta em pH ácido, com comprimento de onda superior a 254 nm, na presença de oxidantes ou semicondutores para gerar as espécies radicais reativas como $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$ (Topudurti et al., 1998; Kiwi et al., 2000).

Os POAs podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos. Os processos homogêneos são bastante aplicáveis para efluentes líquidos e podem degradar os contaminantes por fotólise direta, (O_3/UV), ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reações de Fenton e foto-Fenton (Fenton, 1894; Kiwi et al., 2000; Pérez et al., 2002; Moraes et al., 2001 e Teixeira et al., 2001). Devido a facilidade operacional de manuseio dos reagentes e a eficiência identificada na literatura citada anteriormente o trabalho está focado nos reagentes de Fenton.

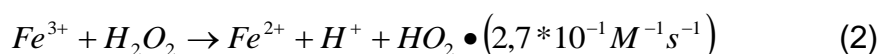
3.5 Processo Foto-Fenton

O poder oxidante do reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da reação de oxi-redução entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, de acordo com a Equação (1) (Krutzler et al., 1999; Henle et al., 1996 e Kim e Vogelpohl, 1998):

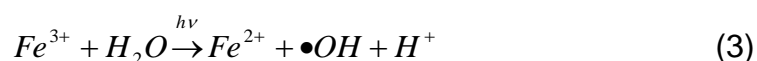


A reação de Fenton não apresenta ação prolongada, pois, além da necessidade de um pH ácido na faixa de 3,0, a reação pode ser interrompida pela decomposição do peróxido presente ou necessita da adição de grandes quantidades de sais de ferro II, causando problemas para a disposição do efluente gerado pois os limites de emissão de ferro não ultrapassam 15 ppm.

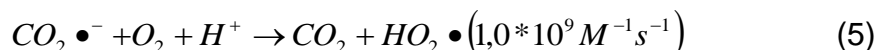
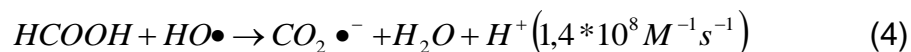
A Reação Fenton térmica requer quantidades estequiométricas de íon ferroso (Fe^{2+}) (Giroto, 2002). Esta reação é retardada após a conversão de íon ferroso a íon férrico (Fe^{3+}), pois a conversão de íon férrico a íon ferroso, conforme equação (2) é mais de 100 vezes mais lenta que a passagem de íon ferroso para íon férrico (Henle et al., 1996).



Na presença de radiação na faixa do ultravioleta e visível, o íon férrico é reduzido a íon ferroso (equação (3)) e esta reação é rápida quando comparada com a reação de Fenton, o que acelera o processo de formação dos radicais hidroxila (Rossetti et al., 2002). A presença de radiação ainda promove a formação de mais radicais hidroxila, acelerando a taxa de degradação de poluentes orgânicos.

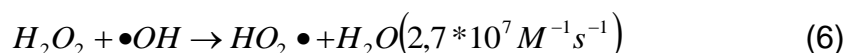


Os radicais hidroxila formados reagem com as espécies orgânicas presentes no meio, como mostra as equações (4) e (5) (Rossetti et al., 2002).



O controle do pH é crucial neste processo. A formação de radicais hidroxila para pH maior que 4,0 é improvável (Gallard et al., 1998), pois todo o ferro presente é convertido a hidróxido de ferro III (Martyanov & Savinov, 1997) e a baixa atividade observada está relacionada com a formação do precipitado (Pérez et al., 2002).

A concentração de H₂O₂ é fator de preocupação, pois, em altas concentrações, atua como “sequestrador” de radicais hidroxila, conforme a equação (6) (Ince, 1999). Entretanto, sua concentração deve ser suficiente para promover a geração de quantidade adequada de radicais hidroxila, para que ocorra a degradação de compostos orgânicos (Nadtochenko & Kiwi, 1998).



3.6 Planejamento Experimental

O Planejamento de Experimentos é usado para definir as condições, e a quantidade de dados a serem coletados em um determinado estudo, de tal forma que se obtenha a maior precisão estatística possível na resposta desejada e o menor custo do estudo a ser realizado (Barros Neto et al, 2001). Esta técnica resulta em maior qualidade dos resultados dos experimentos realizados e maior robustez na análise dos parâmetros estudados (Méndez-Arriaga et al., 2010). O planejamento utilizado neste estudo é similar ao apresentado por Ratkievicius et al. (2017), que utilizaram um planejamento experimental 2³, com triplicata do ponto central e acrescido de seis pontos axiais. O expoente do fatorial, no caso 3, está relacionado com o número de variáveis independentes a serem estudadas, neste caso, as concentrações de ferro, de peróxido e do poluente AAS.

Este planejamento completo permite avaliar a influência de cada uma das variáveis, e também dos efeitos combinados 2 a 2 e o efeito conjunto das 3

variáveis juntas sobre o processo. Além disso, a presença dos pontos axiais permite avaliar, caso a região delimitada pelo planejamento não seja a região ótima para o estudo, em qual direção um novo estudo deveria migrar no sentido de otimizar o processo de análise do que se pretende estudar. A figura 2 mostra o diagrama esquemático do planejamento onde se podem observar os pontos axiais saltando para fora dos vértices do cubo (região do estudo), os pontos combinados de máximo e mínimo (+1 e -1) das variáveis nos vértices do cubo e os 3 pontos centrais localizados no centro do cubo e usados para avaliar o comportamento interno às extremidades da região estudada. Os pontos centrais servem ainda para avaliar a reprodutibilidade dos experimentos e realizar as análises estatísticas de erros.

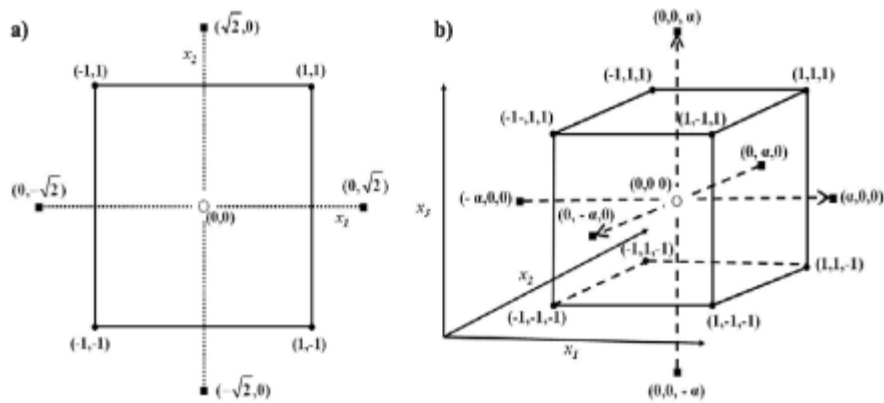


Figura 2. Diagrama esquemático do planejamento fatorial completo com 3 variáveis independentes, 3 pontos centrais e 6 pontos axiais (Teófilo e Ferreira, 2006)

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes e materiais

Todos os reagentes, com exceção do AAS, eram de grau analítico.

Os reagentes utilizados neste estudo compreendem comprimido de AAS utilizado (Custódia Ltda com pureza média de 65%), H_2O_2 (> 29%, W/V), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (> 99%, Neon) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 P.A., Merck). A solução inibidora da reação foto-Fenton é composta por uma mistura de iodeto de potássio (KI, Merck; 0,1M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 , Merck; 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH, Merck; 0,1M).

4.2. Preparo de Amostras

As amostras consistiram em efluentes mimetizados preparados com a dissolução de ácido acetilsalicílico (AAS) comercial. Para uma completa dissolução, os comprimidos foram triturados e misturados em água, permanecendo sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, como intuito de garantir a completa solubilização, a mistura foi colocada em um banho de ultrassom por 30 minutos. Os comprimidos foram dissolvidos em 300 mL de água, de forma que, ao se adicionar esta solução ao reator, a concentração de AAS nos dois litros do reator alcançasse o valor desejado pelo planejamento experimental.

