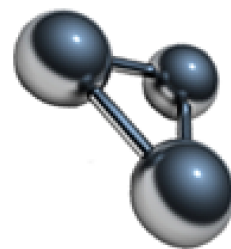


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



GIZELE DAMACENO SILVA

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE LIGANTES ORGÂNICOS NA DEGRADAÇÃO DE
NAPROXENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON EM CONDIÇÕES NEUTRAS

UBERLÂNDIA

2020

GIZELE DAMACENO SILVA

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE LIGANTES ORGÂNICOS NA DEGRADAÇÃO DE
NAPROXENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON EM CONDIÇÕES NEUTRAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó.

UBERLÂNDIA

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 2020	<p>Silva, Gizele Damaceno, 1993- Avaliação do efeito de ligantes orgânicos na degradação de naproxeno pelo processo foto-Fenton em condições neutras [recurso eletrônico] / Gizele Damaceno Silva. - 2020.</p> <p>Orientador: Alam Gustavo Trovó. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.191 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Química. I. Trovó, Alam Gustavo, 1980-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 54</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

GIZELE DAMACENO SILVA

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE LIGANTES ORGÂNICOS NA DEGRADAÇÃO DE
NAPROXENO PELO PROCESSO FOTO-FENTON EM CONDIÇÕES NEUTRAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química, Mestrado Acadêmico, do Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito
parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó.

Uberlândia, 13 de Fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto
Universidade Federal de Viçosa - UFV

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me permitir vivenciar mais uma etapa importante em minha vida.

À minha família pelo apoio e incentivo moral para perseverar na caminhada acadêmica, especialmente, minha mãe, Ângela, minha irmã, Patrícia e, meu marido Wagner, pelos conselhos e por me escutarem nos momentos difíceis.

Aos colegas de laboratório (LaQAmb), Bárbara e Oswaldo por compartilharem seus conhecimentos e esclarecerem minhas dúvidas. Agradecimento especial ao Eduardo, por estar sempre disponível para me auxiliar durante os experimentos pelo tempo que fosse necessário.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, pelo conhecimento compartilhado, paciência, compreensão, apoio moral e material e, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e à Universidade Federal de Uberlândia por proporcionarem o suporte adequado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química para concretização das análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes, Prof. Dr. Fábio Augusto do Amaral e Prof. Dr. Frederico Garcia Pinto, por terem aceito o convite e colaborar com o trabalho.

Agradeço ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia-MG, por fornecer amostras de efluente de esgoto, para realização dos experimentos em matriz real.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida e ao CNPq e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

RESUMO

O naproxeno (NAP) é um anti-inflamatório frequentemente detectado em águas superficiais e potável, em concentrações de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$, devido à ineficiência dos processos convencionais utilizados nas estações de tratamento de esgoto (ETE). Assim, pode ocasionar efeitos negativos para a saúde dos seres vivos. Por isso, processos de oxidação avançada (POA), têm sido estudados a fim de superar esta questão. Neste trabalho, o efeito dos ligantes (L) orgânicos férricos: oxalato de potássio (Ox), citrato de sódio (Cit), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA) e ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS) foi avaliado na degradação de NAP pelo processo foto-Fenton modificado. Os complexos orgânicos mantêm as espécies de ferro solúveis numa ampla faixa de pH, permitindo aplicação desse processo em meio próximo da neutralidade. A influência dos parâmetros operacionais (proporção molar entre Fe/L, concentração de peróxido de hidrogênio - H_2O_2 e persulfato de potássio - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) foi avaliada, visando a determinação da melhor condição experimental para a máxima degradação de $230 \mu\text{g L}^{-1}$ de NAP, em água destilada e efluente ETE, diferentes tipos de radiação e, pH inicial 7,0. Primeiramente, avaliou-se a influência da proporção molar entre Fe/L e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em água destilada. As condições otimizadas (1:1 para Fe/EDDS e Fe/NTA, 1:2 para Fe/EDTA e 1:3 para Fe/Cit, na presença de $0,56 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2) proporcionaram degradação efetiva de NAP, sob radiação artificial e solar, atingindo em todos os casos, concentrações abaixo do LQ ($< 38 \mu\text{g L}^{-1}$) do método. Na presença de $32,4 \text{ mg L}^{-1}$ de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ observou-se que foram atingidas doses de energia acumulada próximas às obtidas quando H_2O_2 foi utilizado. A eficiência de degradação do fármaco foi acentuadamente melhor, para todos os complexos e oxidantes, quando a luz solar foi utilizada. Posteriormente, o POA otimizado em água destilada foi aplicado em efluente ETE com aprimoramento das $[\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}_2 \text{ e } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$. As condições otimizadas $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} (concentração presente no efluente), 167 mg L^{-1} de H_2O_2 e 663 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, demonstraram que foram necessários $63,2 \text{ kJ m}^{-2}$ de dose de energia para a degradação do fármaco atingir o LQ ($< 19 \mu\text{g L}^{-1}$) utilizando Fe/Cit, Fe/NTA e Fe/EDTA e $95,1 \text{ kJ m}^{-2}$ para Fe/EDDS, utilizando o sistema Fe/L/ H_2O_2 . Melhores resultados de degradação de NAP em efluente ETE foram obtidos utilizando-se o sistema Fe/L/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, pois foram necessários apenas $23,5 \text{ kJ m}^{-2}$ de dose de energia para degradar o NAP utilizando Fe/NTA e Fe/EDTA e $31,4 \text{ kJ m}^{-2}$ para Fe/Cit e Fe/EDDS. A complexidade do efluente ETE influenciou diretamente a comparação entre os L, pois em matriz real, melhores resultados de degradação foram observados quando Fe/NTA foi empregado. Além disso, a comparação entre os L permitiu definir que a utilização de Fe/Cit (1:3) teve o menor custo-benefício comparado aos demais complexos avaliados. A adição de Cit contribuiu para o aumento da carga orgânica do efluente real com $4,54 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono, no entanto, ele é considerado não tóxico e biodegradável. Portanto, a avaliação do efeito dos L na degradação de NAP em efluente ETE pelo POA estudado e as condições estabelecidas neste trabalho demonstraram ser eficazes na degradação de NAP em meio neutro e podem ser consideradas como uma opção viável para o tratamento terciário de efluentes das ETE.

Palavras-chave: fármacos; contaminantes de interesse emergente; processos de oxidação avançada; complexos orgânicos de ferro; luz solar.

ABSTRACT

Naproxen (NAP) is an anti-inflammatory frequently detected in surface and potable water at concentrations of ng to $\mu\text{g L}^{-1}$, due to the inefficiency of conventional processes used in sewage treatment plants (STP). Thus, it can cause negative effects on the health of living beings. For this reason, advanced oxidation processes (AOP) have been studied in order to overcome this issue. In this work, the effect of ferric organic ligands (L): oxalate (Ox), citrate (Cit), nitrilotriacetic acid (NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and N, N'-disuccinic acid ethylenediamine (EDDS) was evaluated in the degradation of NAP by the modified photo-Fenton process. The organic complexes keep the iron species soluble in a wide pH range, allowing application of this process in a medium close to neutrality. The influence of operational parameters (molar ratio between Fe/L, concentration of hydrogen peroxide - H_2O_2 and potassium persulfate - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) was evaluated, aiming to determine the best experimental condition for the maximum degradation of $230 \mu\text{g L}^{-1}$ of NAP, in different aqueous media and radiation and, initial pH 7.0. First, the influence of the molar ratio between Fe/L and $[\text{H}_2\text{O}_2]$ in distilled water was evaluated. The optimized conditions (1:1 for Fe/EDDS and Fe/NTA, 1:2 for Fe/EDTA and 1:3 for Fe/Cit, in the presence of 0.56 mg L^{-1} of Fe^{3+} and 4.1 mg L^{-1} of H_2O_2) provided effective degradation of NAP, under artificial and solar radiation, reaching in all cases concentrations below the LQ ($< 38 \mu\text{g L}^{-1}$) of method. In the presence of 32.4 mg L^{-1} of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ it was observed that doses of accumulated energy were reached close to those obtained when H_2O_2 was used. The degradation efficiency of the drug was markedly better, for all complexes and oxidants, when sunlight was used. Subsequently, the optimized POA in distilled water was applied in STP effluent with improvement of $[\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}_2 \text{ and } \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$. The optimized conditions 1.2 mg L^{-1} of Fe^{3+} (concentration present in the effluent), 167 mg L^{-1} of H_2O_2 and 663 mg L^{-1} of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, demonstrated that 63.2 kJ m^{-2} of energy dose was required for the drug degradation reaches LQ ($< 19 \mu\text{g L}^{-1}$) using Fe/Cit, Fe/NTA and Fe/EDTA and 95.1 kJ m^{-2} for Fe/EDDS, using the Fe/L/ H_2O_2 system. Better results of NAP degradation in STP effluent were obtained using the Fe/L/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system, as it took only 23.5 kJ m^{-2} of energy dose to degrade the NAP using Fe/NTA and Fe/EDTA and 31.4 kJ m^{-2} for Fe/Cit and Fe/EDDS. The complexity of the STP effluent directly influenced the comparison between the L, because in a real matrix, better degradation results were observed when Fe/NTA was used. In addition, the comparison between the L allowed us to define that the use of Fe/Cit (1:3) had the lowest cost benefit compared to the other evaluated complexes. The addition of Cit contributed to the of the organic load of the real effluent with 4.54 mg L^{-1} of carbon, however, it is considered non-toxic and biodegradable. Therefore, the evaluation of the effect of L on the degradation of NAP in effluent STP by the studied AOP and the conditions established in this work demonstrated to be effective in the degradation of NAP in neutral medium and can be considered as a viable option for the tertiary treatment of wastewater from STP.

Keywords: drugs; contaminants of emerging interest; advanced oxidation processes; organic iron complexes; sun light.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular do fármaco naproxeno ($C_{14}H_{14}O_3 = 230 \text{ g mol}^{-1}$).....	22
Figura 2 – Diagrama de especiação das espécies hidroxiladas de ferro.....	33
Figura 3 – Estrutura molecular do ligante Ox.	38
Figura 4 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-oxalato em função do pH....	39
Figura 5 – Coeficientes de absorção molar de espécies quelatadas: (○) $FeOx_2^-/FeOx_3^{3-}$ para Fe(III):oxalato = 1:12 a pH = 4; (●) $FeOx_2^-$ para Fe(III):oxalato = 1:3 a pH = 4; (Δ) $Fe(OH)^{2+}$ a pH = 4; (+) Citrato de Fe(III) para Fe(III):citrato = 1:1 a pH = 6,1.....	40
Figura 6 – Estrutura molecular do ligante Cit.	41
Figura 7 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-citrato em função do pH.	41
Figura 8 – Fração de espécies de Fe(III) baseada nas constantes de estabilidade das espécies Fe(III)-Cit e Fe(III)-hidroxo em função do pH.	42
Figura 9 – Constantes de estabilidade condicional de Fe-Cit.....	43
Figura 10 – Estrutura molecular do ligante NTA.....	44
Figura 11 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-NTA em função do pH.	45
Figura 12 – Estrutura molecular do ligante EDTA.	45
Figura 13 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-EDTA em função do pH...	46
Figura 14 – Estrutura molecular do ligante EDDS.....	47
Figura 15 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-EDDS em função do pH...	48
Figura 16 – Distribuição de espécies de Fe-EDDS em pH 2–11 (Nota: EDDS mistura denota a mistura de 25% [S, S]-EDDS, 50% [R, S]-EDDS, e 25% [R, R]-EDDS).....	48
Figura 17 – Sistema operacional dos experimentos de fotodegradação com radiação artificial.....	54
Figura 18 – Sistema operacional dos experimentos de fotodegradação com radiação solar.	55
Figura 19 – Espectros de absorção do fármaco naproxeno NAP ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água deionizada) em diferentes valores de pH.....	59
Figura 20 – Curva analítica de calibração do fármaco NAP ($\lambda = 230 \text{ nm}$), em água destilada e pH 7,0.	60
Figura 21 – Influência da fonte de ferro e proporção molar Fe/L (a) e (b), durante a degradação de NAP em água destilada, pelo processo foto-Fenton modificado.	

Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$ 63

Figura 22 – Influência da fonte de ferro e proporção molar Fe/L no consumo de H_2O_2 (a-b), durante a degradação de NAP, em água destilada, pelo processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$ 66

Figura 23 – Influência da concentração de H_2O_2 , (a) $1,4 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, (b) $2,7 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, (c) $4,1 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, (d) $5,4 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$ e (e) $6,8 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, na degradação de NAP, em água destilada, utilizando a melhor razão molar dos complexos de ferro durante o processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$ 68

Figura 24 – Influência da concentração de H_2O_2 , (a) $1,4 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, (b) $2,7 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, (c) $4,1 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, (d) $5,4 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$ e (e) $6,8 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, no consumo de H_2O_2 na melhor razão molar dos complexos de ferro durante o processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$ 70

Figura 25 – Experimentos controle em água destilada (fotólise, $H_2O_2/UV-A$, $FeL/UV-A$ e FeL/H_2O_2), (a) na ausência e (b) presença de irradiação artificial. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 4,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$. . 72

Figura 26 – Experimentos controle foto-Fenton em água destilada ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$). Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 4,1 \text{ mg L}^{-1}$. 73

Figura 27 – Influência da fonte de radiação na degradação de NAP, em água destilada, durante o processo foto-Fenton modificado, utilizando as melhores condições experimentais sob radiação solar (símbolos fechados) e com lâmpadas de luz negra (símbolos abertos). Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 4,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$ 74

Figura 28 – Espectros de absorção para os complexos Fe/Cit (1:3), Fe/NTA (1:1), $Fe/EDTA$ (1:2) e $Fe/EDDS$ (1:1) em $\text{pH} 7,0$ e para NAP em $\text{pH} 6,0$ 75

Figura 29 – Espectro de emissão da lâmpada de luz negra (a) e da radiação solar na superfície terrestre (b). 76

Figura 30 – Perfil de degradação de NAP, em água destilada, durante os experimentos foto-Fenton modificado utilizando persulfato nas melhores condições experimentais sob radiação solar (símbolos fechados) e com lâmpadas de luz negra (símbolos abertos).

Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [Fe ³⁺] = 0,56 mg L^{-1} ; [K ₂ S ₂ O ₈] = 32,4 mg L^{-1} e pH = 7,0.	77
Figura 31 – Curva analítica de calibração do fármaco NAP (λ = 230 nm) em efluente ETE e pH 7,0.	80
Figura 32 – Influência da fonte de ferro e da [Fe ³⁺], (a) 1,2 mg L^{-1} , (b) 1,7 mg L^{-1} e (c) 3,4 mg L^{-1} , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [H ₂ O ₂] = 555 mg L^{-1} e pH = 7,0.	84
Figura 33 – Influência da fonte de ferro e da [Fe ³⁺], (a) 1,2 mg L^{-1} , (b) 1,7 mg L^{-1} e (c) 3,5 mg L^{-1} no consumo de H ₂ O ₂ , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [H ₂ O ₂] = 555 mg L^{-1} e pH = 7,0.	86
Figura 34 – Influência da [H ₂ O ₂], (a) 56 mg L^{-1} , (b) 111 mg L^{-1} , (c) 167 mg L^{-1} e (d) 555 mg L^{-1} , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [Fe ³⁺] = 1,2 mg L^{-1} e pH = 7,0.	87
Figura 35 – Influência da [H ₂ O ₂], (a) 56 mg L^{-1} , (b) 111 mg L^{-1} , (c) 167 mg L^{-1} e (d) 555 mg L^{-1} , no consumo de H ₂ O ₂ , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [Fe ³⁺] = 1,2 mg L^{-1} e pH = 7,0.	89
Figura 36 – Influência da [K ₂ S ₂ O ₈], (a) 663 mg L^{-1} e (b) 1325 mg L^{-1} , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [Fe ³⁺] = 1,2 mg L^{-1} e pH = 7,0.	90
Figura 37 – Influência da [K ₂ S ₂ O ₈], (a) 663 mg L^{-1} e (b) 1325 mg L^{-1} , no consumo de K ₂ S ₂ O ₈ durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [Fe ³⁺] = 1,2 mg L^{-1} e pH = 7,0.	92
Figura 38 – Experimentos controle em efluente ETE (fotólise, FeL/solar, H ₂ O ₂ /solar, K ₂ S ₂ O ₈ /solar, FeL/H ₂ O ₂ , FeL/K ₂ S ₂ O ₈ , K ₂ S ₂ O ₈ e H ₂ O ₂), (a) na presença e (b) na ausência de radiação solar. Condições iniciais: [NAP] = 230 $\mu\text{g L}^{-1}$; [H ₂ O ₂] = 167 mg L^{-1} ; [K ₂ S ₂ O ₈] = 663 mg L^{-1} ; [Fe ³⁺] = 1,2 mg L^{-1} e pH = 7,0.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial padrão de redução (E°) de oxidantes comuns.....	27
Tabela 2 – Classificação dos Processos de Oxidação Avançada.....	28
Tabela 3 – Resumo comparativo entre as características dos ligantes orgânicos avaliados.....	49
Tabela 4 – Influência da proporção entre as fases móveis (metanol e HAc) nos tempos de retenção do composto-alvo e volume morto, em água destilada.....	60
Tabela 5 – Equação da reta da curva analítica de calibração, figuras de mérito, faixa linear de trabalho e coeficiente de correlação obtidos para o NAP em água destilada. .	62
Tabela 6 – Resumo das melhores degradações de NAP pela otimização da proporção molar entre Fe/L.....	64
Tabela 7 – Influência da proporção entre as fases móveis (metanol e HAc) nos tempos de retenção do composto-alvo e volume morto, em efluente ETE.....	80
Tabela 8 – Equação da reta da curva analítica de calibração, figuras de mérito, faixa linear de trabalho e coeficiente de correlação obtidos para o NAP em efluente ETE....	81
Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos da caracterização do efluente ETE.....	82
Tabela 10 – Valores dos ligantes Cit, NTA, EDTA e EDDS por kg, considerando reagente de grau analítico.....	94
Tabela 11 – Comparação econômica do custo total de tratamento de 1 m ³ de solução aquosa de NAP (230 µg L ⁻¹) utilizando Cit, NTA, EDTA e EDDS e os oxidante H ₂ O ₂ e K ₂ S ₂ O ₈	95
Tabela 12 – Comparação econômica do custo total de tratamento de 1 m ³ de efluente ETE contendo 230 µg L ⁻¹ de NAP utilizando Cit, NTA, EDTA e EDDS e os oxidantes H ₂ O ₂ e K ₂ S ₂ O ₈	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CIE - Contaminantes de Interesse Emergente
Cit – Citrato de sódio
CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias
DMAE - Departamento Municipal de Água e Esgoto
DQO - Demanda Química de Oxigênio
E° - Potencial Padrão de Redução
EDDS - Ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico
EDTA - Ácido Etilenodiaminotetra-acético
ETE - Estação de Tratamento de Esgoto
HAc - Ácido Acético
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
k - Constante cinética
L - Ligante
LD - Limite de Detecção
LQ - Limite de Quantificação
MeOH - Metanol
NAP - Naproxeno
NTA - Ácido Nitrilotriacético
NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez
Ox – Oxalato de potássio
pH - Potencial hidrogeniônico
POA - Processos de Oxidação Avançada
SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento
SS - Sólidos em Suspensão
UV - Ultravioleta
UV-A - Ultravioleta A

Vis - Visível

λ - Comprimento de Onda

ϵ - Coeficiente de Absorção Molar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. <i>Geral</i>	17
2.2. <i>Específicos</i>	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. <i>Fármacos e meio ambiente</i>	18
3.2. <i>Contaminantes de interesse emergente (CIE)</i>	20
3.3. <i>Naproxeno (NAP)</i>	22
3.4. <i>Tratamentos convencionais de esgoto</i>	24
3.5. <i>Processos de Oxidação Avançada (POA)</i>	26
3.6. <i>Degradação de NAP por POA</i>	30
3.7. <i>Processos Fenton e foto-Fenton</i>	31
3.8. <i>Efeito dos parâmetros operacionais no processo foto-Fenton</i>	33
3.8.1. <i>Concentração de H₂O₂</i>	33
3.8.2. <i>Temperatura do sistema</i>	34
3.8.3. <i>Concentração do contaminante orgânico</i>	35
3.8.4. <i>Concentração de ferro</i>	35
3.8.5. <i>Influência do potencial hidrogeniônico (pH)</i>	36
3.9. <i>Processo foto-Fenton modificado</i>	37
3.10. <i>Ligantes orgânicos</i>	38
3.10.1. <i>Oxalato de potássio (Ox)</i>	38
3.10.2. <i>Citrato de sódio (Cit)</i>	41
3.10.3. <i>Ácido Nitrilotriacético (NTA)</i>	43
3.10.4. <i>Ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA)</i>	45
3.10.5. <i>Ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS)</i>	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50

4.1. Reagentes.....	50
4.2. Equipamentos e Materiais.....	51
4.3. Análises Químicas	52
4.3.1. Monitoramento da [NAP] por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	52
4.3.2. Determinação do consumo de H ₂ O ₂ por espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis.....	52
4.3.3. Determinação do consumo de K ₂ S ₂ O ₈ por espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis.....	53
4.4. Matriz real (efluente ETE).....	53
4.5. Procedimento experimental.....	54
4.5.1. Experimentos de fotodegradação com radiação artificial e solar	54
4.5.2. Otimização dos parâmetros operacionais	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis e curva analítica de calibração.....	59
5.2. Otimização dos parâmetros operacionais dos experimentos foto-Fenton modificado em água destilada.....	62
5.2.1. Influência da fonte de ferro e da razão molar Fe/L sob radiação artificial... 62	
5.2.2. Influência da [H ₂ O ₂] na melhor razão molar dos complexos (1:1 Fe/NTA e Fe/EDDS; 1:2 Fe/EDTA e 1:3 Fe/Cit) sob radiação artificial.....	67
5.3. Experimentos controle na melhor [H ₂ O ₂ = 4,1 mg L ⁻¹] e razão molar Fe/L (1:1 Fe/EDDS e Fe/NTA, 1:2 Fe/EDTA e 1:3 Fe/Cit), na ausência e presença de radiação artificial	71
5.4. Aplicação do processo foto-Fenton modificado otimizado	74
5.4.1. Experimentos na melhor [H ₂ O ₂] e razão molar dos complexos sob radiação solar	74
5.4.2. Experimentos com K ₂ S ₂ O ₈ na melhor razão molar dos complexos sob radiação artificial e solar.....	76

5.5. Experimentos em matriz real (efluente ETE)	79
5.5.1. Curva analítica de calibração de NAP em efluente ETE.....	79
5.6. Otimização dos parâmetros operacionais dos experimentos foto-Fenton modificado em efluente ETE sob radiação solar.....	81
5.6.1. Influência da fonte de ferro e da $[Fe^{3+}]$ sob radiação solar	81
5.6.2. Influência da $[H_2O_2]$ sob radiação solar	86
5.6.3. Influência da $[K_2S_2O_8]$ sob radiação solar.....	89
5.6.4. Experimentos controle na ausência e na presença de radiação solar.....	92
5.7. Comparação econômica do custo total do processo para ambas matrizes, oxidantes e ligantes	94
6. CONCLUSÕES.....	98
7. REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade dos ecossistemas tem crescido nos últimos tempos. Temas como a escassez da água, poluição de rios e mares e, o envelhecimento da população mundial são discutidos com mais frequência. Neste sentido, a produção de pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais têm sido cada vez maiores para atender a demanda. Consequentemente, estes produtos são constantemente descartados no ambiente por um número cada vez maior de pessoas (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

Estudos têm demonstrado que uma ampla gama de contaminantes orgânicos tem sido detectada, em concentrações traços, em águas superficiais em todo o mundo (TOUSOVA et al., 2017). Geralmente, os efluentes industriais e das estações de tratamento de esgoto (ETE) são as principais fontes pontuais de contaminação dos recursos hídricos (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

A presença de contaminantes, especialmente de fármacos, em concentrações na faixa de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$, tem sido foco de vários trabalhos e se tornado uma preocupação emergente, pois a ocorrência, transporte, destino e os efeitos adversos para a biota aquática e saúde humana ainda não são totalmente conhecidos (DE LA OBRA et al., 2017; SORIANO-MOLINA et al., 2019).

A presença de fármacos em corpos hídricos mostra que devem ser tomadas providências como a implementação de tratamentos mais eficazes nas ETE que sejam capazes de removerem e/ou degradarem tais contaminantes (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; MICHAEL et al., 2019).

O naproxeno (NAP) é um anti-inflamatório que tem sido detectado em águas superficiais em concentrações entre 17 e 313 ng L^{-1} , ele é tóxico para bactérias, microcrustáceos, algas e também para humanos. Pessoas que utilizam este fármaco, mesmo que em quantidades vestigiais por longo prazo, estão mais propensas a sofrerem ataque cardíaco ou derrame do que as pessoas que não estão expostas ao medicamento (GHAUCH; TUQAN; KIBBI, 2015).

Tendo em vista que os tratamentos convencionais são ineficientes para remoção completa de fármacos, por apresentarem recalcitrância e persistência no ambiente, sua degradação requer o emprego de tecnologias avançadas de tratamento, como por exemplo, os Processos de Oxidação Avançada (POA) (SORIANO-MOLINA et al.,

2019). Os POA são baseados na geração do radical hidroxila (HO^\bullet), este por sua vez é capaz de oxidar compostos orgânicos, devido sua baixa seletividade e alta reatividade (SORIANO-MOLINA et al., 2019; DE LA OBRA et al., 2017).

Dentre os POA, o processo foto-Fenton apresenta algumas limitações, a principal delas é a estreita faixa de pH para obtenção de bons resultados de degradação. O pH ideal para o processo está na faixa entre 2,5 e 3,0, pois é neste pequeno intervalo que o aquo-complexo férrico mais fotoativo ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) é predominante, e, acima de pH 3,0, observa-se a precipitação do ferro (VORONTSOV, 2019).

O processo foto-Fenton modificado mediado pela utilização de complexos orgânicos de ferro é uma opção viável, pois os complexos orgânicos têm rendimentos quânticos da formação de íons ferrosos maiores que os aquo-complexos. É importante ressaltar que a luz solar também pode ser utilizada, pois os complexos orgânicos absorvem mais significativamente a luz UV-Vis, sendo fotodecarboxilados, o que leva à produção de íons ferrosos, que são os catalisadores da reação de Fenton, tornando o processo cíclico (SOARES et al., 2015).

Além disso, os complexos orgânicos são mais estáveis e solúveis numa ampla faixa de pH, mantendo as espécies de ferro dissolvidas e permitindo trabalhar em meio neutro ou próximo da neutralidade, o que aumenta a aplicabilidade do processo em grande escala e representa uma vantagem ambiental e econômica (DE LA OBRA et al., 2017). Somado a isso, elimina os custos e as desvantagens da acidificação e posterior neutralização do efluente.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Comparar o efeito de diferentes ligantes orgânicos na degradação de NAP pelo processo foto-Fenton modificado em meio neutro sob radiação com lâmpadas de luz negra e solar, em água destilada e efluente ETE.

