

Estudo do processo Foto-Fenton para tratamento de fármacos: otimização e modelagem cinética

D.C. Napoleão¹; Y. B. Brandão²; M. Benachour²; V. L. Silva¹

¹Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil

²Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química/Laboratório de Processos Catalíticos/Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-Pe, Brasil

danicarlan@gmail.com;

(Recebido em 10 de dezembro de 2012; aceito em 09 de setembro de 2013)

O interesse da comunidade científica no estudo de micropoluentes é muito recente e aumenta a cada dia, uma vez que estes produtos químicos podem causar alterações importantes no ambiente, afetando a saúde de animais e seres humanos. É importante estudar e viabilizar técnicas capazes de degradar estes compostos, tais como os processos oxidativos avançados (POA). O presente trabalho visa propor um modelo cinético (com base na mineralização do carbono orgânico total (COT)) para o tratamento de soluções aquosas de: ácido acetilsalicílico (AAS), o diclofenaco e paracetamol. A análise do carbono orgânico total mostrou uma conversão de 84,84%, combinando UV/H₂O₂. O modelo cinético foi desenvolvido para UV/H₂O₂ processo. O modelo cinético adotado para descrever o perfil da concentração de COT residual foi agrupado em dois grupos (refratários e não refratários) e conseguiu representar satisfatoriamente o perfil da fração residual dos compostos orgânicos analisados. Para tal perfil foi descrita uma regressão linear com base em dados experimentais, obtendo-se um valor de R² igual a 0,97874.

Palavras-chave: cinética, micropoluentes, COT

Study of Photo-Fenton Process for Treatment of Pharmaceuticals: Kinetic Modeling and Optimization

The scientific community's interest in the study of micropollutants is very recent and increases every day, since these chemicals cause important changes in the environment, affecting the health of animals and humans. It is important to provide techniques capable of degrading these compounds such as the advanced oxidation processes. The present work aims to propose a kinetic model (based on the mineralization of TOC) for the treatment of aqueous solutions with: acetylsalicylic acid (ASA), diclofenac and paracetamol. The analysis of the total organic carbon showed a conversion of 84.84% by combining UV/H₂O₂. The kinetic model was developed to UV/H₂O₂ process. The kinetic model adopted to describe the profile of the concentration of residual TOC was grouped into two groups (refractory and non refractory compounds) and achieved satisfactorily represent the profile of the residual fraction of the organic compounds analyzed. For the type described a linear, regression was performed on the basis of experimental data obtaining a R² value equal to 0.97874.

Keywords: kinetic, micropollutants, TOC.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos uma determinada classe de compostos denominados Contaminantes Emergentes (CE) passou a ser amplamente estudada. Estes são micropoluentes com capacidade de produzir alterações importantes à saúde do homem e dos animais, além de alterar as condições do meio ambiente. A preocupação por parte da comunidade científica aumenta com o fato de que grande parte desses compostos é utilizada diariamente pela população, pois se trata de: surfactantes, fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), pesticidas, entre outros [1] [2].

Por serem largamente utilizados são frequentemente encontrados a níveis de µg.L⁻¹, ng.L⁻¹ e pg.L⁻¹, em despejos de estações de tratamento de efluentes (ETE) industriais e domésticos, bem como no curso dos rios. Estudos já revelaram a presença de alguns desses compostos como o

17 β -estradiol, a estrona, e o 17 α - etinilestradiol (hormônios naturais e sintéticos), em ETE de países como Alemanha e Suécia [3] [4]. No Brasil, um grupo de pesquisadores verificou a presença de fármacos (ácido acetilsalicílico (AAS), diclofenaco e triclosan) em algumas matrizes ambientais [5].

Sabendo da existência e persistência desses compostos no meio ambiente é importante empregar técnicas confiáveis para identificação e quantificação dos CE, como a cromatografia gasosa e cromatografia líquida aliadas a espectrometria de massas (GC/MS e LC/MS, respectivamente). Um dos equipamentos utilizados para tal fim é o cromatógrafo líquido LC/MS-IT-TOF que consegue determinar traços de substâncias com alta sensibilidade e seletividade [6].