4.3. Unidade Experimental

A montagem experimental (Figura 3) consiste em um reator fotoquímico cilíndrico com volume útil total de 2 litros. Este volume corresponde ao volume iluminado somado ao volume do tanque de recirculação e das mangueiras de conexão. A região iluminada consiste de dois pares com duas calhas de lâmpada fluorescente montadas em série. Cada par apresenta um tubo de quartzo posicionado no local da lâmpada na calha inferior e uma lâmpada UVC (T8 BL LE de 40W) na calha superior. As calhas ainda são revestidas

internamente por uma chapa parabólica com a função de direcionar o máximo de fótons na direção do tubo de quartzo. O volume dos tubos de quartzo (volume iluminado) é de 462 mL. As entradas de reagentes e contaminantes são feitas através do ponto (1) da figura 3. O ponto (2) representa o tanque de recirculação, estando todo o sistema acoplado por mangueiras de silicone (3). O ponto (5) representa a bomba de recirculação que leva o efluente a ser tratado, com vazão de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, até as calhas com as lâmpadas e os tubos de quartzo (4). A retirada de amostras é processada no ponto (6).

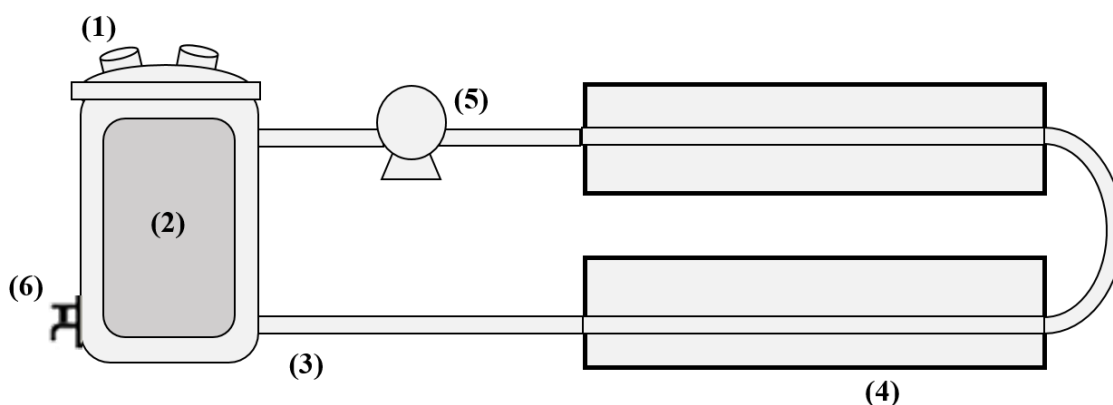


Figura 3. Esquema da unidade experimental. (1) Entrada de reagentes e de efluente; (2) Tanque de recirculação; (3) Mangueiras de silicone expostas à radiação solar; (4) Calhas do reator fotoquímico; (5) Bomba de recirculação; (6) Válvula para a retirada de amostras

4.4. Planejamento Experimental

O planejamento experimental utilizado neste estudo gera a necessidade de realização de um total de 17 experimentos, cuja codificação do planejamento está apresentada na tabela 1. Esta tabela mostra os experimentos numerados em ordem, conforme a descrição convencional de um planejamento experimental, porém a ordem de realização dos experimentos foi decidida por sorteio, de acordo com a orientação da estatística descritiva.

Tabela 1. Matriz codificada para o desenvolvimento experimental

Experimento	[AAS] (ppm)	[Fe] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)
1	1	1	1
2	-1	1	1
3	1	-1	1
4	-1	-1	1
5	1	1	-1
6	-1	1	-1
7	1	-1	-1
8	-1	-1	-1
9	1,68	0	0
10	-1,68	0	0
11	0	1,68	0
12	0	-1,68	0
13	0	0	1,68
14	0	0	-1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Tabela 2. Valores de concentrações das variáveis independentes frente aos seus valores em código

Código	[AAS] (ppm)	[Fe] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)
-1,68	8,0	0,32	32
-1	50,0	0,5	50
0	75,0	1	75
+1	100,0	1,5	150
+1,68	117,0	1,68	168

Os códigos apresentados representam os pontos do vértice, pontos centrais e os pontos axiais e significam o nível de grandeza de cada variável

em cada experimento. A tabela 2 mostra os valores de concentração utilizados relacionados aos códigos descritos anteriormente.

4.5. Procedimento experimental

Após a dissolução dos comprimidos de AAS, como descrito acima, adiciona-se o volume adequado da solução do ácido acetilsalicílico de forma a se obter a concentração do contaminante desejada no experimento e procede-se o acionamento da bomba de recirculação. Em seguida, ajusta-se o pH inicial da solução para 3,0 (com a adição de gotas H₂SO₄ concentrado). A fonte de radiação é acionada, sendo observado que as lâmpadas estão ligadas. Neste momento, inicia-se a contagem de tempo de reação com a adição da solução férrica (todo de uma vez) e do peróxido (30 mL no tempo 0 minutos, 15 mL no tempo 10 minutos, 15 mL no tempo 20 minutos, 15 mL no tempo 30 minutos, 15 mL no tempo 40 minutos, 10 mL no tempo 50 minutos).

Nos tempos determinados para a realização de coleta de amostras, são retirados 15,0 mL do reator, aos quais são misturados 5,0 mL da solução inibidora. A solução inibidora decompõe o peróxido residual e precipita o ferro, sob a forma de hidróxido de ferro. Em seguida, esta mistura é filtrada em membrana Durapore (0,45 μm), para a remoção do sal de ferro precipitado. O filtrado é dividido em duas alíquotas sendo uma analisada quanto ao teor de carbono orgânico total em um TOC 5000A da Shimadzu. A segunda amostra era levada diretamente para a leitura de absorção a 275 nm, em um espectrofotômetro Cary - 50 Probe, UV - Visible da Varian.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os experimentos realizados neste trabalho foram monitorados por análises de carbono orgânico total e medidas espectrofotométricas no UV-Visível para acompanhamento da concentração do ácido acetilsalicílico (AAS). A figura 4 mostra a curva de calibração determinada por espectrofotometria para análise da concentração do AAS. Pode-se observar que a curva apresenta um coeficiente de correlação bastante elevado e os pontos encontram-se bem distribuídos e próximos à curva, o que nos garante uma boa confiabilidade nos resultados de análise determinados por espectrofotometria. Os resultados observados nas análises de TOC mostram boa reprodutibilidade tendo sido realizados em triplicata e procedendo a calibração do aparelho antes das análises. Os resultados encontrados para dissolução de um comprimido de AAS confirmam a informação do fabricante de uma pureza da ordem de 65%.

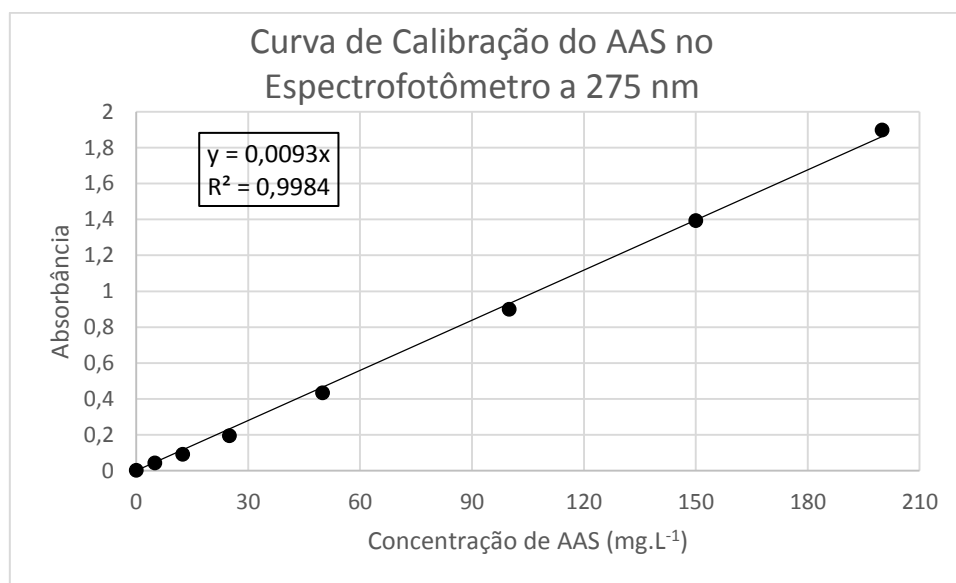


Figura 4. Curva de calibração pelo método espectrofotométrico para o ácido acetilsalicílico

A dissolução dos comprimidos de AAS foi realizada seguindo, em todos os casos, o procedimento apresentado na metodologia e várias análises foram

realizadas no TOC e no espectrofotômetro para verificar as concentrações de AAS e de carbono orgânico resultantes da dissolução de um comprimido e os valores obtidos apresentaram oscilação inferior a 2%, sendo possível preparar as soluções com as concentrações desejadas.