2.2. Específicos

- Definir a melhor proporção molar ferro/ligante, bem como concentração de H_2O_2 para a fotodegradação do composto-alvo em água destilada;
- Definir a melhor concentração de íons férricos, H_2O_2 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para a fotodegradação de NAP em efluente ETE;
- Comparar a eficiência dos ligantes orgânicos de ferro: Ox, Cit, NTA, EDTA e EDDS nas condições otimizadas quanto ao desempenho de degradação de NAP;
- Comparar a eficiência de degradação de NAP por radicais hidroxila e sulfato.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. *Fármacos e meio ambiente*

Desde tempos remotos, diversas plantas têm sido usadas para tratar doenças mediante os saberes populares. Com o passar dos séculos, a evolução da Ciência permitiu a introdução dos remédios industrializados. Tais remédios, também denominados fármacos são compostos com estruturas químicas conhecidas que têm atividade biológica e, que atuam sobre os sistemas fisiológicos e estados patológicos no tratamento ou ainda na cura de doenças (GUIDO; ANDRICOPULO; OLIVA, 2010; YUNES; PEDROSA; CECHINEL FILHO, 2001).

Em 1928, Alexander Fleming descobriu a penicilina, um antibiótico amplamente utilizado após a Segunda Guerra Mundial. Inúmeras pessoas se curaram de infecções em virtude do seu uso, que ao contrário dos antibióticos já conhecidos na época, apresentava efeitos colaterais mais sutis e tinha maior atividade antibacteriana. Isso despertou o interesse de novas pesquisas que desencadearam no surgimento e desenvolvimento de novos fármacos (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010; LE CONTEUR; BURRESON, 2006).

A síntese e inserção de novos compostos farmacêuticos, após a Segunda Guerra Mundial, não apenas melhorou a qualidade de vida das pessoas, como também aumentou acentuadamente a expectativa de vida. De fato, a utilização de medicamentos no combate às epidemias de doenças infecciosas que acometiam à população se tornou mais frequente. É importante destacar que as melhorias no saneamento básico e na saúde pública tiveram um papel fundamental para alcançar este cenário (LE CONTEUR; BURRESON, 2006).

Segundo Kalache, Veras e Ramos (1987), em 1960, a expectativa de vida para alguns países em desenvolvimento era de 45,6 anos e para alguns países desenvolvidos era de 69,8 anos. A estimativa feita para 2020 foi de 68,9 e 77,2 anos para países em desenvolvimento e desenvolvidos, respectivamente. Os autores atribuem às suas projeções do aumento da expectativa de vida para os anos subsequentes, às melhorias nas condições sanitárias, nutricionais, dentre outras.

Além disso, os autores destacam a introdução da evolução e do papel acelerador que a química medicinal proporcionou, no início dos anos 50, ao reduzir drasticamente doenças como a tuberculose (KALACHE; VERAS; RAMOS, 1987).

No Brasil, dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2018) indicaram que no ano de 2017 a expectativa de vida média para os brasileiros era de 76,0 anos, sendo 72,5 anos para os homens e 79,6 anos para as mulheres. Por outro lado, observa-se que na década de 40, a expectativa de vida para os homens era de 29,3 anos e para as mulheres era de 31,1 anos. Ou seja, houve um salto muito grande de expectativa de vida e diversos fatores contribuíram para alcançar este estágio. De acordo com o IBGE (2018, p. 7),

A partir desse período, com a incorporação às políticas de saúde pública dos avanços da medicina, particularmente os antibióticos recém-descobertos no combate as enfermidades infecto-contagiosas e importados no pós-guerra, o país experimentou uma primeira fase de sua transição demográfica, caracterizada pelo início da queda das taxas de mortalidade.

O desenvolvimento de diversas áreas da Ciência nos últimos tempos é notório e reflete diretamente na qualidade de vida dos seres humanos. Os avanços na área da Química são um exemplo, pois o estudo e a produção de novos produtos químicos, como os fármacos, têm uma importância fundamental para o tratamento de diversas doenças (NOGUEIRA et al., 2007).

Após algumas décadas do advento dos antibióticos, observa-se comumente relatos sobre resistência bacteriana (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010). Além dos antibióticos, os anti-inflamatórios não-esteroides (AINEs) também têm sido a classe de fármacos mais estudada atualmente, devido à frequência com que vem sendo prescrita e, conseqüentemente, detectada em corpos hídricos, tanto da Europa quanto do Brasil (LUCAS et al., 2018; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

Os principais responsáveis por este problema de saúde pública são os seres humanos, os quais fazem uso exagerado de antibióticos e demais medicamentos. Além disso, frequentemente o fazem sem prescrição médica e, infelizmente, não se atentam às conseqüências negativas que o uso indiscriminado e irresponsável desses medicamentos pode ocasionar à sua própria saúde e de outros seres vivos (FIOL et al., 2010).

O ibuprofeno e diclofenaco, pertencentes à classe de AINEs têm estudos bem estabelecidos na literatura. Entretanto, ainda é necessário expandir as pesquisas sobre outros compostos desta classe, como o NAP, composto-alvo deste trabalho. Além disso,

é necessário investigar a ocorrência dos contaminantes no contexto brasileiro, pois geralmente, os estudos baseiam-se em dados dos principais compostos consumidos em regiões desenvolvidas da Europa (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

Considerando o recorrente e demasiado consumo de medicamentos, surge outra problemática relacionada a frequência com que os fármacos têm sido detectados em corpos aquáticos. Após ser metabolizado pelo fígado, principal órgão de metabolismo dos fármacos administrados por via oral, o composto sofre um processo de biotransformação para tornar-se mais hidrofílico e, conseqüentemente, passível à excreção renal (CUTLER; BLOCK, 1998). Neste sentido, a introdução dos fármacos e de seus metabólitos em compartimentos aquáticos ocorre de forma contínua através de atividades humanas, como por exemplo, na eliminação de líquidos, uma vez que cerca de 40 a 90% dos compostos não são metabolizados pelo organismo (BRIGANTE et al., 2005; MELO et al., 2009).

Apesar dos produtos farmacêuticos serem desenvolvidos para atuarem em locais e vias metabólicas e moleculares específicos em humanos, a poluição ambiental de corpos hídricos ocasionada pela presença de produtos farmacêuticos tem gerado preocupação, pois seus efeitos crônicos, bem como sua toxicidade para o meio ambiente, biota aquática e saúde humana ainda não são totalmente conhecidos (BOTTONI; CAROLI, 2018).

3.2. Contaminantes de interesse emergente (CIE)

Os CIE são compostos químicos que têm sido detectados em águas superficiais, subterrâneas, no solo, sedimentos e na atmosfera em concentrações da ordem de μg a ng L^{-1} . Tanto os contaminantes quanto seus metabólitos e produtos de degradação podem ser identificados, mesmo em concentrações traços, por meio das técnicas analíticas avançadas que são utilizadas atualmente, como a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018; CLARIZIA et al., 2017; BOTTONI; CAROLI, 2018; VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Os CIE são assim conhecidos, pois não existe uma Legislação que determina qual a concentração máxima permitida de cada um deles para que o efluente possa ser corretamente descartado em um compartimento aquático (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

O crescimento da manufatura de produtos farmacêuticos, cosméticos, químicos e agroquímicos corroborou com o aumento da utilização diária destes produtos por um número cada vez maior de pessoas. Isso faz com que eles sejam eliminados diariamente e continuamente (VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006).

Uma vez excretados, os contaminantes, seus metabólitos e produtos de degradação chegam aos compartimentos ambientais por diferentes vias. Os CIE presentes nas águas superficiais são provenientes, especialmente, de efluentes de ETE, uma das principais fontes pontuais destes contaminantes (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018; KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; CLARIZIA et al., 2017; BOTTONI; CAROLI, 2018).

Isso ocorre, porque os métodos convencionais de tratamento empregados por essas estações não são adequados nem desenvolvidos para removerem esse tipo de contaminante (SORIANO-MOLINA et al., 2019). Consequentemente, isso contribui para a contaminação de águas superficiais, subterrâneas, do solo e de sedimentos. Além disso, o descarte inadequado de frascos contendo remédios ou cosméticos vencidos é outra forma de poluição desses ambientes (BOTTONI; CAROLI, 2018; JALLOULI et al., 2016).

Dependendo do ambiente em que o contaminante se encontra, ele é susceptível a sofrer transformações físicas ou químicas, como: adsorção, absorção, diluição, hidrólise, fotólise, volatilização, oxidação ou complexação. O acontecimento de tais fenômenos colabora para a degradação dos contaminantes, por isso, frequentemente, eles são detectados em concentrações traços (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

Apesar dos baixos níveis de concentração com que frequentemente são detectados, é possível que eles sejam tóxicos, recalcitrantes e de baixa biodegradabilidade. Além disso, podem ser bioacumulados e persistirem no ambiente, em decorrência de haver reposição contínua dos mesmos diariamente (CLARIZIA et al., 2017; JALLOULI et al., 2016).

Portanto, atenção especial deve ser dada aos possíveis efeitos crônicos que podem vir a ocorrer na fauna e na flora, devido à exposição constante a estes contaminantes. Algumas anomalias e efeitos ecotoxicológicos como a feminização de peixes, alterações comportamentais em peixes, cânceres, desenvolvimento de genes resistentes a antibióticos em bactérias, desenvolvimento de diabetes tipo 2 em humanos e outros, já têm sido observadas e associadas à presença de CIE em ambientes aquáticos (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018; BOTTONI; CAROLI, 2018).

A toxicidade deve ser analisada com cautela, embora o contaminante de partida não seja tóxico para os seres humanos, seu metabólito ou produtos de degradação podem ser tóxicos e biologicamente ativos. Além disso, a complexidade das matrizes em que são encontrados pode ocasionar efeitos sinérgicos, aumentando a sua toxicidade e, conseqüentemente, os impactos ecológicos (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

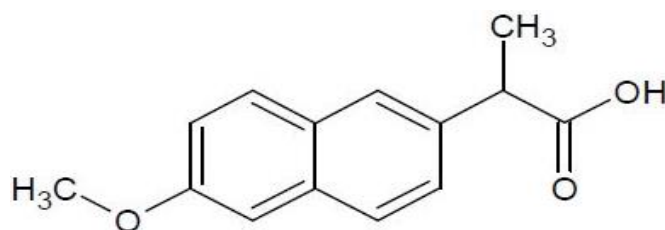
Os humanos também podem ser expostos a estes contaminantes em altas concentrações, pelo consumo de peixes ou alimentos que têm em seus tecidos adiposos, compostos hidrofóbicos bioacumulados (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018). A saúde desses consumidores pode ser afetada negativamente pelo desencadeamento de alergias ou surgimento de resistência bacteriana (BOTTONI; CAROLI, 2018).

Neste contexto, existe atualmente uma grande preocupação da comunidade científica, com relação à quantidade e a frequência com que os novos contaminantes têm sido encontrados em efluentes e águas residuais, bem como as conseqüências deletérias desconhecidas que a poluição ocasionada pela mistura de compostos, em compartimentos aquáticos, pode proporcionar à biota aquática e à saúde humana (CLARIZIA et al., 2017; BOTTONI; CAROLI, 2018).

3.3. Naproxeno (NAP)

O naproxeno, ácido (2S) -2- (6-metoxinaftalen-2-il) propanoico, Figura 1, foi escolhido como composto-alvo a ser avaliado neste trabalho, tendo em vista que está entre os 100 CIE com índices recorrentes de detecção em efluentes de ETE e outras matrizes aquosas da Espanha, com concentrações acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (BUENO et al., 2012).

Figura 1 – Estrutura molecular do fármaco naproxeno ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3 = 230 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: A autora.

Quando os tratamentos convencionais das ETE foram empregados, baixas remoções de NAP foram observadas. Neste sentido, é importante estudar e avaliar novas tecnologias de tratamento de efluentes que sejam capazes de removerem contaminantes e que podem vir a ser acopladas ou implementadas pelas ETE e/ou indústrias, visando melhorar a qualidade da água para que o efluente possa ser corretamente descartado sem causar danos posteriores à biota aquática e saúde humana (BUENO et al., 2012).

O NAP é um fármaco vastamente utilizado para o tratamento de artrite reumatoide por apresentar propriedades analgésicas e antipiréticas, ele pertence à classe dos AINEs (ARANY et al., 2013). Esta classe de medicamento atua inibindo a enzima ciclo-oxigenase, isso impede a conversão do ácido araquidônico em prostaglandinas, as quais desempenham papel importante na manutenção da taxa de filtração glomerular e preservação do fluxo sanguíneo renal (LUCAS et al., 2018).

O NAP pode ser administrado por via oral, sendo completamente absorvido pelo trato gastrointestinal e metabolizado no fígado. Aproximadamente 95% da dose oral do fármaco é eliminada pelos rins, dos quais 72% é eliminada de forma inalterada pela urina e 3% é excretada nas fezes (NAPROXENO, 2018; VULAVA et al., 2016).

Sabe-se que a classe de AINEs é uma das mais utilizadas mundialmente, em decorrência da sua eficácia contra dores crônicas e infecções reumatológicas, e que os fármacos em geral trazem diversos benefícios para a população (LUCAS et al., 2018).

No entanto, trabalhos descritos na literatura têm demonstrado que o NAP, assim como seus produtos de degradação têm sido detectados tanto em águas superficiais quanto em água potável. Os efeitos agudos podem não ser observados, todavia, existe grande possibilidade dos organismos aquáticos, tais como: algas, peixes e crustáceos apresentarem efeitos crônicos, em virtude da detecção frequente de NAP nestes compartimentos (AVETTA et al., 2016; JALLOULI et al., 2016).

Isidori e colaboradores (2005) realizaram uma avaliação ecotoxicológica aguda e crônica de NAP e seus intermediários de degradação em águas superficiais, obtidos a partir da fotólise do precursor. Para isso, eles fizeram bioensaios-padrão com algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*), rotíferos (*Brachionus calyciflorus*) e crustáceos (*Thamnocephalus platyurus*, *Ceriodaphnia dubia*). Os resultados dos testes de toxicidade aguda para organismos aquáticos (rotíferos e crustáceos) demonstraram que os intermediários de degradação foram mais tóxicos que o composto de partida para estes organismos.