Uma vez identificados e quantificados os CE faz-se necessário propor tratamentos capazes de remover esses poluentes do meio ambiente. É nesse sentido que tratamentos como a cloração, filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) são empregados, no intuito de remover essas substâncias [7]. Contudo, uma simples remoção desses poluentes não é suficiente, sendo primordial obter a degradação dos mesmos e é com esse objetivo, que são empregados os Processos Oxidativos Avançados (POA).

Estudos atuais indicam que o uso de POA apresenta-se de forma promissora, pois estes são capazes de promover a degradação dos micropoluentes no tratamento de água potável e de outros sistemas aquosos [8]. Para que se possa avaliar a eficiência de alguns POA, tais como o Processo Fenton e o Foto-Fenton, torna-se importante verificar a influência de fatores que condicionam este tipo de processo: pH, temperatura, concentração de ferro (tipo de ferro), concentração de H₂O₂ e tempo de reação [9].

Diante de tantos fatores capazes de afetar diretamente a degradação é importante empregar técnicas capazes de indicar as melhores condições operacionais, como por exemplo, técnicas de planejamento de experimentos como o planejamento fatorial [10] [11]. Esse tipo de técnica é primordial para obtenção de modelos úteis e estatisticamente significativos de um fenômeno através da realização de um conjunto mínimo de experimentos; indicando as possíveis interações entre as variáveis utilizadas e analisando a correlação dos parâmetros envolvidos [12].

Aliada a essa técnica é importante utilizar análises capazes de verificar o que ocorre com o sistema como um todo, um exemplo desse tipo de técnica é o carbono orgânico total (COT). A determinação do COT é de grande importância na análise conjunta da degradação dos CE, indicando a ocorrência ou não do processo de mineralização. Pesquisadores indicam que o processo de mineralização poderá ocorrer em menor ou maior eficiência, dependendo do tipo de POA utilizado [13].

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a conversão de matéria orgânica de uma solução sintética contendo os CE, Ácido acetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol a uma concentração igual a 1 mg.L⁻¹, após submissão da mesma ao POA (ação UV-H₂O₂). Em seguida, propõe-se um modelo cinético capaz de descrever de modo satisfatório o processo de conversão do COT.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da solução aquosa

Foram pesadas alíquotas de cada um dos princípios ativos dos fármacos (Ácido Acetilsalicílico (AAS), Diclofenaco e Paracetamol) em balança analítica com precisão de 5 casas decimais, valores equivalentes a 1 mg. Os mesmos foram transferidos para um balão volumétrico com capacidade de 1L o qual foi aferido com água destilada. A Tabela 1 indica a procedência dos princípios ativos dos fármacos utilizados.

Tabela 1: Procedência dos fármacos: AAS, diclofenaco e paracetamol.

Fármaco	Fabricante	Lote
AAS	LAFEPE	16169
Diclofenaco	LAFEPE	16302
Paracetamol	Farmácia Escola (UFPE)	09112008*3

LAFEPE: Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco
 UFPE: Universidade Federal de Pernambuco (Pernambuco, Brasil)

2.2 Análise por carbono orgânico total

Para a análise quantitativa do processo de mineralização foi empregada a análise de Carbono Orgânico Total (COT), utilizando o equipamento da Shimadzu modelo TOC-Vcsh com sensibilidade na faixa de $4 \mu\text{gC.L}^{-1}$ a $25.000 \text{ mgC.L}^{-1}$ e capacidade de quantificar os índices de COT de forma indireta.

A determinação da concentração de carbono total (CT) foi obtida após injeção da amostra e condução da mesma por um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina até a sua oxidação catalítica em CO_2 . No que diz respeito à determinação do carbono inorgânico (CI), a amostra após ser injetada entra em reação com o ácido fosfórico (H_3PO_4) a 25%, ocorrendo conversão completa do CI em CO_2 . A quantificação do dióxido de carbono gerado pelos dois processos se dá por absorção no infravermelho não dispersivo. O COT é quantificado pela diferença entre o CT e o CI.