Os resultados das medidas de TOC de todos os experimentos do planejamento experimental são apresentados na tabela 3 e os dados foram normalizados para a elaboração dos gráficos para análise dos dados.

Tabela 3. Resultados de medidas de TOC de todos os experimentos realizados

Tempo (min)	TOC (mg de C.L ⁻¹)							
	Exp. 01	Exp. 02	Exp. 03	Exp. 04	Exp. 05	Exp. 06	Exp. 07	Exp. 08
0,0	63,06	25,92	61,44	27,38	60,40	29,79	60,02	34,54
2,0	34,20	17,78	38,16	21,58	50,60	25,25	52,82	31,96
5,0	12,20	16,34	34,80	16,24	44,96	22,15	49,56	29,64
10,0	6,60	11,02	28,88	12,28	42,66	20,55	47,12	26,04
20,0	3,60	7,62	15,75	10,84	38,08	11,05	43,34	26,46
30,0	3,40	5,68	12,80	7,42	35,98	8,17	38,88	20,70
60,0	3,20	3,92	9,60	4,22	25,20	6,40	30,64	19,14
Tempo (min)	TOC (mg de C.L ⁻¹)							
	Exp. 09	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15	Exp. 16
0,0	90,24	16,26	42,06	42,90	46,96	44,76	44,58	42,72
2,0	80,16	10,24	36,92	38,30	30,06	42,90	40,30	35,30
5,0	72,24	6,20	32,24	35,30	22,18	39,24	38,08	32,04
10,0	67,44	4,20	29,74	32,76	17,98	37,54	36,02	31,86
20,0	54,28	2,10	22,42	28,04	11,34	34,08	32,28	27,28
30,0	43,96	2,08	16,24	25,10	4,66	31,78	27,56	23,56
60,0	29,42	2,04	11,44	16,24	2,24	28,04	16,82	17,08
Tempo (min)	TOC (mg de C.L ⁻¹)							
	Exp. 17	Fenton	Fe + Luz	Fotólise	H ₂ O ₂ + Luz			
0,0	43,96	50,16	60,10	62,64	62,64			
2,0	38,80	45,86	60,02	62,24	56,30			
5,0	36,24	43,00	59,76	62,10	54,90			
10,0	35,44	41,48	59,94	62,28	53,92			
20,0	31,22	39,76	60,08	62,16	50,84			
30,0	27,30	36,28	60,16	62,80	50,02			
60,0	16,34	34,40	60,02	62,26	48,24			

Os resultados das medidas de concentração de AAS de todos os experimentos do planejamento experimental são apresentados na tabela 4 e os dados foram normalizados para a elaboração dos gráficos para análise dos dados.

Tabela 4. Resultados de medidas de da concentração de AAS de todos os experimentos realizados

Tempo (min)	[AAS] (mg de AAS.L ⁻¹)							
	Exp. 01	Exp. 02	Exp. 03	Exp. 04	Exp. 05	Exp. 06	Exp. 07	Exp. 08
0,0	69,56	35,74	72,63	39,64	69,85	35,77	67,59	39,66
2,0	27,97	25,97	32,53	21,15	47,50	25,08	58,66	26,56
5,0	6,92	3,49	24,94	15,17	39,90	19,71	47,05	20,07
10,0	6,17	3,71	16,94	13,31	37,57	13,38	46,17	16,12
20,0	5,65	2,94	13,25	9,34	26,43	8,83	27,83	13,74
30,0	4,54	2,60	9,29	7,67	17,32	6,56	24,46	9,98
60,0	3,48	2,02	7,43	3,90	12,05	3,53	20,06	7,28
Tempo (min)	[AAS] (mg de AAS.L ⁻¹)							
	Exp. 09	Exp. 10	Exp. 11	Exp. 12	Exp. 13	Exp. 14	Exp. 15	Exp. 16
0,0	93,90	15,15	44,20	44,03	47,22	45,26	48,21	49,58
2,0	58,00	11,08	24,98	29,37	6,07	36,58	20,85	23,16
5,0	22,71	8,97	9,21	17,32	3,37	29,50	9,97	8,47
10,0	18,62	7,61	9,89	15,55	3,52	24,96	5,62	7,55
20,0	15,49	5,10	8,17	11,63	2,47	23,23	9,87	7,03
30,0	13,46	2,84	4,63	9,45	1,59	20,92	5,75	6,08
60,0	12,56	1,31	3,16	6,48	1,54	20,08	5,02	5,42
Tempo (min)	[AAS] (mg de AAS.L ⁻¹)							
	Exp. 17	Fenton	Fe + Luz	Fotólise	H ₂ O ₂ + Luz			
0,0	49,75	71,93	37,78	69,33	71,93			
2,0	22,85	60,63	38,07	69,63	66,41			
5,0	11,38	53,45	37,63	69,19	64,11			
10,0	9,42	41,76	37,70	69,26	57,44			
20,0	7,74	31,93	37,46	69,02	50,86			
30,0	6,19	23,10	38,11	69,67	44,96			
60,0	5,27	17,97	37,71	69,27	39,06			

5.1. Experimentos Preliminares

Os resultados apresentados neste trabalho mostram o acompanhamento temporal da degradação do AAS ou da remoção de carbono orgânico total (TOC) ao longo de cada experimento, sendo coletadas amostras em tempos determinados e iguais em todos os experimentos, para facilitar a comparação e o estudo do planejamento experimental realizado. Os resultados de TOC e da concentração de AAS são normalizados em todos os resultados apresentados, pois, por se tratarem de efluentes preparados a partir de material comercial, ocorre uma pequena variação na uniformidade das concentrações iniciais de contaminante em solução.

A figura 5 mostra os resultados dos experimentos realizados de forma preliminar ao estudo para avaliar os percentuais de remoção de TOC e degradação do AAS nos processos de fotólise, Fenton sem luz (Fenton Dark), peróxido na presença de luz e apenas ferro e luz. O objetivo destes experimentos consiste em verificar se em algum destes processos ocorre significativa remoção ou degradação do contaminante. Os resultados apresentados na figura 5 mostram que os processos de fotólise e reação na presença de luz e ausência de peróxido (ferro + luz) não são capazes de remover o carbono orgânico presente. Estes resultados mostram que o AAS é estável diante de fontes de radiação que emitem na região do visível e do ultravioleta próximo, além de manterem estabilidade frente a processos como a hidrólise em meio ácido (pH na faixa de 3,0). A figura 10 mostra os resultados de remoção do AAS nos experimentos realizados, e nesta figura se observa que não ocorre remoção do contaminante, corroborando os resultados de degradação do TOC e a estabilidade do AAS frente a estes dois processos.

A remoção de TOC usando o processo UV-peróxido, apresentada na figura 5 mostra uma remoção de 10% do TOC no início do processo, porém, com o passar do tempo o percentual de remoção não chega a 25%, mostrando que este processo não é adequado para o tratamento de efluente onde esteja presente este contaminante. Em termos de degradação do AAS, a figura 10 mostra que o percentual de degradação é da ordem de 60%, maior que a remoção de carga orgânica, indicando que o AAS é oxidado e transformado em

outros compostos orgânicos, os intermediários. O processo UV-peróxido não apresenta a mesma capacidade de degradação, pois gera uma menor quantidade de radical peroxila, resultando menor velocidade de geração dos radicais e exigindo comprimentos de onda menores que o foto-Fenton.