Os testes de toxicidade crônica da exposição de crustáceos, rotíferos e algas às amostras contendo os compostos inibiram o crescimento da população, na presença de alguns dos subprodutos. Os autores relacionaram os resultados de maior toxicidade dos subprodutos à baixa polaridade do composto, ou seja, quanto menor a polaridade, maior o efeito nocivo ambiental ocasionado pelos compostos estudados (ISIDORI et al., 2005).

É importante ressaltar que não são observadas remoções significativas de NAP, mesmo em concentrações traços, pelos tratamentos convencionais empregados nas estações de tratamento de esgoto (LUO et al., 2018). A ingestão de pequenas quantidades desse fármaco por longos períodos tem sido relacionada com os riscos associados a ataques cardíacos em humanos (LUO et al., 2018).

3.4. Tratamentos convencionais de esgoto

As ETE empregam basicamente a combinação de quatro etapas no tratamento convencional deste efluente: preliminar, primária, secundária e, em algumas situações, a terciária.

O tratamento preliminar é um processo físico com a finalidade de retirar os sólidos grosseiros e areia para proteger as tubulações (TOSETTO, 2005; BOOPATHY, 2017). O tratamento primário é um processo físico-químico que visa à remoção de sólidos em suspensão (SS) e parte da matéria orgânica suspensa do efluente por meio da sedimentação ou ainda flotação, adsorção, decantação e filtração. O tratamento secundário é um processo biológico com o objetivo de remover a matéria orgânica dissolvida susceptível à biodegradação, por ação de microrganismos presentes no lodo ativado (TOSETTO, 2005; MELO et al., 2009; BOOPATHY, 2017).

Os processos físicos e biológicos são vastamente utilizados nas ETE para o tratamento de esgoto. No primeiro processo, o contaminante não é degradado, o que ocorre é uma transferência de fase. No segundo processo, tem-se elevados índices de remoção da matéria orgânica e um volume considerável do efluente pode ser tratado, além de ser menos oneroso, comparado a outros tratamentos. Entretanto, o emprego desses processos não contribui para a degradação de fármacos e outros compostos orgânicos que não são passíveis a biodegradação (MELO et al., 2009; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Por outro lado, o tratamento terciário é um processo químico complementar, que remove os organismos patogênicos, contaminantes específicos e nutrientes que não foram totalmente removidos no tratamento secundário pelo emprego de reações de oxidação (TOSETTO, 2005; BOOPATHY, 2017).

O inconveniente no uso de fortes agentes oxidantes, como o permanganato de potássio (KMnO_4), H_2O_2 , cloro (Cl_2) e o dióxido de cloro (ClO_2), está no fato deles não promoverem a completa mineralização dos compostos orgânicos, gerando intermediários de degradação, que por sua vez, podem vir a apresentar maior toxicidade que o composto de partida (MELO et al., 2009).

Considerando que as ETE nem sempre são capazes de removerem completamente os fármacos e outros contaminantes emergentes e sabendo que o alcance deste estágio de eficiência depende das propriedades físico-químicas específicas de cada composto, faz-se necessário a implementação de melhorias e mudanças dos processos empregados, especialmente no tratamento terciário, a fim de minimizar os efeitos de deterioração do meio ambiente (SORIANO-MOLINA et al., 2019; CLARIZIA et al., 2017).

Segundo o Instituto Trata Brasil (2017), embora nos últimos anos o Brasil tenha apresentado avanços significativos no saneamento básico, ainda é grande o número de brasileiros que não tem acesso a esses serviços. Além disso, em termos internacionais e comparando o Brasil com outros países que têm padrões de desenvolvimento econômico semelhante, verifica-se um atraso quanto ao acesso à água tratada e aos serviços de coleta, bem como tratamento de esgoto que deveriam estar à altura de um país que tem uma posição relativamente boa com relação ao acesso à água.

De acordo com dados do Instituto Trata Brasil (2018) e do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS (2019), apenas 52,4% da população nacional tinha acesso à coleta de esgoto, no ano de 2017, deste total, 45,1% foram tratados. O último Ranking de Saneamento Básico para as 100 maiores cidades brasileiras mostrou que em 2016, apenas 16 cidades trataram acima de 80% de seus esgotos (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2018).

A preocupação maior reside no fato de que ainda existem muitas cidades que não fazem o tratamento do esgoto que coletam, e nas cidades em que a coleta é inexistente, o esgoto *in natura* é despejado em corpos hídricos. Isso faz com que os progressos com relação ao saneamento básico do país sejam extremamente baixos (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2018).

É importante salientar que o déficit de infraestrutura em saneamento existente em muitos países corrobora com a contaminação dos recursos hídricos superficiais e também subterrâneos, uma vez que nestes países, o esgoto sem nenhum tipo de tratamento prévio é lançado diretamente em mananciais (MELO et al., 2009).

Como o saneamento básico visa garantir a saúde, a segurança e o bem-estar da população para evitar ameaças como a presença de contaminantes, resíduos, detritos, patógenos ou ainda substâncias tóxicas em geral, a crescente preocupação em relação à contaminação e a qualidade da água no Brasil está voltada para o tratamento de esgotos domésticos, uma vez que esse sistema ainda é escasso (MELO et al., 2009).

É preciso repensar sobre a qualidade dessa água tratada no que diz respeito à presença de CIE, pois os processos utilizados pelas empresas de tratamento de esgotos publicam relatórios sobre a presença de organismos patogênicos, mas não se referem à quantidade resultante, por exemplo, de fármacos (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2018).

Embora a infraestrutura de saneamento básico brasileira seja um desafio para esta e futuras gerações, é evidente que a implementação de novas tecnologias de tratamento de efluentes e águas residuais precisa ser considerada nas ETE. Dessa forma, instigar-se-á a realização de novas pesquisas que elucidam sobre a ocorrência, destino, impacto ecológico e tratamentos capazes de removerem os contaminantes dos efluentes para obtenção e manutenção de uma água de melhor qualidade, além de preservar o ecossistema para as próximas gerações (BOTTONI; CAROLI, 2018).

Tendo em vista que nem sempre é possível obter sucesso de degradação de fármacos com os tratamentos convencionais de esgotos, em virtude da sua limitação quanto à eliminação de poluentes recalcitrantes, novas tecnologias de oxidação de efluentes e águas residuais, como os POA, têm sido estudadas a fim de superar esta questão (CLARIZIA et al., 2017).

3.5. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA têm sido amplamente estudados e aplicados como alternativas isoladas e/ou combinações de processos no tratamento de solos, águas superficiais, subterrâneas, residuárias e efluentes industriais, em virtude da sua elevada capacidade de mineralização de diversos compostos orgânicos a dióxido de carbono (CO₂), água e íons

inorgânicos derivados de moléculas que tenham heteroátomos em sua estrutura (POYATOS et al., 2010; WANG et al., 2016; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Estes processos são baseados, principalmente, na geração *in situ* de radicais hidroxila (HO[•]), os quais apresentam baixa seletividade e são extremamente reativos, com constantes de velocidade geralmente na ordem de 10⁶–10⁹ L mol⁻¹ s⁻¹ e um tempo de meia-vida de 10⁻⁹ segundos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; HE et al., 2016). O HO[•] é a segunda espécie mais oxidante, precedido apenas pelo flúor, Tabela 1. Seu potencial padrão de redução é +2,80 V, equação (1) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; WANG et al., 2016).

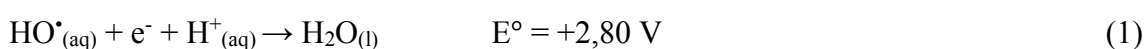


Tabela 1 – Potencial padrão de redução (E^o) de oxidantes comuns.

Oxidante	E ^o (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (HO [•])	2,80
Radical sulfato (SO ₄ ^{•-})	2,60
Oxigênio atômico (O)	2,42
Persulfato (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,10
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014.

A formação do HO[•] ocorre mediante reações que combinam oxidantes, como H₂O₂ e ozônio (O₃) com catalisadores: íons metálicos (Fe²⁺, Fe³⁺) ou semicondutores (TiO₂) na presença de irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; NOGUEIRA et al., 2007).

Os POA podem ser classificados como sistemas homogêneos ou heterogêneos, dependendo do estado em que o catalisador é utilizado, além disso, os HO[•] podem ser

formados na presença ou ausência de irradiação, Tabela 2 (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; POYATOS et al., 2010).

Tabela 2 – Classificação dos Processos de Oxidação Avançada.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	Sem irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

As reações entre os compostos orgânicos que contenham ligações duplas, geralmente, ocorrem pela adição eletrofílica do radical hidroxila à molécula orgânica, resultando na geração de radicais orgânicos, ou ainda pela abstração de um átomo de hidrogênio de uma cadeia alifática, equações (2) e (3) (ZHANG, Ying et al., 2016).



O primeiro mecanismo, ou seja, a adição eletrofílica de HO[•] às ligações duplas é mais rápido do que o mecanismo da abstração de hidrogênio, pois os sítios ativos em compostos que têm a ligação dupla favorecem o ataque pelo radical que é extremamente reativo (ZHANG, Ying et al., 2016).

Uma alternativa aos POA tradicionais baseados na formação do HO[•] que tem chamado atenção dos pesquisadores é a utilização do persulfato (S₂O₈²⁻), que é capaz de gerar o radical sulfato (SO₄^{•-}), este pode ser ativado por: (i) meio básico, (ii) luz UV, (iii) metal de transição, conforme as equações (4) e (5) ou por (iv) ativação térmica. O radical sulfato possui um potencial padrão de redução igual a +2,60 V, maior que aquele apresentado pelo persulfato (+2,10 V), dessa forma, é capaz de degradar contaminantes

em concentrações traços (LIANG et al., 2008; STARLING, 2018; MIRALLES-CUEVAS et al., 2019).



Embora o radical sulfato seja muito reativo, ele apresenta maior seletividade quando comparado ao radical hidroxila, pois reage com os compostos orgânicos pelo mecanismo de transferência de elétrons. Este mecanismo ocorre quando as reações de adição eletrofílica e de abstração de hidrogênio são desfavorecidas. Em contrapartida, o radical hidroxila reage, principalmente por abstração de hidrogênio (GHAUCH; TUQAN; KIBBI, 2015; NOGUEIRA et al., 2007; ZHANG, Yiqing et al., 2016).

Além disso, maior estabilidade é observada para o radical sulfato que tem uma vida útil de 30–40 μs . Em meio neutro ou básico, ele apresenta um potencial de redução (+2,5 – +3,1 V) maior que o observado para o radical hidroxila em meio básico (+1,9 V) (ZHANG, Yiqing et al., 2016; STARLING, 2018; ANIPSITAKIS; DIONYSIOU, 2004).

É importante enfatizar que na presença de íons inorgânicos e matéria orgânica, os quais estão presentes naturalmente em efluentes reais, o desempenho do processo de oxidação pelo radical hidroxila é afetado negativamente. Dessa forma, a seletividade do radical sulfato pode ser uma vantagem na aplicação do processo em matriz real. Neste sentido, é possível que se obtenha resultados equivalentes ou ainda melhores quando o radical sulfato é empregado (ZHANG, Yiqing et al., 2016).

A energia necessária para a clivagem homolítica do persulfato em dois radicais sulfato (140 kJ mol^{-1}), equação (6), é menor do que a quantidade de energia necessária para a clivagem do peróxido de hidrogênio em dois radicais hidroxila (236 kJ mol^{-1}) (WACIAWEK et al., 2017; STARLING, 2018).



3.6. Degradação de NAP por POA

Méndez-Arriaga, Esplugas e Giménez (2008) avaliaram e compararam a degradação de três AINEs, NAP, ibuprofeno e diclofenaco, por fotocatalise heterogênea em água deionizada, bem como a toxicidade dos subprodutos para a bactéria *Vibrio fischeri*. Os autores não encontraram tendências na degradação dessa classe de fármacos, sendo que o NAP (200 mg L^{-1}) apresentou 75% de degradação, no entanto, seus subprodutos apresentaram maior toxicidade para a fotobactéria.

Em outro estudo, Dulova, Kattel e Trapido (2017) avaliaram a degradação do NAP pela combinação dos processos $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{AC}$ (ácido cítrico) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{AC}$. A mineralização incompleta foi alcançada tanto na combinação quanto na aplicação dos processos individuais. Os autores também relataram que além do radical hidroxila, o radical sulfato, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, também contribuiu para a oxidação de NAP, no entanto, maior contribuição foi observada pelos HO^{\bullet} .

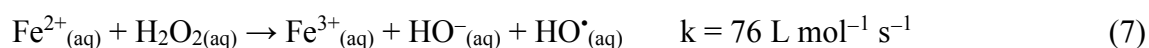
A degradação simultânea dos fármacos NAP, genfibrozila e hidroclorotiazida, em concentrações traços, em água deionizada e água de rio, foi estudada por Paiva (2018) no processo foto-Fenton clássico e modificado, este último processo foi aplicado em diferentes valores de pH. Para o tratamento foto-Fenton modificado do efluente real, foi observada degradação completa dos fármacos, em apenas 15 minutos, utilizando-se o complexo Fe/Ox na proporção de 1:9, pH 6,7 (natural do efluente) na presença de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Por outro lado, o processo foto-Fenton clássico (pH 2,7) utilizando $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , em água deionizada, proporcionou uma remoção de 98% de NAP após 25 min, tanto na degradação simultânea ($2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) quanto isolada ($3,7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) dos fármacos, evidenciando desta forma que a cinética de degradação de NAP pelo processo clássico é mais lenta quando comparada com o processo foto-Fenton modificado utilizando-se um efluente real.

Diante disso, com o desenvolvimento deste trabalho espera-se uma análise comparativa do efeito de ligantes NTA, EDTA EDDS, Cit e Ox na degradação de NAP em água destilada e em efluente ETE e, em meio neutro pelo processo foto-Fenton. A eficiência será avaliada não somente em termos da degradação do composto-alvo, mas também em termos do custo e contribuição para o aumento da carga orgânica.