2.3. Degradação dos fármacos utilizando reação UV/ H_2O_2

Foram realizados experimentos em sistemas homogêneos UV/ H_2O_2 , em bquer de 100 mL utilizando reatores fotocatalíticos com Luz UV-C (Philips, 30W) e operando a temperatura ambiente (30°C) e a pressão atmosférica.

Para a realização do experimento 50 mL do efluente sintético foram irradiados pela Luz UV-C proveniente do reator. Para que os resultados obtidos da conversão de carbono orgânico total pudessem ser confiáveis, bem como pudesse ser indicar a condição ótima de operacionalização foi utilizado um planejamento fatorial, tendo como variáveis: pH, H_2O_2 e tempo. A Tabela 2 apresenta a descrição do planejamento fatorial empregado, com indicação dos níveis mínimo, central e máximo de cada uma das variáveis.

Tabela 2: Planejamento Fatorial 2^3 + Ponto Central para estudo da conversão de COT.

Ensaio	pH	Adição de H_2O_2 (μL)	Tempo (h)
1	3-4	2	1
2	6-7	2	1
3	3-4	4	1
4	6-7	4	1
5	3-4	2	3
6	6-7	2	3
7	3-4	4	3
8	6-7	4	3
9	4-5	3	2
10	4-5	3	2
11	4-5	3	2

A análise do ponto central foi realizada em triplicata.

2.4 Ensaios cinéticos

Ensaios para quantificação da evolução cinética de indício do COT em função do tempo foram realizados na condição ótima de redução do mesmo pelo processo UV/H₂O₂, considerando constantes a temperatura (30°C), a pressão (1 atm) e o volume reacional (50 mL).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Degradação dos fármacos utilizando reação UV/H₂O₂

Uma vez preparada a solução sintética contendo os fármacos em estudo foi realizada a medida do COT antes de submissão ao POA, sendo verificada uma concentração inicial de 1,550 mgC.L⁻¹. Em seguida foram feitas análises da concentração de COT com base no planejamento fatorial descrito na metodologia, cujos resultados encontram-se dispostos na Tabela 3, assim como o percentual de conversão obtido.

Tabela 3: Resultados dos ensaios baseados no planejamento fatorial 2³ visando à conversão de COT.

Ensaio	[COT] (mgC. L ⁻¹)	% Conversão de COT
1	0,907	60,84
2	0,567	63,42
3	0,456	70,58
4	0,572	63,10
5	0,368	76,26
6	0,241	77,74
7	0,345	84,45
8	0,235	84,84
9	0,340	78,06
10	0,363	76,58
11	0,370	76,13

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles foram realizados com auxílio do programa *Statistica* 6.0 demonstraram quais efeitos foram estatisticamente significativo para 95% de confiança nos níveis estudados conforme Tabela 4. Nesta Tabela encontram-se em negrito os efeitos estatisticamente significativos a nível de 95% de confiança.

Tabela 4: Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento fatorial 2³.

Efeitos COT	
Média	195,92 ± 1,02
Efeitos principais:	
1 - H ₂ O ₂	31,79 ± 1,02
2 - pH	27,78 ± 1,02
3- Tempo	390,59 ± 1,02
Interação de 2 fatores:	
1*2	0,08 ± 1,02
1*3	47,95 ± 1,02
2*3	43,44 ± 1,02
Interação de 3 fatores:	
1*2*3	1,00 ± 1,02

Uma melhor visualização pode ser feita através da carta de Pareto apresentada na Figura 1. A análise desta Figura indica que todos os efeitos principais (pH, H₂O₂ e tempo) foram estatisticamente significativos para 95% de confiança. Os efeitos principais, tempo e pH, apresentaram valores positivos indicando que no maior nível dos fatores estudados ocorre uma maior conversão de COT.