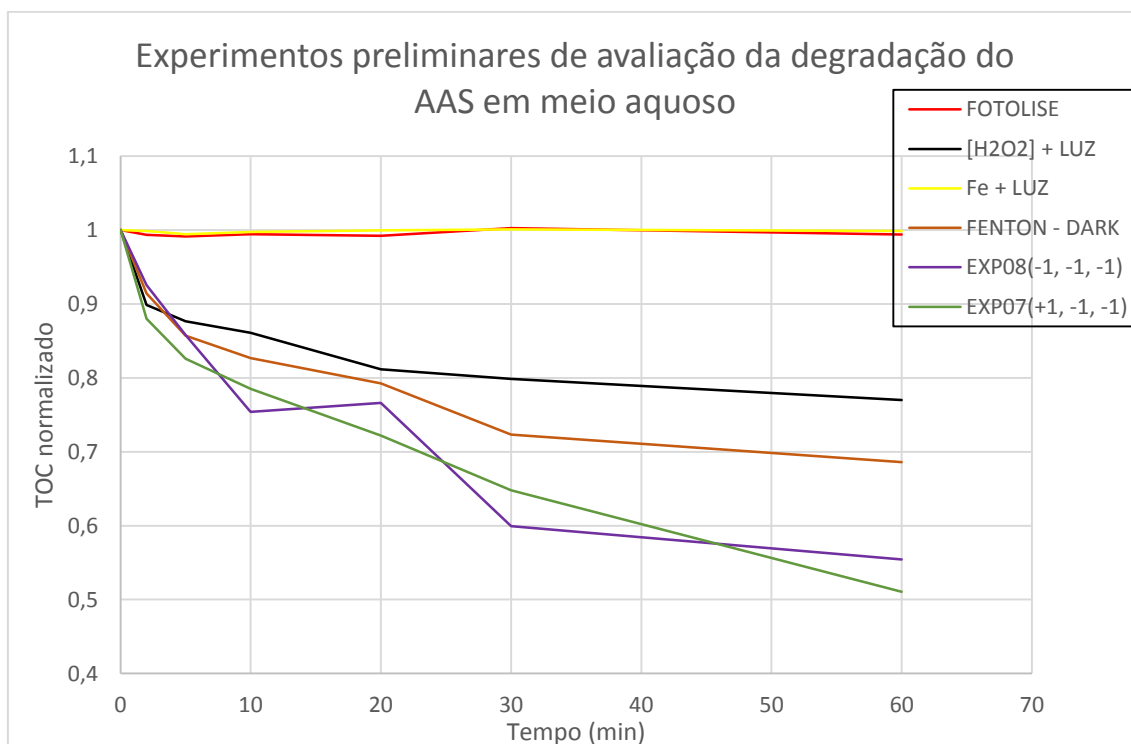


Figura 5. Resultados de carbono orgânico total dos experimentos preliminares de degradação de AAS comercial em meio aquoso

A avaliação da remoção de TOC pela reação de Fenton, sem a presença de luz, mostrada na figura 5, revela uma velocidade inicial similar aos processos UV-peróxido e foto-Fenton (com irradiação de luz). Isto confirma que o primeiro passo destes processos tem velocidades de reação similares, porém, a ausência de luz no processo Fenton e de ferro no processo UV-peróxido ocasionam uma redução na velocidade de reação e na formação de radical hidroxila. O percentual de degradação de AAS no processo UV-peróxido, observado na figura 10, foi de 70 %, indicando a presença de intermediários que causam a carga orgânica medida na análise de TOC.

Os experimentos foto-Fenton mostrados na mesma figura (experimentos 7 e 8) correspondem aos experimentos com os menores níveis de concentração dos reagentes (ferro e peróxido), e também àqueles que apresentam os menores percentuais de degradação do contaminante. É possível observar que mesmo os experimentos foto-Fenton com as piores condições experimentais apresentam resultados de degradação superiores a todos os outros processos, qualificando o processo foto-Fenton como o de maior degradação e mais adequado para alcançar os resultados de remoção de carga orgânica desejados. A concentração de AAS detectada ao final do processo foto-Fenton é similar ao UV-peróxido (figura 10), porém, como a carga orgânica é menor (figura 5), representa outro indicativo de que o processo foto-Fenton é mais eficiente, provavelmente, pela maior quantidade de radicais hidroxila gerados. A presença do complexo aquo-ferroso formado no processo foto-Fenton e sua respectiva decomposição por radiação UV são decisivas para o aumento da velocidade de reação.

5.2. Planejamento Experimental

A figura 6 mostra os a remoção de carbono orgânico para os 3 experimentos realizados no ponto central do planejamento. Os resultados demonstram a reprodutibilidade dos experimentos e a triplicata permite realizar uma avaliação do erro experimental, que se apresentou inferior a 5%, indicando a aferição estatística do estudo realizado. Os níveis de remoção de carbono orgânico de 60%, muito próximos do experimento com níveis de concentração mínima de poluentes e reagentes, são um indicativo de que a análise do planejamento deve mostrar que a degradação é mais eficiente nos níveis máximos como será observado mais adiante.

A influência da concentração da carga orgânica do contaminante pode ser observada na figura 7. Os experimentos (7) e (8) foram realizados com os níveis mínimos de concentração dos reagentes (ferro e peróxido). Estes experimentos mostram que, em baixas concentrações de reagentes, a efetividade do processo foto-Fenton é baixa, alcançando percentuais de remoção de carga orgânica na faixa de 40%. Isto ocorre porque com menores

quantidades de reagentes presentes, ocorre a formação de uma quantidade menor de radicais hidroxila, e a oxidação do material orgânico presente fica prejudicada pela ausência de agente oxidante suficiente, ou seja, os radicais hidroxila foram identificados como os reagentes limitantes nestes experimentos.

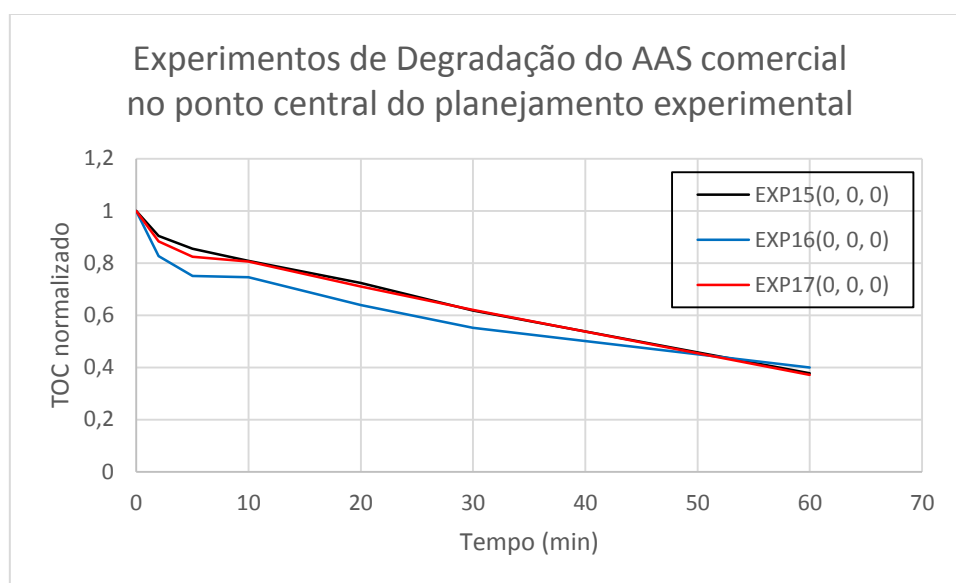


Figura 6. Resultados de redução da carga orgânica proveniente do AAS comercial nos três pontos centrais do planejamento experimental

Os experimentos (1) e (2), por sua vez, foram realizados em níveis máximos de concentração dos reagentes e, em ambos os casos, os níveis de remoção de carga orgânica foram superiores a 80%. Este resultado corrobora a suspeita anterior, pois, com maior quantidade de reagentes, ocorre a formação de uma maior quantidade de oxidantes (radicais hidroxila) e maior degradação dos compostos orgânicos presentes. A concentração do poluente também é relevante, pois o experimento (1), realizado em nível máximo de concentração do poluente, apresenta maior percentual de degradação e maior velocidade reacional. A velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração dos reagentes presentes, neste caso, o poluente.