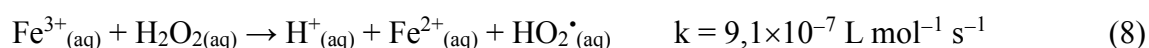
3.7. Processos Fenton e foto-Fenton

A utilização de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos (Fe^{2+}) na forma de um sal foi feita pela primeira vez por Fenton, em 1894, na oxidação do ácido tartárico. No processo Fenton, equação (7), o radical hidroxila é rapidamente formado pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos, em meio ácido (MIKLOS et al., 2018; DE LA OBRA et al., 2017; RUALES-LONFAT et al., 2016; ZHANG; ZHOU, 2019).



Esta reação redox ocorre no escuro e é catalisada pelos íons ferrosos, sua maior eficiência é observada em valores de pH entre 2,5 a 3,0, devido a precipitação de espécies de ferro em valores de pH mais altos (MIKLOS et al., 2018; NOGUEIRA et al., 2007; VORONTSOV, 2019). O processo Fenton é caracterizado pelo alto desempenho e simplicidade operacional, visto que pode ser aplicado em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, os reagentes não são tóxicos, portanto, não causam danos ao ambiente (WANG et al., 2016; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Os íons férricos (Fe^{3+}) gerados pela reação de Fenton podem reagir com o excesso de peróxido de hidrogênio formando mais espécies radiculares e regenerando os íons ferrosos, equação (8), esta reação é conhecida como *Fenton-like* e possui uma cinética mais lenta que a reação de Fenton. Dessa forma, tem-se que a regeneração do catalisador de Fenton e, conseqüentemente, a geração de HO^{\bullet} é baixa. Embora, o radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) seja capaz de degradar contaminantes orgânicos, ele possui um potencial padrão de redução menor e é mais seletivo que os HO^{\bullet} (MIKLOS et al., 2018; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).



Quando os aquo-complexos férricos são irradiados com radiação UV-Vis, equação (9), ocorre uma transferência de carga do ligante para o metal, ou seja, um elétron de um orbital centrado no ligante é promovido para um orbital centrado no

metal, reduzindo íons férricos a íons ferrosos e oxidando o ligante, desencadeando na geração do radical hidroxila (MELO et al., 2009; RUALES-LONFAT et al., 2016).



Este processo é conhecido como foto-Fenton, o qual utiliza a combinação do processo Fenton com irradiação. A regeneração de íons ferrosos, os quais são os catalisadores da reação de Fenton, dá início ao ciclo redox, pois eles estarão disponíveis para reagir novamente com o peróxido de hidrogênio na reação de Fenton, dessa forma, tem-se a produção extra de HO[•] e, conseqüentemente, uma melhora na eficiência do processo quando comparado ao processo Fenton (MELO et al., 2009, NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; SORIANO-MOLINA et al., 2018a).

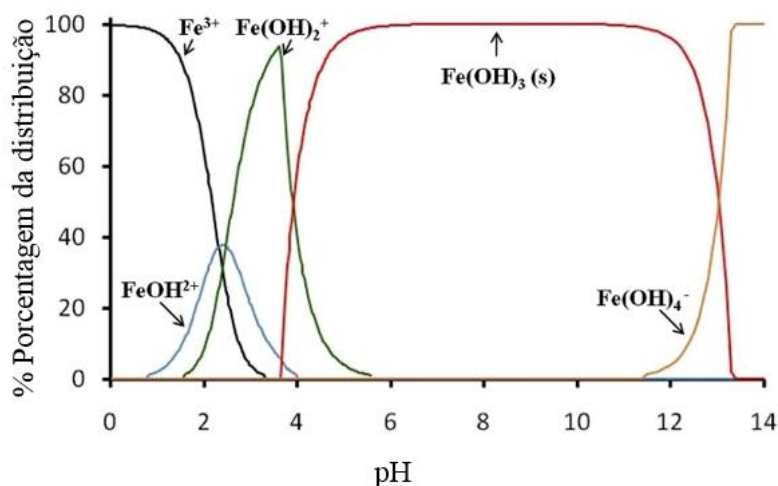
O processo foto-Fenton tem se mostrado eficaz no tratamento de diferentes classes de CIE, a saber: fármacos, corantes, pesticidas, inseticidas, clorofenóis. Além disso, a utilização de irradiação solar contribui para a inativação de microrganismos e diminui os gastos relacionados com o uso da energia elétrica, contribuindo, portanto, com a sustentabilidade ambiental e econômica (CLARIZIA et al., 2017; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

O rendimento quântico é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica e é definido como o número de mol de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mol de fótons absorvidos (NOGUEIRA et al., 2007).

O rendimento quântico da formação de íons ferrosos, observada na equação (9), é relativamente baixo, cerca de 0,14 em 313 nm. Sabe-se que o aumento do pH favorece a formação de espécies hidroxiladas de ferro e que em valores de pH acima de 3,0, ocorre a precipitação do Fe³⁺, Figura 2 (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009).

Conforme pode ser visto na Figura 2, a espécie Fe(OH)²⁺ tem maior atividade catalítica na faixa ótima de pH do processo foto-Fenton, podendo estender sua banda de absorção até 400 nm (NOGUEIRA et al., 2007; KLAMERTH et al., 2011).

Figura 2 – Diagrama de especiação das espécies hidroxiladas de ferro.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

Vários parâmetros operacionais podem afetar a eficácia do processo foto-Fenton, tais como: temperatura, pH, concentrações de ferro, peróxido de hidrogênio e do contaminante orgânico (SORIANO-MOLINA et al., 2018b; LUMBAQUE et al., 2019).

Portanto, eles devem ser estudados e otimizados para cada composto a fim de se obter as melhores condições experimentais para aplicação viável do processo, haja visto que cada composto possui características e comportamentos distintos.

3.8. Efeito dos parâmetros operacionais no processo foto-Fenton

3.8.1. Concentração de H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é o responsável pela geração dos HO^\bullet no processo foto-Fenton, portanto, sua concentração desempenha um papel fundamental no processo. Melhores resultados de degradação podem ser observados com a utilização de doses elevadas de H_2O_2 , haja visto que mais HO^\bullet serão gerados (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Contudo, quando concentrações elevadas deste oxidante são utilizadas, ele pode atuar como sequestrador de HO^\bullet , gerando espécies menos oxidantes, como o radical hidroperoxila, equação (10). Este, por sua vez, pode reagir com o HO^\bullet , equação (11) e, conseqüentemente, diminuir a eficácia do processo, devido à competição com o composto-alvo pelos HO^\bullet (MELO et al., 2009; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; WANG et al., 2016).



Simultaneamente ao processo foto-Fenton, diversas outras reações podem ocorrer, como a decomposição natural do H_2O_2 , formando água e oxigênio, conforme equação (12) e sua fotólise ($\lambda < 310 \text{ nm}$), conforme equação (13), que gera dois HO^* , mesmo que em menor extensão, em virtude da baixa absorvibilidade deste oxidante ($\varepsilon = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) (NOGUEIRA et al., 2007; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; MIKLOS et al., 2018).



Em decorrência das reações paralelas que ocorrem no sistema e a demanda pela adição de mais agente oxidante, é necessário realizar estudos da dosagem, bem como a forma de dosagem de peróxido de hidrogênio visando o emprego da sua concentração ideal e que permita atingir a máxima degradação do contaminante orgânico e minimização de reações paralelas ineficientes (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

3.8.2. Temperatura do sistema

O aumento da temperatura tem um efeito significativo na eficiência do tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que temperaturas mais elevadas fornecem mais energia para o meio reacional, conseqüentemente, a energia de ativação da reação é superada e contribui para aumentar a cinética da reação, além de mais radicais hidroxila. No entanto, o aumento da temperatura ($> 40 \text{ }^\circ\text{C}$) pode apresentar resultados adversos dependendo do composto-alvo e efluente, pois favorece a decomposição do H_2O_2 , equação (12), diminuindo a quantidade disponível para a reação (WANG et al., 2016).

3.8.3. Concentração do contaminante orgânico

A concentração do composto-alvo é um dos principais fatores que influenciam o processo foto-Fenton. Elevadas concentrações do contaminante orgânico, da ordem de mg L^{-1} , afetam negativamente a eficiência de remoção do mesmo, pois as interações intermoleculares são maiores. Desta forma, é necessário aumentar a dosagem dos reagentes de Fenton para resultar em maior geração de HO^\bullet , ou ainda aumentar o tempo de irradiação; o que torna o processo moroso e oneroso. Em contrapartida, o processo de degradação é mais eficaz quando concentrações mais baixas dos contaminantes são utilizadas, o que ocorrerá se a cinética de reação for de primeira ordem (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

3.8.4. Concentração de ferro

A determinação da concentração ideal de ferro no processo foto-Fenton está relacionada diretamente com a eficiência do processo na geração dos HO^\bullet , pois os íons ferrosos atuam como catalisadores da decomposição do H_2O_2 na reação de Fenton, equação (7), na qual se observa a geração dos radicais responsáveis por degradar a matéria orgânica (WANG et al., 2016).

Geralmente, observa-se que a remoção do composto-alvo aumenta com o aumento da concentração de Fe^{2+} , porém, existe uma concentração máxima em que esse sinergismo é observado. Um excesso de sais ferrosos aumenta a quantidade de sólidos dissolvidos em solução e influencia na penetração de luz na solução irradiada, além disso, os íons ferrosos passam a competir com o composto-alvo pelos HO^\bullet , devido à alta reatividade e baixa seletividade deste radical, equação (14) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; WANG et al., 2016; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).



Como o objetivo dos tratamentos visa à eliminação dos contaminantes em efluentes reais, este por sua vez, deve atender às especificações legais para seu correto descarte ou reuso. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

estabelece que o valor máximo permitido de ferro dissolvido para que o efluente possa ser corretamente descartado é de 15 mg L^{-1} (CONAMA, 2011).

3.8.5. Influência do potencial hidrogeniônico (pH)

A estreita faixa de pH (2,5–3,0) que garante a eficiência dos processos ainda é um fator limitante, haja visto que para que as espécies hidroxiladas de ferro estejam presentes no meio reacional é necessário um controle rigoroso do pH. É nesse pequeno intervalo de pH que estas espécies apresentam maiores atividades catalíticas, em virtude da maior absorção de radiação (CLARIZIA et al., 2017; MELO et al., 2009; ZHANG; ZHOU, 2019).

O controle do pH do meio assegura que não haja precipitação de oxihidróxidos de ferro inativos, nem reações paralelas, como o sequestro de HO^\bullet que ocorrem quando se tem elevadas concentrações de íons hidrônio (H^+), equação (15) (CLARIZIA et al., 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA et al., 2007).



Contudo, o uso de reagentes acidificantes e neutralizantes, antes e após o tratamento para o correto descarte de efluentes são atitudes que trazem desvantagens relacionadas com gastos de reagentes e com o meio ambiente, devido ao aumento de salinidade da solução e formação de lodo (ZHANG; ZHOU, 2019).

Outra desvantagem observada no emprego destes processos, além do alto custo operacional (comparado com outros tratamentos), faixa ótima de pH limitada, geração de grande volume de lodo é a dificuldade na recuperação do catalisador homogêneo, haja visto que para aplicação industrial, elevadas concentrações do catalisador são necessárias (WANG et al., 2016).

Além disso, quando a aplicação do processo é realizada em solos ou em água subterrânea, a acidificação do meio reacional pode levar à liberação de gases no ambiente, tais como: sulfetos e cianetos, ou ainda, pode ocorrer à mobilização de metais tóxicos (ZHANG; ZHOU, 2019).

Vale ressaltar que além dos parâmetros citados, a composição do efluente a ser tratado também pode afetar a eficiência do processo foto-Fenton. A presença de íons

inorgânicos, como: carbonatos, bicarbonatos, cloretos, brometo, fluoreto, fosfato e sulfato ou a formação deles durante a degradação podem refletir diretamente na cinética da reação, isso irá depender do tipo de íon e da sua concentração (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015, ZHANG, Ying et al., 2016).

Os seguintes efeitos combinados ou não devem ser considerados: (i) complexação de Fe^{2+} ou Fe^{3+} por esses íons, diminuindo a reatividade das espécies de ferro com H_2O_2 ; (ii) precipitação desses íons de ferro na forma de fosfatos, diminuindo o teor de ferro dissolvido; (iii) eliminação de radicais hidroxila e formação de íons radicais inorgânicos menos reativos (Cl^- , Cl_2^- e SO_4^-) e (iv) reações de oxidação envolvendo esses radicais (MARSON et al., 2017).

Neste sentido, o processo foto-Fenton modificado que utiliza complexos orgânicos de ferro tem merecido destaque, pois permite aplicabilidade em meio neutro ou quase neutro, haja visto que os complexos mantêm as espécies de ferro solúveis até valores próximos da neutralidade, isso elimina os custos adicionais de acidificação e posterior neutralização (CLARIZIA et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2007; RUALES-LONFAT et al., 2016; SOARES et al., 2015).

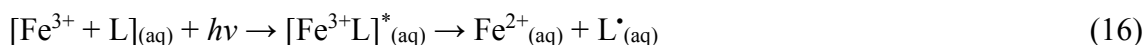
3.9. Processo foto-Fenton modificado

A adição de ligantes orgânicos (L) capazes de complexarem com o ferro mantêm as espécies de ferro solúveis numa ampla faixa de pH, permitindo aplicação do processo foto-Fenton em meio próximo à neutralidade, este processo também é conhecido como foto-Fenton modificado. Além de solucionarem a limitação com relação ao pH, pois formam complexos estáveis com Fe^{3+} , os complexos orgânicos de ferro absorvem a luz UV-Vis mais eficientemente que os aquo-complexos de ferro (CLARIZIA et al., 2017; KLAMERTH et al., 2013).