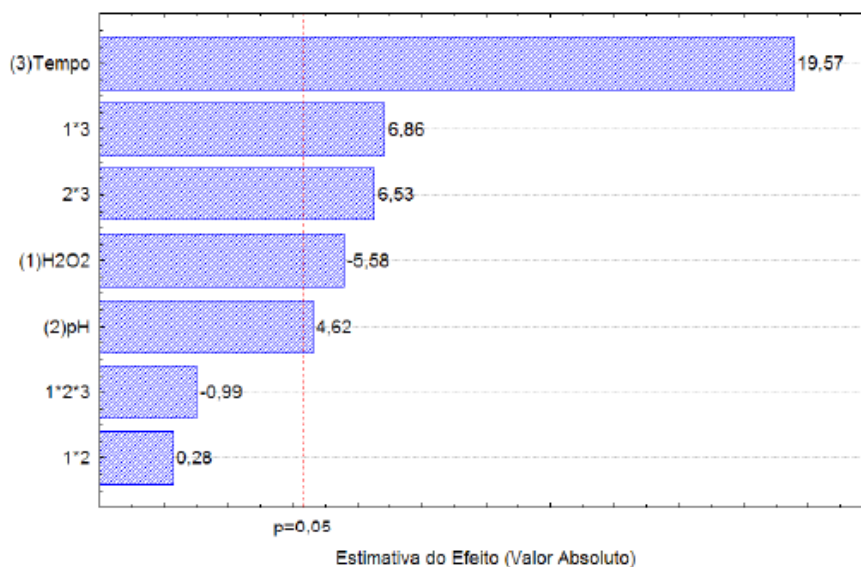


Figura 1: Carta de Pareto referente à conversão de COT, com erro puro igual a 1,02.

Contudo, o efeito adição de H₂O₂ apresentou um valor negativo informando que da menor adição para a maior adição deste fator ocorre uma redução na conversão de COT. Observa-se ainda que os efeitos de interação pH-tempo e H₂O₂-tempo foram significativos. Para uma melhor compreensão dos efeitos de interação é necessário analisar a Figura 2.

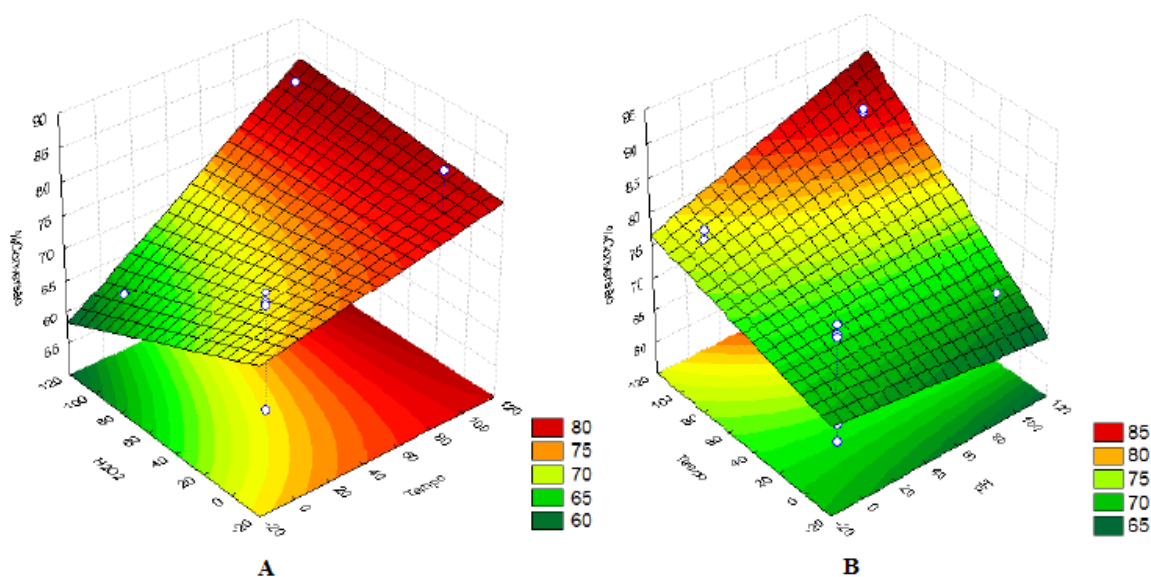


Figura 2: a) Análise do efeito de interação H₂O₂ e tempo; b) Análise do efeito de interação pH e tempo

A superfície representada pela Figura 2-a indica que ocorre uma maior conversão de COT ao se conjugar um maior tempo (3h) com o maior nível de H₂O₂ isto é adição de 4µL; enquanto que a análise da Figura 2-b mostra que ocorre uma maior conversão de COT quando se combina um tempo mais prolongado (3h) com um controle de pH no maior nível estudado, isto é, pH entre 6-7.