O experimento (2) apresenta menor percentual de remoção de carga orgânica e a causa mais provável para esta observação é o fato de haver

proporcionalmente uma menor quantidade de material orgânico a ser oxidado pelos radicais hidroxila. A pequena proporção de matéria orgânica no sistema permite a ação “sequestrante” dos radicais hidroxila pelo peróxido de hidrogênio. Na figura 7 podemos verificar a necessidade de trabalhar em concentrações mais altas de ferro e peróxido e notar que baixas concentrações do poluente reduzem a velocidade e a efetividade do processo.

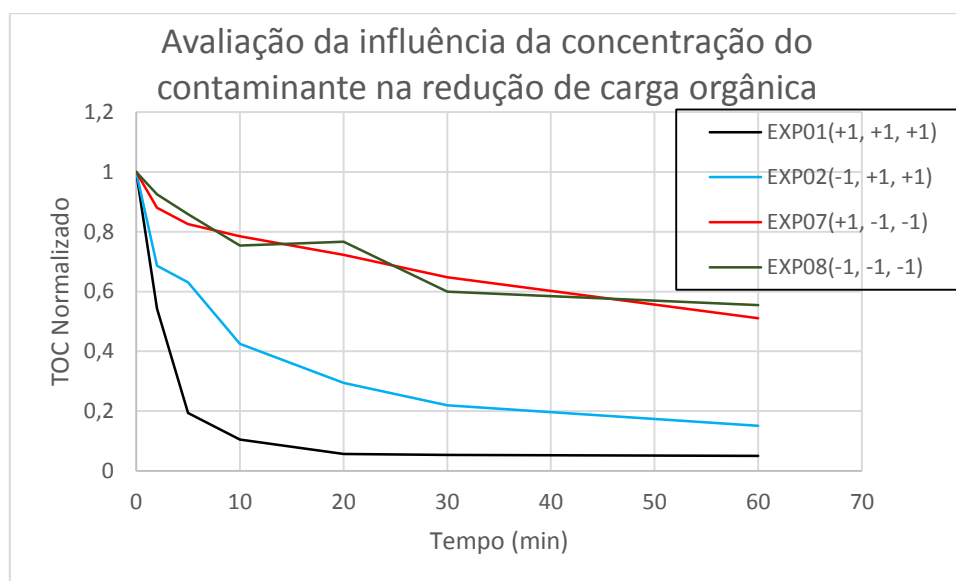


Figura 7. Avaliação da influência da concentração de contaminante (AAS comercial) na redução de carga orgânica do efluente tratado

A figura 8 mostra o efeito da concentração de ferro no sistema sobre a remoção de carga orgânica. Os experimentos (6) e (8) ocorrem com níveis mínimos de concentração de AAS e de peróxido, apresentando como diferencial entre estes, que o experimento (6) foi realizado no nível máximo de ferro e o experimento (8) se deu com a concentração mínima de ferro.

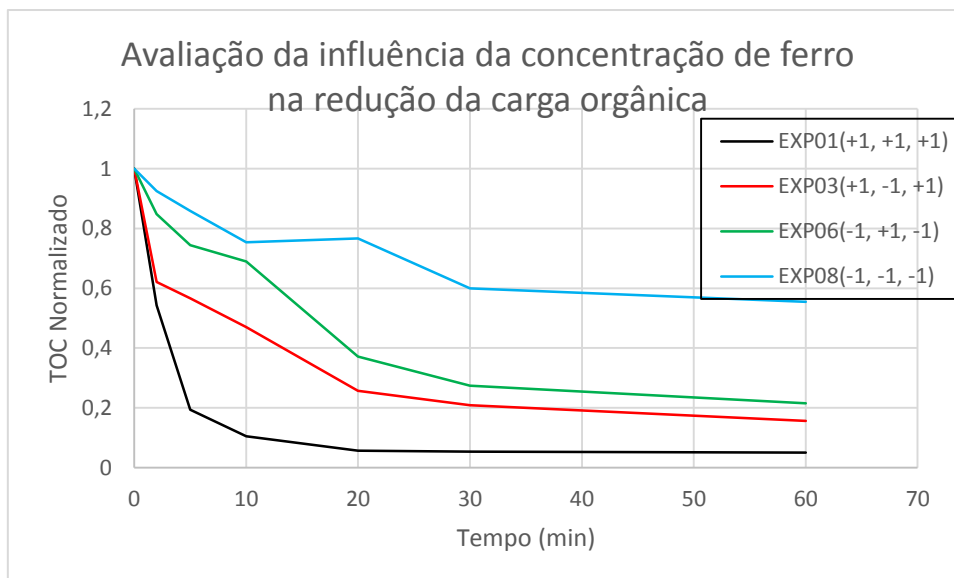


Figura 8. Avaliação da influência da concentração de ferro na redução de carga orgânica do efluente tratado

A diferença entre os percentuais de degradação (40% para o experimento (8) e 80% para o experimento (6)) está relacionada a influência da concentração de ferro no sistema, mostrando que a concentração deste reagente apresenta relevante influência sobre o processo.

Os experimentos (1) e (3) foram realizados nos níveis máximos de poluente e peróxido e apresentam entre si uma diferença da ordem de 12% na remoção de carga orgânica entre o experimento (1), com nível máximo de ferro, e o experimento (3) com nível mínimo de ferro. Esta diferença corrobora a afirmação anterior referente à influência da concentração do ferro no processo de degradação do AAS. Os resultados de remoção de carga orgânica comparados com a degradação do AAS, na figura 10, mostram que parte do AAS degradado ainda se encontra na forma de intermediários no sistema.

A menor diferença observada está relacionada à influência das concentrações de poluente e de peróxido que nos experimentos (6) e (8) estão nos níveis mínimos, resultando menor degradação devido a estes efeitos combinados ao efeito do ferro. Esta observação também é um indicativo de que a influência da concentração de ferro no sistema sobre o processo, apesar de significativa, deve ser menor que a influência das outras variáveis.

A influência da concentração de peróxido é analisada na figura 9. Nesta figura, a comparação deve ser feita entre os experimentos (1 – máximo de peróxido) e (5 – mínimo de peróxido) nos quais os níveis de concentração de ferro e do poluente são os máximos e entre os experimentos (4 – máximo de peróxido) e (8 – mínimo de peróxido), cujos níveis de poluente e de ferro são os mínimos.

Nas duas comparações, observa-se uma diferença dos níveis de remoção da carga orgânica da ordem de 40%, valor bastante significativo, indicando uma forte influência da concentração de peróxido sobre o processo de degradação do AAS. A observação destas diferenças elevadas nos níveis de degradação é um indicativo da forte influência da concentração de peróxido sobre o processo de degradação do AAS.

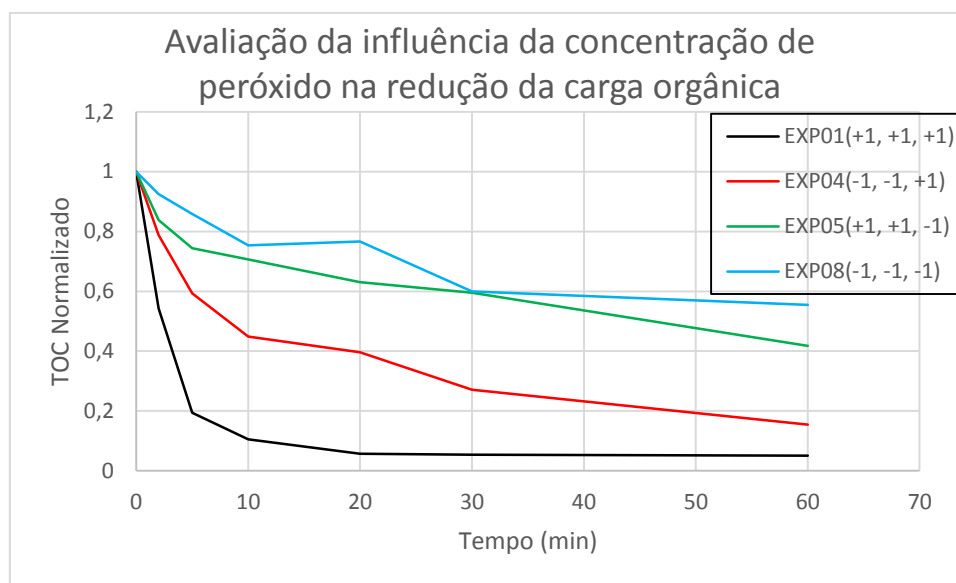


Figura 9. Avaliação da influência da concentração de peróxido de hidrogênio na redução de carga orgânica do efluente tratado