Uma das propriedades que corroboram com a utilização destes complexos é justamente a capacidade que o ferro tem em sofrer reduções fotoquímicas. Isso melhora a eficiência do processo foto-Fenton, uma vez que as fotólises dos complexos levam à formação de Fe^{2+} , equação (16) (CLARIZIA et al., 2017).

A alta eficiência do processo, quando não garante a mineralização completa, tem como consequência, a diminuição da carga orgânica no meio reacional, portanto, os compostos formados podem ser passíveis ao tratamento biológico, que por sua vez pode

ser aplicado como um pós-tratamento (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).



Apesar de muitos pesquisadores entenderem que a adição de ligantes orgânicos contribui para aumentar a carga orgânica do meio reacional, geralmente, observa-se que eles são mineralizados ao final do processo (CLARIZIA et al., 2017; NOGUEIRA et al., 2007).

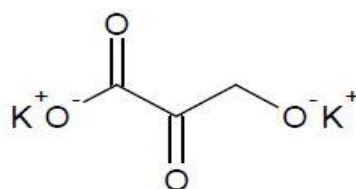
Para utilização destes complexos, é necessário fazer uma avaliação prévia das propriedades de biodegradabilidade, absorção da radiação UV-Vis, rendimento quântico, fotólise e ecotoxicidade de cada um dos ligantes que se pretende empregar no processo foto-Fenton modificado (CLARIZIA et al., 2017).

3.10. Ligantes orgânicos

3.10.1. Oxalato de potássio (Ox)

O oxalato de potássio (Ox), Figura 3, é o ligante mais comum utilizado atualmente para formar complexos fotossensíveis com íons férricos visando à degradação de contaminantes orgânicos, em virtude da elevada fotosensibilidade do complexo ferrioxalato e, elevado rendimento quântico da geração de íons ferrosos (RODRÍGUEZ et al., 2009).

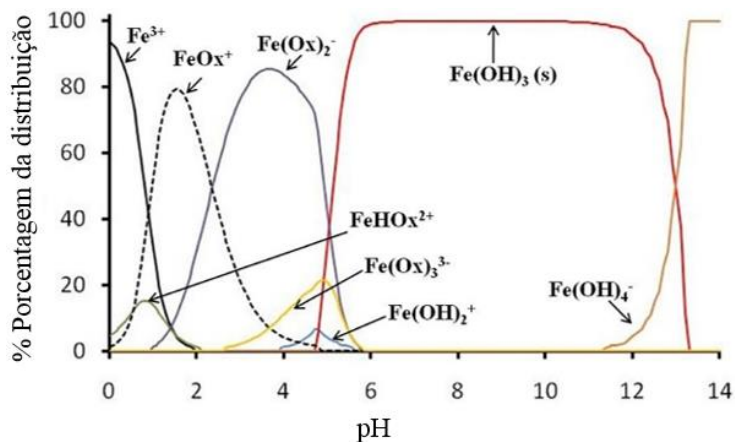
Figura 3 – Estrutura molecular do ligante Ox.



Fonte: A autora.

A utilização de Ox em sistemas foto-Fenton modificado disponibiliza íons férricos até pH próximo à 5,0, devido à formação de complexos solúveis, como mostra a Figura 4 (CLARIZIA et al., 2017).

Figura 4 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-oxalato em função do pH.

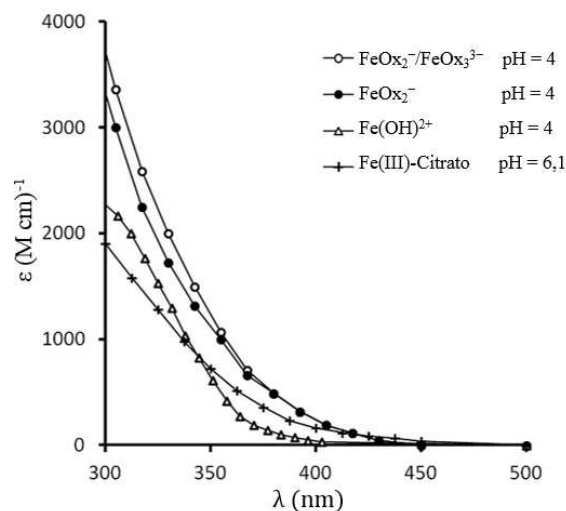


Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

A fotólise do complexo tem um rendimento quântico da geração de íons ferrosos igual a 1,24 a 300 nm e pH 2,0. Com relação à toxicidade e recalcitrância do Ox, pode-se dizer que em virtude da sua baixa massa molar os riscos são baixos, pois ele é susceptível à biodegradação, logo apresenta baixa ou nenhuma toxicidade para a biota aquática (ZHANG; ZHOU, 2019; CLARIZIA et al., 2017).

Em sistemas foto-Fenton que utilizam o complexo ferrioxalato, a taxa de geração de HO^\bullet é cerca de 3 a 4 ordens de magnitude maior que a do sistema clássico de Fenton (ZHANG; ZHOU, 2019). O complexo Fe(III)-oxalato absorve a luz mais intensamente que o Fe(OH)^{2+} , com uma extensão de absorção na faixa visível (até $\lambda = 440$ nm), Figura 5 (CLARIZIA et al., 2017).

Figura 5 – Coeficientes de absorção molar de espécies quelatadas: (○) $\text{FeOx}_2^-/\text{FeOx}_3^{3-}$ para $\text{Fe(III):oxalato} = 1:12$ a $\text{pH} = 4$; (●) FeOx_2^- para $\text{Fe(III):oxalato} = 1:3$ a $\text{pH} = 4$; (Δ) Fe(OH)^{2+} a $\text{pH} = 4$; (+) Citrato de Fe(III) para $\text{Fe(III):citrato} = 1:1$ a $\text{pH} = 6,1$.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

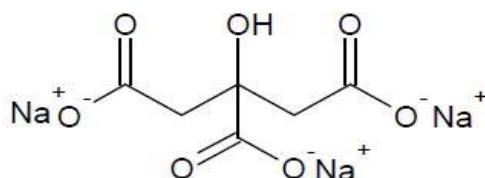
Geralmente, a proporção molar de 1:3 do complexo Fe(III)-oxalato é a mais estável. Nesta proporção, o complexo ferrioxalato ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) tem três íons bidentados de oxalato, nos quais o ferro apresenta-se ligado ao centro (ZHANG; ZHOU, 2019; SOARES et al., 2015). Abaixo desta proporção, o rendimento da regeneração de íons ferrosos pode ser reduzido, já que a concentração de oxalato é insuficiente. Proporções maiores de oxalato levam ao incremento de carbono orgânico que pode competir com o composto-alvo pelos HO^\bullet , reduzindo a eficiência de degradação do processo (SOARES et al., 2015).

Nogueira e colaboradores (2017) utilizaram os complexos ferrioxalato, ferricitrato e ferrimalato no processo foto-Fenton solar em condições próximas da neutralidade e também em valores de $\text{pH} \leq 4,0$, visando a degradação do antibiótico levofloxacino. Eles avaliaram as proporções molares de 1:3, 1:6 e 1:9 entre ferro e oxalato e $[\text{Fe}^{3+}] \leq 2,0 \text{ mg L}^{-1}$. A razão molar 1:3 entre ferro e oxalato e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} proporcionou completa remoção do composto-alvo após 60 min de reação em valores de $\text{pH} 5,0$ e $6,0$, sendo estes resultados melhores quando comparados aos obtidos pelo processo foto-Fenton solar convencional. Os autores ainda mencionaram que este resultado está relacionado à maior fotoatividade do complexo ferrioxalato quando comparado aos demais complexos estudados.

3.10.2. Citrato de sódio (Cit)

O citrato de sódio (Cit), Figura 6, tem sido utilizado como um ligante orgânico de ferro no processo foto-Fenton.

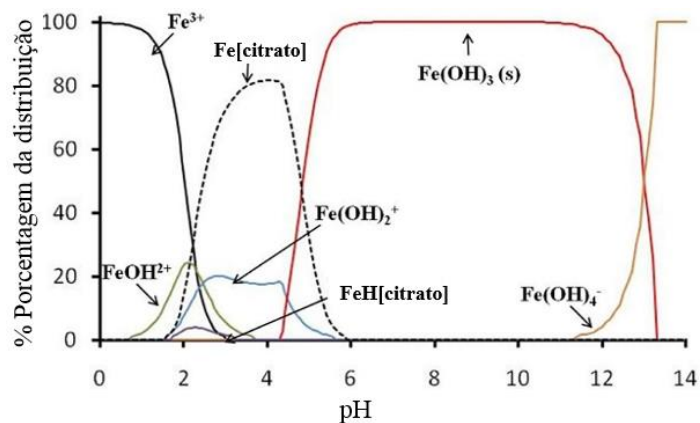
Figura 6 – Estrutura molecular do ligante Cit.



Fonte: A autora.

Apesar da fotólise do complexo Fe(III)-citrato apresentar um rendimento quântico da formação de Fe^{2+} inferior aquele apresentado pelo complexo ferrioxalato, ele pode ser empregado em valores de pH mais elevados e a disponibilização de ferro ocorre até valores de pH quase neutro, Figura 7 (RUALES-LONFAT et al., 2016; CLARIZIA et al., 2017).

Figura 7 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-citrato em função do pH.



Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

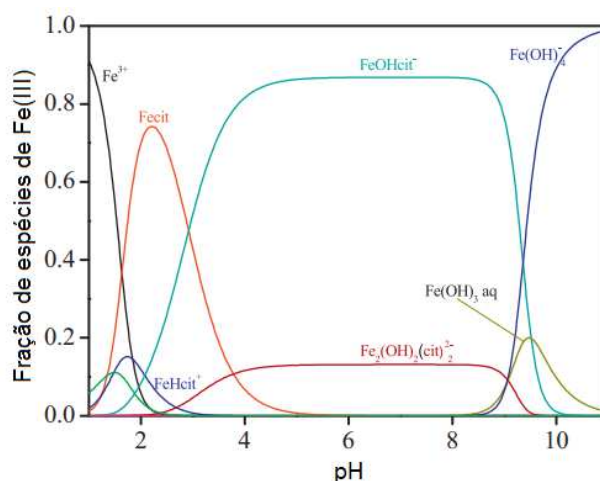
A fotólise do complexo Fe/Cit tem um rendimento quântico da formação de íons ferrosos igual a 0,21 em 436 nm e pH 6,0 (FAUST; ZEPP, 1993). Este complexo pode estender sua banda de absorção até 440 nm, Figura 5. Além disso, a utilização de altas concentrações de citrato ocasiona num aumento da taxa de degradação em função da maior geração do complexo (CLARIZIA et al., 2017).

De fato, o complexo formado entre ferro e citrato tem uma estabilidade baixa, por isso, são necessárias maiores quantidades deste ligante para que todo o ferro presente em solução possa ser complexado. Mas, isso não significa que uma proporção exagerada deve ser empregada, pois o citrato reage rapidamente com os HO^\bullet (ZHANG; ZHOU et al., 2019).

A literatura apresenta discrepâncias em relação às espécies de Fe/Cit dominantes em solução em diferentes valores de pH. Na Figura 7, pode-se observar, por exemplo, que o complexo formado entre Fe/Cit está disponível entre valores de pH de 2 a 6, acima de pH 4,0, tem-se a precipitação do ferro.

Por outro lado, na Figura 8, observa-se que o complexo Fe/Cit está disponível até um valor de pH 4,0, no entanto, os íons férricos começaram a precipitar em valores de pH acima de 8,0 (CHEN et al., 2011).

Figura 8 – Fração de espécies de Fe(III) baseada nas constantes de estabilidade das espécies Fe(III)-Cit e Fe(III)-hidroxo em função do pH.



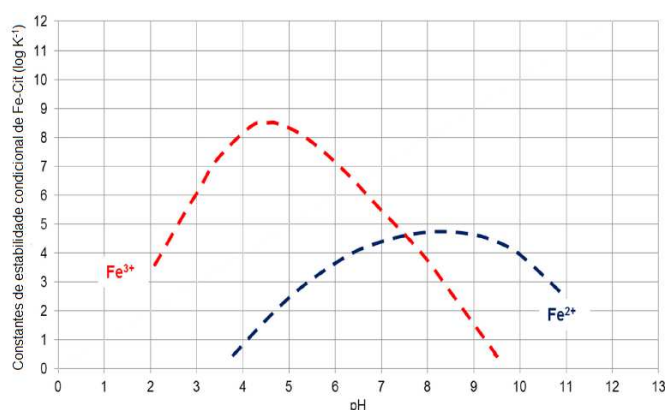
Fonte: Adaptado de CHEN et al., 2011.

Chen e colaboradores (2011) relataram que apesar da termodinâmica prever a precipitação de íons férricos hidratados acima de pH 7,0, eles observaram que a precipitação era lenta e que havia a presença de espécies homogêneas do complexo Fe/Cit na faixa de pH analisada. Neste contexto, observa-se que o Fe/Cit é a espécie predominante até pH 4,0. Acima deste valor, tem-se a formação de FeOHcit^- e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{cit})_2^{2-}$, sendo as duas primeiras responsáveis por induzir a formação fotoquímica dos radicais hidroxila.

Ruales-Lonfat e colaboradores (2016) determinaram a geração de HO[•] em sistemas foto-Fenton modificado empregando o complexo Fe-citrato para a inativação da bactéria *Escherichia coli* em água de rio, em três diferentes valores de pH (6,5; 7,5 e 8,5). Eles demonstraram que o pH tem uma forte influência na geração do radical hidroxila e que em pH 8,5 houve maior geração do radical, em virtude da maior estabilidade do complexo neste valor de pH. Chen e colaboradores (2011) também evidenciaram que as espécies de Fe³⁺, as quais são formadas em função do pH e sua proporção com o ligante têm influência direta na formação do radical hidroxila.