3.2 Modelagem Cinética

Com base nos resultados obtidos puderam-se determinar as melhores condições operacionais de modo a verificar a evolução da conversão do COT (Tabela 5) para posterior modelagem cinética. Desse modo, foram realizados ensaios sobre as seguintes condições: pH entre 6 e 7 (pH natural da amostra); volume de H₂O₂ igual a 4µL.

Tabela 5: Evolução do índice de COT em função do tempo nas condições ótimas determinadas.

Tempo (min)	[COT] (mgC. L ⁻¹)
0	1,955
10	1,483
20	1,196
30	1,092
60	1,078
120	0,928
180	0,670
240	0,622
300	0,624
360	0,549

O modelo cinético do tipo *lumped kinetic model* ou modelo cinético agrupado [14], originalmente desenvolvido para estudos de oxidação úmida catalítica de compostos orgânicos, foi adotado para descrever o perfil da concentração residual total, em termos de carbono, contida na fase líquida (C_R). Os demais grupos considerados foram: C_A a concentração residual dos fármacos mais intermediários não refratários (equação 1) e C_B a concentração de intermediários refratários formados durante a reação (equação 2).

$$C_A = \frac{\text{Conc. de carbono dos fármacos mais os intermediários não refratários}}{COT_0} \quad (\text{eq. 1})$$

$$C_B = \frac{\text{Conc. de carbono de intermediários refratários}}{COT_0} \quad (\text{eq. 2})$$

Considerando que a oxidação avançada de componentes orgânicos ocorre segundo o mecanismo reacional descrito pelo o esquema representado pela Figura 3. Com base do modelo supra descrito foi possível determinar as equações diferenciais (equações 3 e 4) que constituem o mesmo.

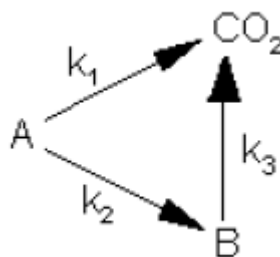


Figura 3: Desenho Esquemático do Mecanismo Reacional.

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot C_A \quad (\text{eq.3})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_2 \cdot C_A - k_3 C_B \quad (\text{eq.4})$$

Integrando as equações 3 e 4 e considerando C_A e C_B , conforme descrito anteriormente, pôde-se obter as equações (5 e 6) que descrevem o perfil de concentração destas.

$$C_A = C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (\text{eq.5})$$

$$C_B = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} [e^{-k_3 t} - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (\text{eq.6})$$

Combinando as equações 5 e 6 e considerando que $C_R = C_A + C_B$; $t = 0$; $C_{A0} = 1$ e $C_{B0} = 0$, pode-se escrever:

$$\frac{COT}{COT_0} = C_r = \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1 + k_2)t} + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} \quad (\text{eq.7})$$

A equação 7 representa o perfil de concentração de carbono orgânico total presente na fase líquida em função do tempo de reação, segundo o modelo proposto. A descrição dos dados experimentais envolve o ajuste das constantes de velocidade aparentes k_1 , k_2 e k_3 , parâmetros do modelo. Para tal foram empregadas as seguintes considerações. Seja:

$$f(t) = \frac{COT}{COT_0}, A_1 = \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3}, A_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3}, t_1 = \frac{1}{k_1 + k_2} \text{ e } t_2 = \frac{1}{k_3}$$

A equação 7 torna-se:

$$f(t) = A_1 e^{-(x/t_1)} + A_2 e^{-(x/t_2)} \quad (\text{eq.8})$$

No pacote de otimização do OriginPro 8 existe o modelo ExpDec2 (equação 12), um modelo similar à equação 8.

$$y = y_0 + A_1 e^{-(x/t_1)} + A_2 e^{-(x/t_2)} \quad (\text{eq.9})$$

Sendo assim, foi realizada uma regressão não linear dos dados experimentais utilizando o modelo ExpDec2 (equação 9) fixando o valor do parâmetro $y_0 = 0$. Os resultados obtidos para um valor de R^2 igual a 0,978 estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados obtidos para o modelo aplicado utilizando o modelo ExpDec2.