A figura 10 apresenta os resultados de degradação do AAS de alguns experimentos. Nesta figura podemos observar um comportamento similar aos resultados de remoção de carga orgânica mostrados nas figuras anteriores. Novamente, verifica-se que os experimentos de fotólise e sem presença de peróxido (ferro + luz) não promovem degradação do poluente. Este resultado

confirma a estabilidade do AAS frente a hidrólise ácida e à degradação por ação de fótons neste comprimento de onda (faixa do UV e visível). Os experimentos UV-peróxido e Fenton (sem luz) apresentam alguma degradação do AAS, porém, os percentuais oscilam na faixa dos 50%. Comparando esta degradação com a remoção de carga orgânica nota-se a presença de intermediários, cuja identificação não foi objeto deste estudo, pois o foco era estudar a remoção da carga orgânica no sistema.

Os demais experimentos apresentados na figura 10, mostram comportamento similar com o observado nos resultados de remoção de carga orgânica, sendo verificada que a remoção de carga orgânica é sempre igual ou inferior a degradação de AAS, mostrando a presença de intermediários ao final do processo. Nos experimentos realizados nos níveis máximos das variáveis foi identificado que a remoção e a degradação foram iguais, indicando que os intermediários formados foram degradados.

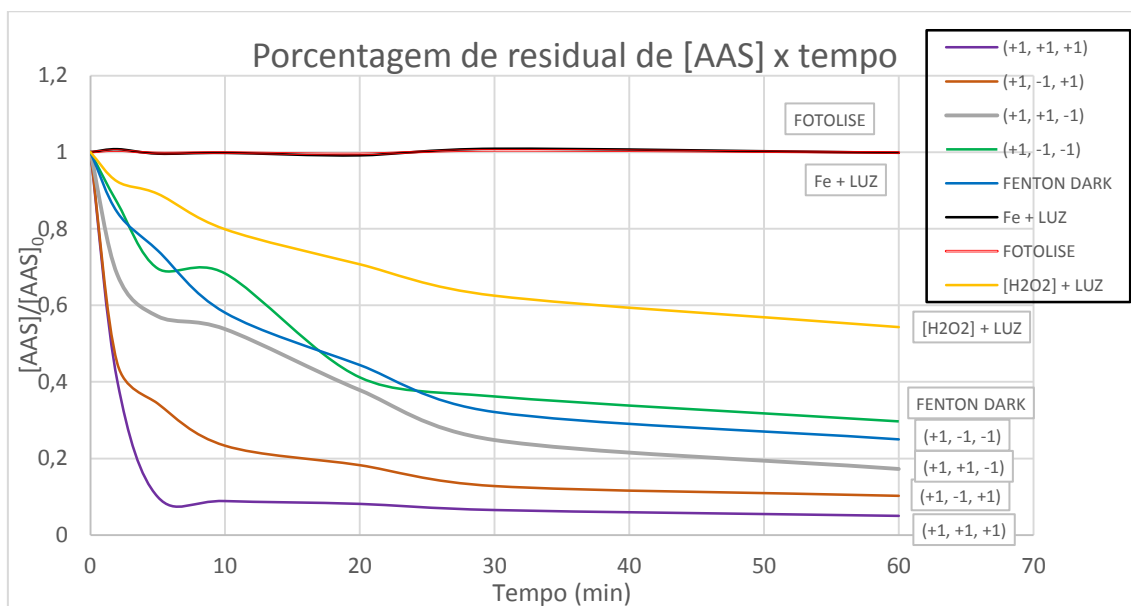


Figura 10. Percentagem residual de AAS em função do tempo para uma série de experimentos realizados

Para avaliar melhor a influência de cada variável sobre o processo, foram plotados os gráficos comparando os resultados de remoção de carga

orgânica entre um dos pontos centrais do planejamento experimental e os pontos axiais diretamente relacionados a cada variável. Estes gráficos são mostrados nas figuras 11, 12 e 13.

A figura 11 mostra o efeito do contaminante, que como observado anteriormente contribui para a melhoria do processo de degradação. Observa-se que em níveis mínimos de concentração de poluente, a remoção de TOC foi mais elevada. O aumento nas concentrações de ferro e peróxido em relação ao experimento com níveis mínimos, mostrado na figura 7, aumenta a produção de radicais peroxila, que oxidam os orgânicos presentes. Este aumento combinado a pequena concentração de poluente resultam em aumento do percentual de degradação.

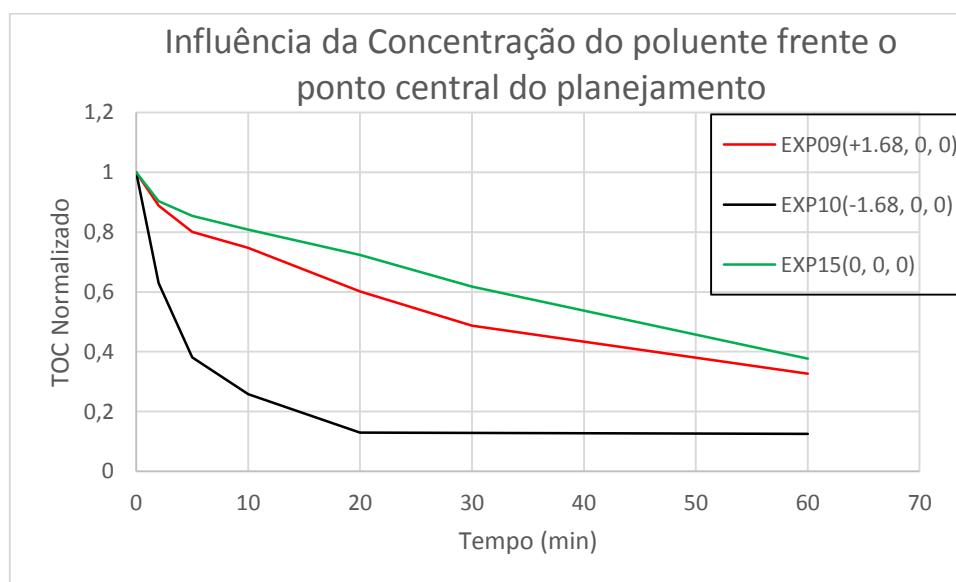


Figura 11. Influência da concentração do AAS (contaminante) comparada ao ponto central do planejamento experimental

O resultado mais importante presente na figura 11 é que o experimento com nível de contaminante mais alto que o ponto central apresentou maior percentual de remoção indicando a influência “positiva” da concentração de contaminante sobre o processo de degradação. É importante salientar que os efeitos são combinados, portanto um aumento excessivo de carga de contaminante no sistema vai requerer um aumento proporcional das

concentrações de ferro e peróxido. Esta influência “positiva” é um indicativo que o processo é menos eficiente para baixas concentrações de contaminante.

A figura 12 apresenta a comparação entre o ponto central e os níveis axiais de ferro. Nesta figura é possível observar que o experimento no ponto central apresenta comportamento similar ao experimento no nível mínimo axial de ferro, indicando que a concentração de ferro abaixo do nível do ponto central não influencia o processo. Por sua vez, o nível axial máximo de ferro aumenta em torno de 10% o percentual de remoção de TOC. Este resultado indica que a concentração do ferro influencia positivamente o processo, porém, com nível de influência inferior aos das outras variáveis. Esta observação é valiosa, pois indica que o ferro tem pouca relevância no processo e sua otimização pode caminhar na direção da menor quantidade possível, garantindo níveis de lançamento do efluente resultante dentro dos parâmetros permitidos pela legislação vigente.