Algumas das possíveis justificativas para maior estabilidade do complexo em meio básico, foi atribuída à presença de complexos de valências mistas e à troca iônica de íons férricos por íons ferrosos, dessa forma, há predominância do complexo Fe(II)-citrato em soluções quase neutras e básicas, conforme as constantes de estabilidade condicionais para o complexo, Figura 9 (RUALES-LONFAT et al., 2016).

Figura 9 – Constantes de estabilidade condicional de Fe-Cit.

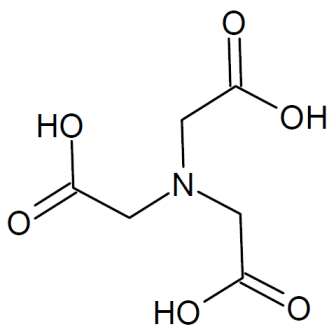


Fonte: Adaptado de RUALES-LONFAT et al., 2016.

3.10.3. Ácido Nitrilotriacético (NTA)

O ácido nitrilotriacético (NTA), Figura 10, pertence à família dos ácidos aminopolicarboxílicos, a qual é caracterizada por apresentar compostos distintos de grupos carboxilatos que se unem através de átomos de carbono a um ou mais átomos de nitrogênio. Os compostos dessa família se destacam por serem capazes de formarem complexos aquosos estáveis e solúveis com íons metálicos di ou trivalentes (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2015).

Figura 10 – Estrutura molecular do ligante NTA.



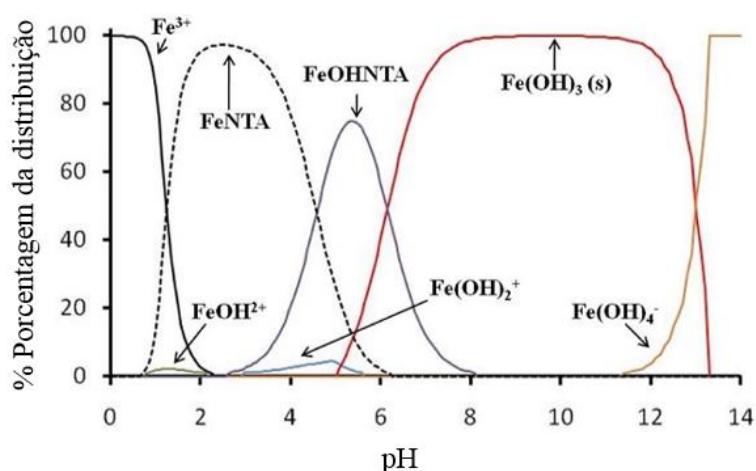
Fonte: A autora.

O ligante NTA livre é facilmente biodegradável por microrganismos presentes em águas superficiais e apresenta baixa toxicidade quando comparado a outros agentes quelantes fortes. Sua toxicidade e biodegradabilidade estão relacionadas com a especiação do metal ao qual estão ligados (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2015).

Conforme Clarizia e colaboradores (2017), a toxicidade do NTA só é observada quando sua concentração é igual ou maior que a concentração de íons metálicos bivalentes presentes no sistema. Como nenhum efeito de eutrofização foi relacionado diretamente com este ligante e sabendo que sua concentração em ambientes reais é extremamente baixa, bem como a mobilização de metais pesados em sedimentos, as chances que riscos ambientais como a toxicidade aguda e crônica estejam relacionados com o NTA são mínimas.

O complexo Fe/NTA tem um rendimento quântico da formação de íons ferrosos, na presença de 4-clorofenol, pH 6,0 e 313 nm igual a 0,16 (ABIDA et al., 2006). Este valor é reflexo da baixa reatividade do ligante com os radicais hidroxila, isso torna o complexo estável. Assim como o citrato, a disponibilização de ferro, pelo ligante NTA, ocorre até valores pH quase neutro, Figura 11 (CLARIZIA et al., 2017).

Figura 11 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-NTA em função do pH.

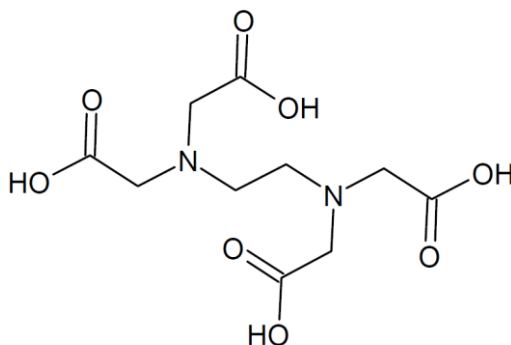


Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

3.10.4. Ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA)

O ácido etilenodiaminotetra-acético (EDTA), Figura 12, assim como o NTA, também faz parte da família dos ácidos aminopolicarboxílicos, ele é um quelante hexadentado muito utilizado em diversas aplicações industriais e na remediação de solos em virtude da sua capacidade de inativação de íons metálicos na proporção de 1:1. De fato, os riscos associados à mobilização de metais pesados em sedimentos e sua persistência de até 15 anos no meio ambiente gera preocupação (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014; FIORI et al., 2010; ZHANG; ZHOU, 2019).

Figura 12 – Estrutura molecular do ligante EDTA.



Fonte: A autora.

Diferentemente do NTA, o EDTA é recalcitrante, possui baixa biodegradabilidade e é tóxico. A toxicidade do EDTA depende do íon metálico ao qual

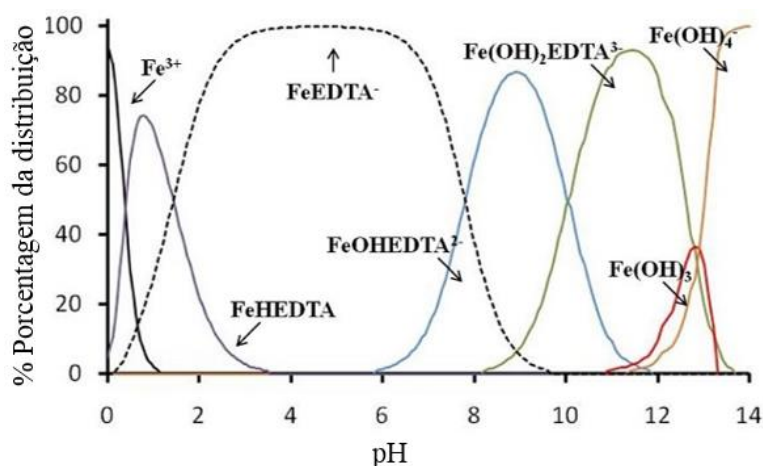
ele se liga, pois estudos demonstraram que este quelante não é tóxico para micronutrientes e mamíferos em concentrações traços. No entanto, existe relação direta e indireta deste ligante com a eutrofização da água (DE LUCA; DANTAS; ESPLUGAS, 2014).

Fiori e colaboradores (2011) ressaltam que apesar do EDTA não ser atraente do ponto de vista ambiental, a utilização de agentes quelantes mais biodegradáveis na remediação de solos pode conduzir a resultados insatisfatórios, visto que seu período de ação será mais curto.

A literatura também mostra que os subprodutos oriundos da fotodegradação de complexos Fe(III)-EDTA apresentaram alta biodegradabilidade (CLARIZIA et al., 2017). Portanto, eles serão degradados no tratamento secundário utilizado nas ETE ou ainda pode-se aplicar a integração do processo foto-Fenton modificado com um tratamento biológico, garantindo assim sua remoção (KLAMERTH et al., 2013).

O rendimento quântico da fotólise desse complexo é 0,01 em 365 nm e pH 9,0, ele é dependente do pH, oxigênio dissolvido na solução e comprimento de onda da radiação (KOCOT; KAROCKI; STASICKA, 2006). Quando complexos entre íons férricos e o EDTA são utilizados, o valor de pH do processo foto-Fenton pode ser ampliado para valores básicos sem que haja precipitação de íons férricos, Figura 13 (CLARIZIA et al., 2017). Isso é possível devido à maior estabilidade apresentada pelo complexo Fe/EDTA, quando comparada à estabilidade do ferro com NTA e EDDS (ZHANG; ZHOU, 2019).

Figura 13 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-EDTA em função do pH.

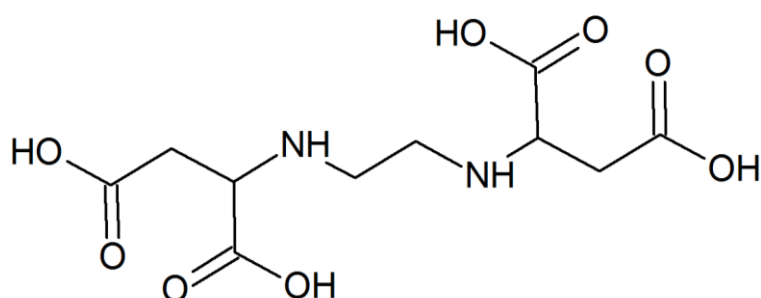


Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

3.10.5. Ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS)

O ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS), Figura 14, é um isômero estrutural do EDTA e assim como o NTA, tem atraído a atenção de pesquisadores para a substituição do EDTA em POA, pois são mais biodegradáveis (HUANG et al., 2012; FIORI et al., 2010; MIRALLES-CUEVAS et al., 2019). Ele possui dois centros quirais em sua estrutura e existe na forma de três estereoisômeros: [S, S], [R, S] e [R, R] - EDDS (ZHANG, Ying et al., 2016).

Figura 14 – Estrutura molecular do ligante EDDS.



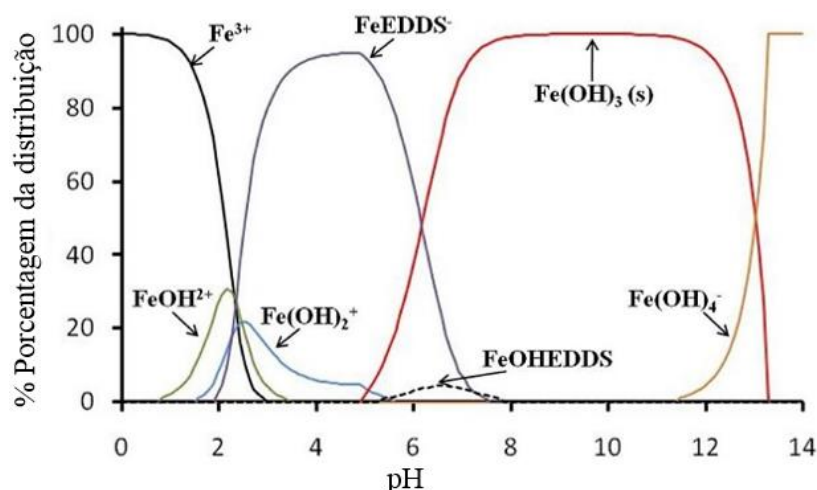
Fonte: A autora.

O complexo Fe/EDDS se destaca entre os demais, pois permite altas taxas de remoções de compostos orgânicos em curtos períodos de irradiação (SORIANO-MOLINA et al., 2019).

A fotólise do complexo Fe/EDDS apresenta um rendimento quântico moderado da formação de íons ferrosos, 0,11 a pH 6,0 entre 290 e 400 nm (WU et al., 2014). Ele depende do pH, oxigênio dissolvido e das concentrações do complexo, bem como de íons férricos. O complexo entre estes íons e o EDDS disponibiliza Fe^{3+} em valores de pH próximos da neutralidade, Figura 15 (CLARIZIA et al., 2017).

O rendimento quântico da geração de radicais hidroxila em pH 6,0 e 365 nm é de 0,02 (CLARIZIA et al., 2017; HUANG et al., 2012). A constante de velocidade da reação entre o EDDS e os radicais hidroxila, em pH 8,0 é rápida, cerca de $2,48 \pm 0,43 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, portanto, o ligante orgânico é rapidamente decomposto por esses radicais (ZHANG; ZHOU, 2019; ZHANG, Ying et al., 2016).

Figura 15 – Diagrama de especiação do complexo Fe(III)-EDDS em função do pH.

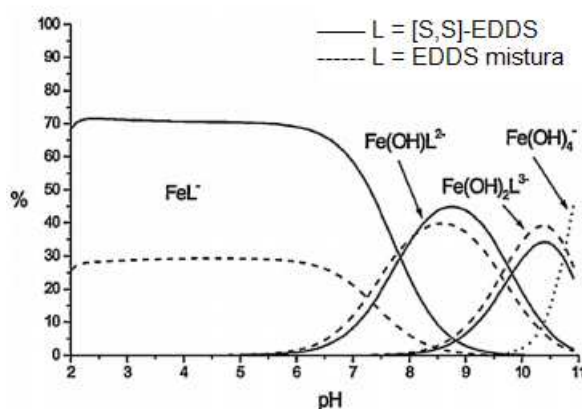


Fonte: Adaptado de CLARIZIA et al., 2017.

Em meio básico, o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) é dominante (MIRALLES-CUEVAS et al., 2015; HUANG et al., 2012). O EDDS pode estender sua banda de absorção até 340 nm em uma razão molar de 1:1 com o ferro, nesta proporção também se observa a formação de um complexo estável com ferro em meio neutro e também meio ácido (SOARES et al., 2015; ZHANG, Ying et al., 2016; LUMBAQUE et al., 2019).

Em um trabalho recente, Zhang e Zhou (2019) relataram que a faixa de pH entre 3 e 9 é ideal para a formação do complexo Fe/EDDS. A Figura 16 mostra a distribuição destes complexos na faixa de pH compreendida entre 2–11.

Figura 16 – Distribuição de espécies de Fe-EDDS em pH 2–11 (Nota: EDDS mistura denota a mistura de 25% [S, S]-EDDS, 50% [R, S]-EDDS, e 25% [R, R]-EDDS).



Fonte: Adaptado de ZHANG; ZHOU, 2019.

Pela análise da Figura 16, observa-se a formação de quatro espécies na faixa de pH estudada, são elas: FeL^- , Fe(OH)L^{-2} , Fe(OH)L^{-3} e Fe(OH)_4^- , abaixo de pH 7,8, a espécie dominante é FeL^- e conforme se aumentou o pH foram constatando-se a formação das demais espécies.