Parâmetros	Valor
y_0	0
A_1	0,41175
t_1	10,58085
A_2	0,59236
t_2	439,1002

Realizando os cálculos inversos, obtém-se: $k_1 = 0,0402 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0,0546 \text{ min}^{-1}$ e $k_3 = 0,0023 \text{ min}^{-1}$.

Os pontos experimentais da fração residual do Carbono Orgânico Total presente na fase líquida estão apresentados nas Figuras 4 e 5 em comparação com as curvas teóricas previstas pelo modelo agrupado. Essas mesmas figuras mostram que o modelo cinético agrupado representa satisfatoriamente o perfil da fração residual dos compostos orgânicos presentes na fase líquida em função do tempo. Com este modelo, é possível fazer previsões confiáveis dentro da faixa de início de COT, de concentração de H_2O_2 e de pH estudadas.

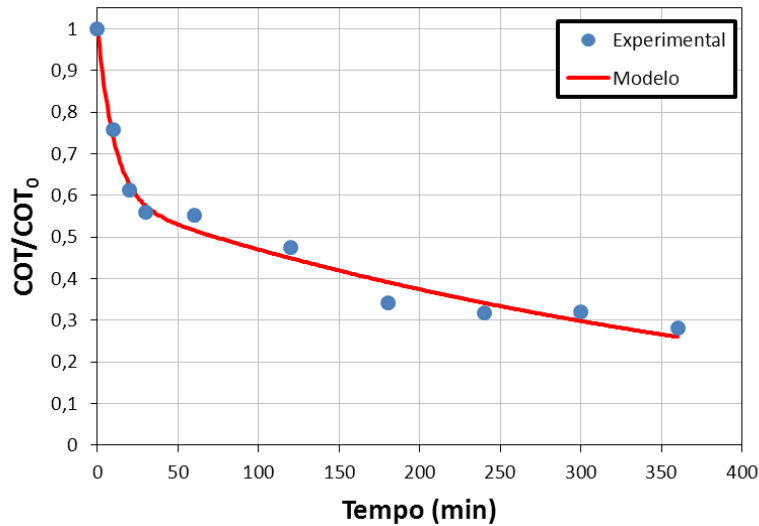


Figura 4- Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT (solução inicial = AAS, Diclofenaco e Paracetamol) pelo Processo UV/ H₂O₂ na sua condição ótima de operação: Volume de H₂O₂ = 4 μL, pH = 6-7, T = 30°C e P = 1atm.

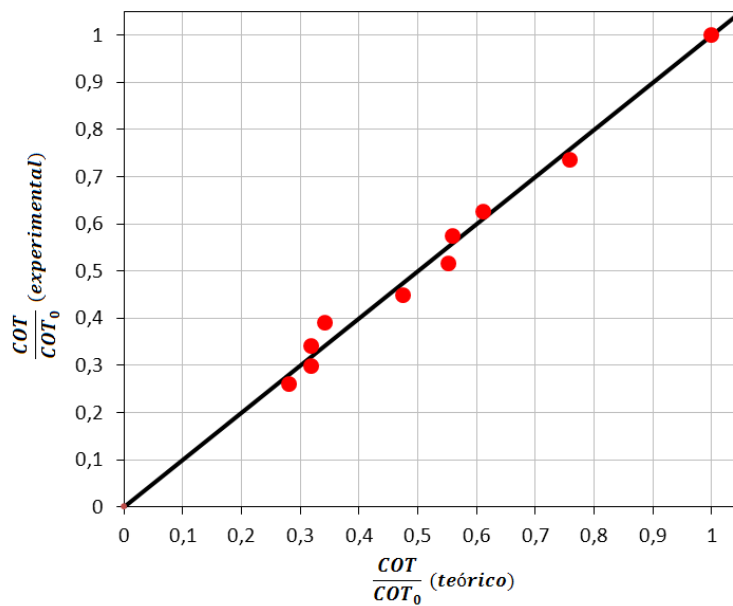


Figura 5- Comparação dos valores do COT residual experimental e previsto pelo modelo cinético agrupado no Processo UV/H₂O₂ na sua condição ótima de operação: Volume de H₂O₂ = 4μL, pH = 6-7, T = 30°C e P = 1atm.