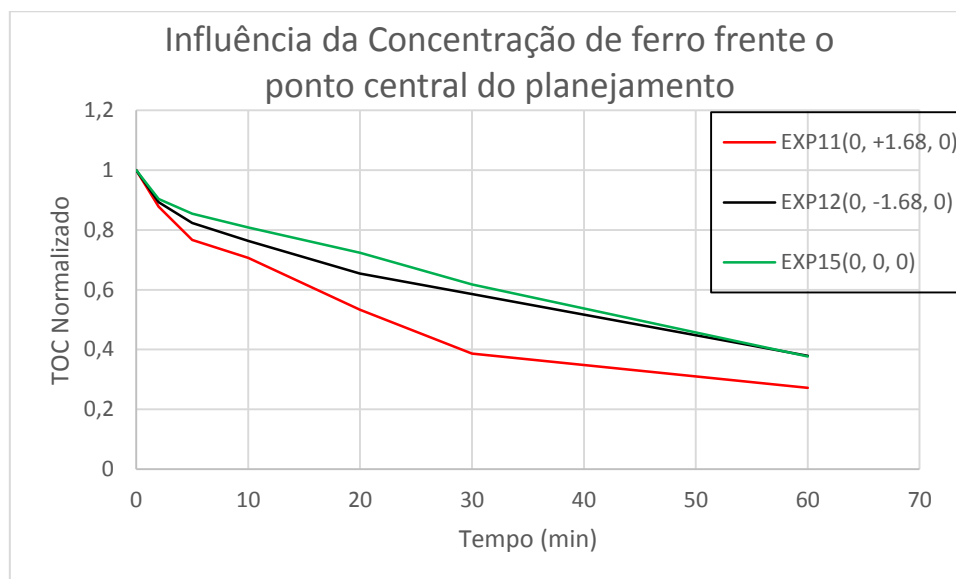


Figura 12. Influência da concentração do ferro comparada ao ponto central do planejamento experimental

A influência do peróxido pode ser observada na figura 13. O nível mínimo de peróxido apresenta percentual de remoção menor que o do ponto central, indicando que a concentração ótima de peróxido no estudo encontra-se

acima do ponto central, aproximando-se do nível axial máximo. Esta indicação é confirmada pelo maior percentual de remoção observado neste nível. A diferença entre os percentuais de remoção indica que a influência do peróxido é mais acentuada que o das outras variáveis.

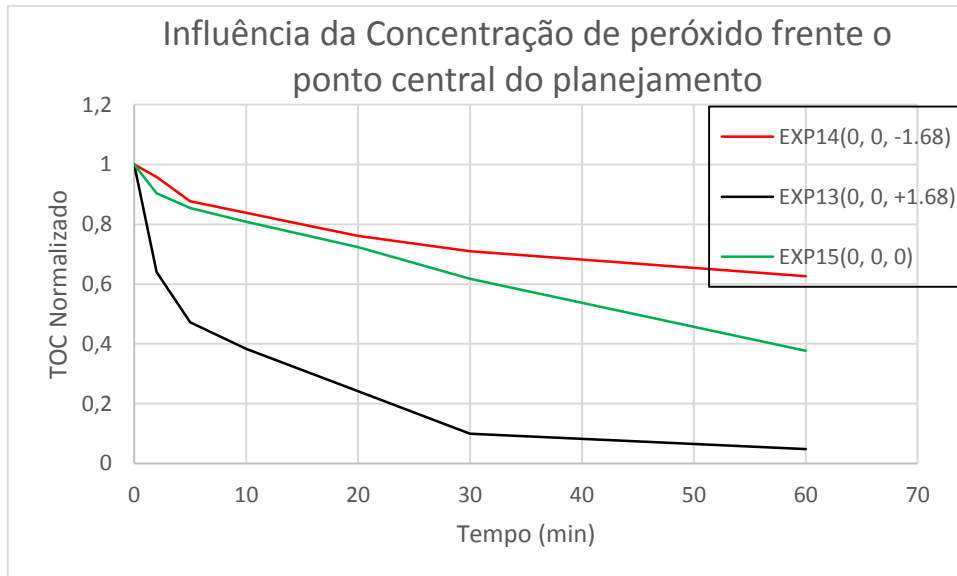


Figura 13. Influência da concentração do peróxido comparada ao ponto central do planejamento experimental

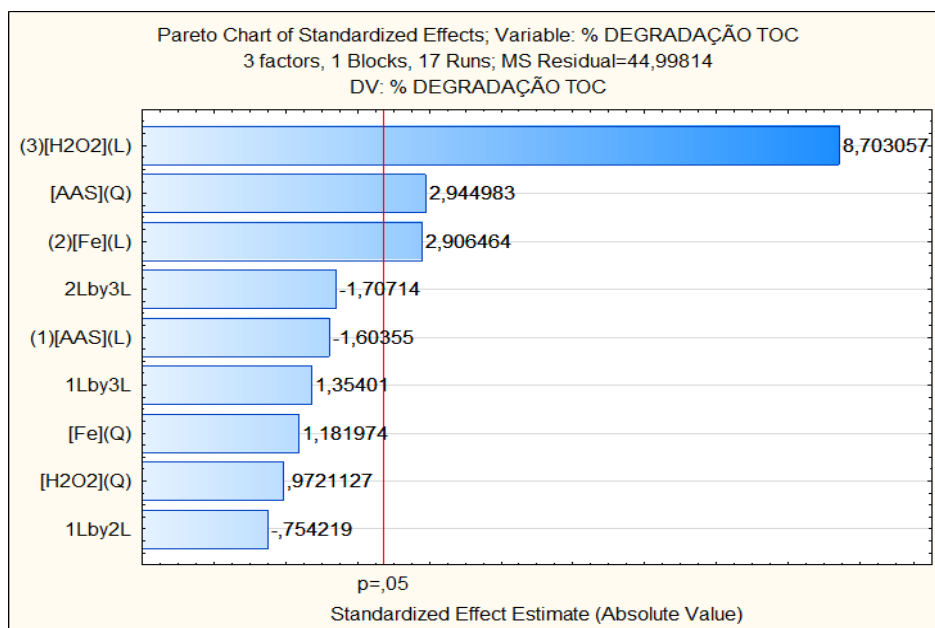


Figura 14. Diagrama de Pareto analisando a influência dos parâmetros estudados na remoção da carga orgânica do efluente tratado.

Os resultados obtidos no planejamento experimental ainda permitem realizar o estudo estatístico da influência de cada variável sobre o processo. Esta influência estatística é mostrada no diagrama de Pareto da figura 14, onde se vê que a concentração do peróxido apresenta realmente o efeito mais pronunciado. Além do efeito do peróxido, também apresentam relevância estatística os efeitos das concentrações de poluente (AAS) e do ferro, nesta ordem. O diagrama de Pareto confirma todas as observações feitas anteriormente e o estudo indica que o processo será mais influenciado por alterações na concentração de peróxido, seguido do poluente e do ferro e que as relações ótimas devem ser obtidas nas faixas de altas concentrações de peróxido e poluente e entre o ponto central e o nível máximo de ferro. A indicação de altas faixas de concentração de poluente indica que em baixas concentrações do contaminante o processo é menos eficiente, portanto, o processo é bastante indicado para reduzir altas concentrações de contaminante com uma eficiência mais pronunciada.

6. CONCLUSÕES

O estudo da degradação de AAS em meio aquoso e da respectiva remoção da carga orgânica presente mostraram conclusões relevantes.

Os métodos analíticos utilizados se mostraram bastante robustos e consistentes, apresentando reprodutibilidade e confiabilidade para a avaliação da concentração de AAS e da carga orgânica presente. A informação da pureza dos comprimidos comerciais de AAS utilizados foi confirmada pelas análises de espectrofotometria e de carbono orgânico total (TOC), indicando confiabilidade da matéria prima do estudo, que garantiu valores iniciais compatíveis com os determinados pelo planejamento.

O uso do planejamento experimental fatorial completo, utilizado neste estudo, permite uma análise minuciosa da influência das variáveis estudadas, sendo possível realizar o estudo do efeito de cada variável, comparar os efeitos de cada variável através da fixação das outras variáveis e analisar o efeito estatístico de cada variável sobre o processo.

O processo foto-Fenton se mostrou muito mais eficiente que os processos de fotólise, ferro e luz, UV-peróxido e Fenton na degradação do poluente estudado. Os resultados mostram viabilidade técnica do uso deste processo para realizar testes em escala piloto do tratamento de efluentes e águas contaminadas com AAS, porém, vale salientar que este estudo utilizou o AAS como poluente modelo e único no meio aquoso, sendo necessário intensificar os estudos envolvendo a presença de outras substâncias na matriz ambiental que se deseja tratar, com o intuito de avaliar a viabilidade técnica da aplicação deste processo na degradação de poluentes emergentes e fármacos em águas e efluentes.

A influência da concentração dos reagentes (ferro e peróxido) e do poluente (AAS) foi avaliada e verificou-se que a concentração de peróxido apresenta maior relevância sobre a degradação do AAS, seguido das influências da concentração do poluente e do ferro, respectivamente.

O planejamento experimental mostrou que os níveis ótimos de degradação ocorrem nos níveis máximos de concentração do peróxido e do contaminante e entre o ponto central e o nível máximo de concentração do ferro, mostrando que a migração do estudo na direção dos níveis máximos, através de outro planejamento experimental, deve localizar os valores ótimos de degradação. De posse destas informações, é possível realizar uma avaliação preliminar dos custos envolvidos, sugerindo a possibilidade de viabilidade econômica do processo.

7. REFERÊNCIAS

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I., S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2ª Edição, Editora da UNICAMP, Campinas, 2001.

BENDZ, D.; PAXÉUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGR, F. J. *Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden*. J. Hazard. Mater. 122, 195. 2005.

BERGAMASCO, A. M. D. D.; SÉKULA, C.; DANIEL, M. H. B.; QUEIROZ, F. B.; CABRAL, A. R. *Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil*. Cad. Saúde Colet., 19 (4): 479-86, Rio de Janeiro. 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. *Fármacos no meio ambiente*. Quim. Nova 26, 523. 2003.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. *Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes*, Journal of Advanced Oxidation Technologies. 02 November 1995.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. *Pharmaceuticals in the aquatic environment – a comparison of risk assessment strategies*. Chemosphere 56, 1143. 2004.

CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. *Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy*. Environ. Sci. Technol. 37, 1241. 2003.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. *Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy*. Environ. Sci. Technol. 40, 357. 2006

CLARA, M.; STRENN, B.; GUNS, O.; MATINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. *Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants*. Water Res. 39, 4797. 2005.

CLEUVERS, M. *Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects*. Toxicol. Lett. 142, 185. 2003.

CRITTENDEN, J. C.; SURI, R. P. S.; PERRAM, D. L.; HAND, D. W. *Decontamination of Water Using Adsorption and Photocatalysis*, Water Research, v.31, n.3, p.411-418, 1997.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. *Aquat. Toxicol.* 76, 122. 2006.

FENTON, H. J. H., *Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron*. *J. Chem. Soc.*, v.65, p.899-910, 1894.

GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B.; *Influence du pH sur la Vitesse D'oxydation de Composés Organiques par Fe²⁺/H₂O₂ Mécanismes Reactionales et Modélisation*. *New J. Chem.*, p.263-268, 1998.

FRÉDÉRIC O., YVES P. *Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent*. *Chemosphere* 115, 31–39. 2014.

GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B. *Influence du pH sur la Vitesse D'oxydation de Composés Organiques par Fe²⁺/H₂O₂ Mécanismes Reactionales et Modélisation*. *New J. Chem.*, p.263-268, 1998.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. *Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel*. *Science of The Total Environment* 367 (1), p.42-49. 2006

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. Em *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Keith, C. H., ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, cap. 30. 1976.

GIROTO, J. A., *Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico*, 93f. (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo. 2002.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN-LUTZHOFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review*. *Chemosphere* 36, 357. 1998.

HEBERER, T. *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. *Toxicol. Lett.* 131, 5. 2002.

HENLE, E. S.; LUO, Y.; LINN S. *Fe²⁺, Fe³⁺, and Oxygen React with DNA-Derived Radicals Formed During Iron-Mediated Fenton Reactions*, *Biochemistry*, 35, p.12212-12219. 1996.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. *Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent*. *Life Sci.* 20, 220. 1977.

INCE, N. H. *Critical Effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation*. *Water Research* .33 (4), p.1080-1084, 1999.

KIM, S.; VOGELPOHL, A. *Degradation of pollutants by the photo-Fenton-process*, Chem. Eng. Technol 21, p.187-191, 1998.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. *Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻)*. Environ. Sci. Technol. 34, p.2162-2168, 2000.

KRUTZLER, T.; FALLMANN, H.; MALETZKY, P.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. *Solar Driven Degradation of 4-Chlorophenol*, Catal. Today 54, p.321-327, 1999.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. *Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters*. Water Res 39, 2219. 2005.

MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. *Mineralization of Organic Compounds in Photochemical and Photocatalytic Systems. Comparative Analysis for the Example of Methylviologen Photooxidation*, Catalysis Today 39, p.197-205, 1997.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*. Química Nova 32 (1). 2009.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F., ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J. *Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton*. Water Research 44 589–595, 2010.

MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L.; ROEHL, M. E.; ALVAREZ, P. J. J. *Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent*. Water Res. 30, p.2579, 1996.

MORAES, J.E.F.; WILL, I.B.S.; YU, J.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R., *Photocatalytic degradation of phenol in water by the photo-Fenton process*. 3rd European Congress of Chemical Engineering, June 25-28, Nuremberg, Germany. Proceedings (CD-ROM), 2001.

MUSZKAT L.; BIR L.; FEIGELSON L. *Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem. 87, p.85-88, 1995.

NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. *Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the Precursors Formed in the Dark*. Environ. Sci. Technol. 32, p.3282-3285, 1998.

NAPOLEÃO, D.C., *Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. 2011.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÉNECH, X., PERAL, J., *Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents*. Water Research 36, p.2703-2710, 2002.

PIGNATELLO, J. J. *Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide*. Environ. Sci. Technol. 26, p.944-951, 1992.

PINHEIRO, P. *MDSaúde - Efeitos colaterais do AAS (Aspirina)*. Disponível em: <http://www.netcina.com.br/2012/10/aspirina-ou-aas-indicacoes-e-efeitos.html>, Acesso em 17 de junho de 2017. 2017.

PINTO, L. H.; CARDOZO, G.; SOARES, J. C.; ERZINGER, G. S. *Toxicidade ambiental de efluentes advindo de diferentes laboratórios de uma farmácia magistral*. Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science vol. 11 (4), Taubaté. 2016.

PRADE, L. *Ácido acetilsalicílico: o comprimido 1001 utilidades*, Viva Saúde 22, 2006.

RABAAOUI, N., ALLAGUI, M. S. *Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation*. Journal of Hazardous Materials 243, 187–192. 2012.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*. Anal. Bional. Chem. 387, 1365. 2007.

RATKIEVICIUS, L. A., CUNHA FILHO, F. J. V., BARROS NETO, E. L., SANTANNA V. C. *Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid*. Applied Clay Science 135, 307–312. 2017.

ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. *Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction*, Industrial Engineering Chemical Research 41, p.1436-1444, 2002.

SHANMUGAM, G., SAMPATH, S., SELVARAJ K. LARSSON, J., RAMASWAMY, B. R. *Non-steroidal anti-inflammatory drugs in Indian rivers*. Environ Sci Pollut Res. 21, 921–931. 2014.

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; OSHIRO, P.; NASCIMENTO, C.A.O., *Degradation of silicone polymer by Fenton and photochemically enhanced Fenton reactions. Symposium on Updates in Photochemical Technology*, September 20, Karlsruhe, Germany. Proceedings (Abstracts), 2001.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. *Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial*. Química Nova 29 (2). 2006.

TERNES, T. A. *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Res. 32, 3245. 1998

TOPUDURTI, K.; WOJCIECHOWSKI, M.; ANAGNOSTOPOULOS, S.; EILERS, R. *Field Evaluation of a Photocatalytic Oxidation Technology*, *Water Science Technology* 38 (7), p.117-125, 1998.