Analisando os valores das constantes de velocidade obtidas, evidencia-se que a mineralização dos fármacos mais intermediários não refratários (constante de velocidade $k_1 = 0,0402 \text{ min}^{-1}$) ocorre com uma taxa de reação um pouco menor que da sua degradação em intermediários não refratários (constante de velocidade $k_2 = 0,0546 \text{ min}^{-1}$), enquanto a mineralização dos intermediários não refratários apresenta uma taxa de reação (constante de velocidade $k_3 = 0,0023 \text{ min}^{-1}$) bem reduzida em comparação às demais reações envolvidas.

4. CONCLUSÃO

A análise da mineralização de carbono orgânico total para o Processo UV/H₂O₂ apresentou-se de modo eficiente, conseguindo obter um percentual de conversão de COT de aproximadamente 85%.

As condições de operacionalizações ótimas observadas foram: pH entre 6 e 7 (pH natural da amostra); volume de adição de H₂O₂ igual a 4μL. A construção de um modelo cinético apropriado foi realizada sobre essas condições por um período de 6 horas.

O emprego do modelo cinético agrupado em dois grupos de compostos, refratários e não refratários, foi adotado e permitiu representar de modo satisfatório (R² igual a 0,978) o perfil da fração residual dos compostos orgânicos presentes na fase líquida em função do tempo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa ofertada, ao LAFEPE e a Farmácia Escola – UFPE pelos princípios ativos dos fármacos concedidos.

-
1. TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends Anal. Chem.*; v. 20, p. 419-434; 2001.
 2. Murnyak G, Vandenberg J, Yarochask PJ, Williams L, Prabhakaran K, Hinz J. Emerging contaminants: Presentations at the 2009 Toxicology and Risk Assessment Conference. *Toxicol Appl Pharmacol*, n. 254 p.167, 2011.
 3. GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.; Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, v. 30, n. 3, São Paulo, 2007.
 4. DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M.; Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening, *Environmental Science Technology*, n. 32, p 1549, 1998.
 5. REYNOL, F. Contaminantes emergentes na água, 30/09/2010, Disponível em: <http://www.agencia.fapesp.br/materia/12846/especiais/contaminantes-emergentes-na-agua.htm> (Acesso em 15/01/2011).
 6. LANÇAS, F. M.; A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? *Scientia chromatographica*, v. 1, n. 2, 2009.
 7. HUBER, M.; CANONICA, S.; PARK, G. Y.; VON GUTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environmental Science Technology*, n. 37, p. 1016-1024, 2003.
 8. NOGUEIRA, R. F. P. Technologies for the abatement of emerging contaminants in water, 1º Workshop sobre Contaminantes Emergentes em Águas para Consumo Humano, Campinas, SP, 2009.
 9. SCHEUNEMANN, R. Regeneração de areia de fundição através de Tratamento Químico via Processo Fenton. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
 10. SILVA, J. G. C. Estatística Experimental: Planejamento de Experimentos, Universidade Federal de Pelotas, RS, 2007.
 11. GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação Foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. *Química Nova*, v. 30, n.2, 2007.
 12. MOSTEO, R.; ENGRACIAS MOZAS, P. O.; OVELLEIRO, J. L. Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research*, v. 40, p. 1561-1568, 2006.
 13. 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, n.1, 2009.
 14. ZHANG Q.; CHUANG K. T. Lumped Kinetic Model for Catalytic Wet Oxidation of Organic Compounds in Industrial Wastewater. *AIChE Journal*, v.45, n.1, p. 145-150, 1999.