A Tabela 3 mostra um resumo das características dos ligantes, como o rendimento quântico da formação de íons ferrosos, bem como o valor de pH e o comprimento de onda em que o mesmo ocorre e suas respectivas estruturas.

Tabela 3 – Resumo comparativo entre as características dos ligantes orgânicos avaliados.

Estrutura do ligante	Rendimento quântico	Valor de pH	Comprimento de onda (nm)	Referência
 Ox	1,24	2	300	ZHANG; ZHOU, 2019; CLARIZIA et al., 2017
 Cit	0,21	6	436	FAUST; ZEPP, 1993
 NTA	0,16	6	313	ABIDA et al., 2006
 EDTA	0,01	9	365	KOCOT; KAROCKI; STASICKA, 2006
 EDDS	0,11	6	290 a 400	WU et al., 2014

Fonte: A autora.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

- 1- Padrão de naproxeno de sódio ($C_{14}H_{13}NaO_3$) com pureza superior a 99% (m/m) (Sigma-Aldrich).
- 2- Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) - preparou-se soluções de hidróxido de sódio em diferentes concentrações (0,01; 0,1; 1,0 e 3,0 mol L⁻¹), para ajuste de pH.
- 3- Ácido clorídrico (HCl) - 37% m/v (Panreac) - preparou-se soluções de ácido clorídrico, com concentrações iguais a 0,01; 0,1; 1,0 e 3,0 mol L⁻¹, para ajuste de pH.
- 4- Nitrato férrico nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (Synth) - preparou-se uma solução estoque 0,025 mol L⁻¹.
- 5- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA-ACS (Dinâmica) - preparou-se uma solução estoque na proporção de 1:17 (v/v) (H_2SO_4 / H_2O) utilizada na análise de peróxido de hidrogênio residual.
- 6- Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($C_4K_2O_9Ti \cdot 2H_2O$) \geq 90% (Sigma-Aldrich) - preparou-se uma solução estoque 50 g L⁻¹, utilizada na análise de peróxido de hidrogênio residual.
- 7- Peróxido de hidrogênio PA (H_2O_2) (Synth) - 30% (m/v) - essa solução comercial foi padronizada com permanganato de potássio antes do preparo das soluções estoques com diferentes concentrações para serem utilizadas nos experimentos de degradação.
- 8- Persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) PA-ACS (Dinâmica) - preparou-se soluções estoques de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹.
- 9- Iodeto de potássio (KI) PA-ACS (Vetec) - preparou-se uma solução estoque 0,05 mol L⁻¹.
- 10- Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) PA-ACS (Dinâmica) - preparou-se uma solução estoque 0,05 mol L⁻¹.
- 11- Oxalato de potássio monohidratado ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) PA-ACS (Synth) - preparou-se uma solução estoque 0,025 mol L⁻¹.
- 12- Citrato de sódio dihidratado ($NaC_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$) (Synth) - preparou-se uma solução estoque 0,025 mol L⁻¹.
- 13- NTA ($C_6H_6NNa_3O_6$) (Sigma) - preparou-se uma solução estoque 0,025 mol L⁻¹.

- 14- EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) (Synth) - preparou-se uma solução estoque 0,025 mol L⁻¹.
- 15- EDDS ($C_{10}H_{13}N_2NO_3O_8$) (Aldrich) - preparou-se uma solução estoque 0,05 mol L⁻¹.
- 16- Sulfito de sódio (Na_2SO_3) anidro PA (Synth) - preparou-se soluções estoques de diferentes concentrações (101; 25,2; 12,0; 2,5; 0,3 e 0,6 g L⁻¹).
- 17- Metanol grau CLAE-UV (Panreac) - utilizou-se este reagente como fase móvel para as análises em cromatografia líquida de alta eficiência.
- 18- Ácido acético (CH_3COOH) (Panreac) - utilizado para a acidificação da água deionizada, solvente utilizado como fase móvel nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

4.2. Equipamentos e Materiais

- 1- Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU) $\pm 0,0001$ g;
- 2- Desionizador (MilliQ Plus);
- 3- Espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU UV-1800);
- 4- pHmetro (mPA-210);
- 5- Agitador magnético (Fisatom);
- 6- Cubetas de quartzo;
- 7- Membranas de filtração 0,45 μ m de Nylon para seringa (Unicho®);
- 8- Seringa;
- 9- Radiômetro (Solar Light®, PMA 2100) equipado com um sensor de radiação UV-A (320–400 nm);
- 10- Reatores tipo tanque de 500 mL (frasco âmbar), com profundidade de 4,9 cm, diâmetro de 15,5 cm e uma superfície irradiada de 188,6 cm²;
- 11- Cromatógrafo líquido (SHIMADZU, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa – Phenomenex (5 μ m, 250 \times 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos – DAD (SPD-M20A).

4.3. Análises Químicas

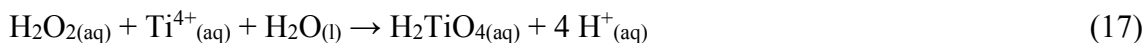
4.3.1. Monitoramento da [NAP] por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A concentração do fármaco NAP foi monitorada usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência LC-6AD (SHIMADZU), equipado com um detector UV-Vis, com arranjo de diodos, disponível no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU. A fase estacionária é composta por uma coluna C-18 Phenomenex de fase reversa e como fase móvel, metanol grau CLAE e solução aquosa de ácido acético 0,01% foram utilizados em uma proporção de 75%:25% (v/v) para a solução do fármaco em água destilada e 65%:35% (v/v) para o efluente ETE. Em cada injeção, 50 µL da amostra foram eluídos pela coluna a uma vazão de 1 mL min⁻¹.

A curva analítica de calibração do fármaco foi feita injetando-se no cromatógrafo (em triplicata), soluções de NAP em diferentes concentrações (entre 0,00625 a 1,5 µmol L⁻¹), preparadas a partir de uma solução estoque do fármaco de concentração 60 µmol L⁻¹, em balões volumétricos de 10,00 mL para cada concentração.

4.3.2. Determinação do consumo de H₂O₂ por espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio residual foi realizada por análise espectrofotométrica com oxalato de óxido de titânio e potássio. Em meio ácido, o H₂O₂ reage com o oxalato de óxido de titânio e potássio e forma o ácido pertitânico (H₂TiO₄), conforme mostra a equação (17):



O ácido pertitânico tem coloração amarela e absorbância máxima em 400 nm. Este método foi empregado, pois permite aplicação em efluentes aquosos e esgoto bruto na faixa de concentração compreendida entre 0,1 e 50 mg L⁻¹ (USP TECHNOLOGIES, 2015).

Para determinação do peróxido de hidrogênio, adicionou-se 500,0 µL de ácido sulfúrico (1:17) (v/v), 400,0 µL de oxalato de titânio e potássio e 4100 µL da amostra contendo o oxidante em um tubo.

4.3.3. Determinação do consumo de K₂S₂O₈ por espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis

O íon persulfato pode ser quantificado por método espectrofotométrico, utilizando-se uma solução de iodeto de potássio (KI), equação (18). Na presença de excesso de iodeto, a reação é acelerada e produz uma cor amarela, equação (19), após 15 min, a reação cessa, então a realização da leitura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis pode ser realizada em 352 nm (LIANG et al., 2008; STARLING, 2018).



A oxidação do iodeto de potássio pelo ar pode ser evitada adicionando-se bicarbonato de sódio (NaHCO₃) à solução. Para determinação do persulfato de potássio, adicionou-se 3000 µL da solução de KI contendo NaHCO₃ e 2000 µL da amostra contendo K₂S₂O₈.

4.4. Matriz real (efluente ETE)

As amostras do efluente ETE foram fornecidas pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) e coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Uberabinha), da cidade de Uberlândia – MG, no dia 17 de Setembro de 2019. O efluente coletado já havia sido tratado pelos processos convencionais empregados pela estação, como o tratamento primário, para remover SS e, na sequência o tratamento secundário, o qual é realizado em reatores anaeróbicos com a finalidade de remover a matéria orgânica susceptível à biodegradação do lodo ativado com microorganismos.

A caracterização dos parâmetros físico-químicos do efluente foi realizada nos dias subsequentes à sua coleta, os dados são apresentados no subitem 5.6.1.

Posteriormente, o efluente foi armazenado em frascos âmbar e recipientes de plástico (bombonas), com capacidades de 4 L e 60 L, respectivamente. As amostras foram mantidas sob refrigeração até a realização dos POA.

4.5. Procedimento experimental

4.5.1. Experimentos de fotodegradação com radiação artificial e solar

Os experimentos foto-Fenton modificado foram realizados em escala laboratorial, em reatores fotoquímicos (frasco âmbar), tipo tanque, com capacidade de 500 mL. A solução contendo NAP $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($230 \mu\text{g L}^{-1}$), foi mantida sob agitação magnética. Utilizou-se duas lâmpadas de luz negra de 10 W, com emissão máxima entre 350–400 nm, como fonte de irradiação UV-A artificial; elas foram posicionadas em paralelo a uma distância de 3,5 cm uma da outra e a 1,0 cm do topo do reator, Figura 17. A irradiância média na região do UV-A foi de 29 W m^{-2} , ela foi medida utilizando-se um radiômetro, com o sensor posicionado na mesma altura do reator.

Figura 17 – Sistema operacional dos experimentos de fotodegradação com radiação artificial.



Fonte: A autora.

Os reatores utilizados têm uma profundidade de 4,9 cm, diâmetro de 15,5 cm e uma superfície irradiada de $188,6 \text{ cm}^2$. Durante a realização dos experimentos, o volume correspondente para cada análise foi retirado da solução que estava sendo degradada, em intervalos de tempo pré-estabelecidos, para realização das análises químicas de consumo de peróxido de hidrogênio ou persulfato de potássio e,

monitoramento do pH e da concentração do fármaco por CLAE. Um excesso de sulfito de sódio (Na_2SO_3) foi adicionado às amostras a serem injetadas no cromatógrafo, com o intuito de parar a reação e consumir o residual de H_2O_2 . Posteriormente, as amostras foram filtradas em membrana de poro $0,45\ \mu\text{m}$.

Finalmente, na condição otimizada em água destilada, o processo foto-Fenton modificado utilizando os oxidantes, peróxido de hidrogênio e persulfato de potássio, foi aplicado sob radiação solar, Figura 18. A irradiância solar foi medida utilizando-se um radiômetro PMA 2100 (Solar Light®), o sensor foi posicionado no mesmo ângulo da irradiância incidente no reator. Os experimentos solares foram realizados no período de 10 às 14 horas, durante o inverno, primavera e verão na cidade de Uberlândia-MG.

Figura 18 – Sistema operacional dos experimentos de fotodegradação com radiação solar.



Fonte: A autora.

A irradiância foi monitorada na região do UV-A (320–400 nm) e as amostras foram coletadas após atingir a mesma dose de energia acumulada dos experimentos sob radiação artificial, para facilitar a comparação dos resultados (NOGUEIRA; TROVÓ; PATERLLINI, 2004).

Os experimentos controle em água destilada (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$, $\text{FeL}/\text{UV-A}$, $\text{FeL}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) e em efluente ETE (fotólise, FeL/solar , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{solar}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{solar}$, $\text{FeL}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{FeL}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2O_2) foram realizados após a otimização dos parâmetros operacionais (ver seção 4.5.2.). Tais experimentos são importantes para elucidar a contribuição individual e combinada da radiação UV-A ou solar, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 e dos complexos no processo foto-Fenton modificado.

4.5.2. Otimização dos parâmetros operacionais

A otimização dos parâmetros operacionais da degradação de NAP em água destilada, pelo processo foto-Fenton modificado, mediado pela utilização de complexos orgânicos de ferro em meio neutro, foi realizada sob radiação artificial, a fim de se verificar a influência de cada um deles na eficiência do processo.

A avaliação de duas variáveis (proporção molar entre Fe:L e a concentração de H_2O_2), foi realizada em água destilada. O primeiro parâmetro otimizado foi a proporção molar entre Fe^{3+} e todos os ligantes orgânicos estudados neste trabalho (Ox, Cit, NTA, EDTA e EDDS). Para isto, o pH da solução foi ajustado para 7,0, após a adição de cada complexo na solução a ser degradada. Os complexos foram preparados separadamente pela mistura de íons férricos e do respectivo ligante. Antes de serem adicionados à solução contendo NAP, os complexos foram deixados no escuro por 5 min, a fim de garantir sua formação.

A concentração de íons férricos de $0,56 \text{ mg L}^{-1}$ utilizada foi baseada em um trabalho do grupo (GOMES JÚNIOR et al., 2018). As proporções molares entre Fe:L testadas foram, 1:3 e 1:6 para Fe/Ox; 1:1 e 1:2 para os demais complexos e 1:3 apenas para FeCit. O uso de proporção diferente para o oxalato está relacionada à estequiometria da reação de formação do complexo entre ferro e o ligante oxalato, a qual é de 1:3, enquanto para os demais ligantes é de 1:1.

A concentração de H_2O_2 utilizada nestes experimentos foi de $10,9 \text{ mg L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em triplicata e avaliou-se a degradação de NAP durante 60 min para cada complexo. Os tempos de coleta de amostras para realização das análises químicas foram: -10, -5, 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 40 e 60 min. O tempo denominado de -10 min, corresponde à concentração inicial de NAP.

O complexo foi adicionado à solução contendo NAP, sendo esta mantida sob agitação, no escuro, por 5 min. Em seguida, foi retirada uma alíquota NAP + Fe/L, que corresponde ao tempo de -5 min. Posteriormente, foi adicionado o oxidante e deixou-se novamente a solução sob agitação no escuro por mais 5 min, sendo retirada uma alíquota que corresponde ao tempo denominado 0. Passado este tempo, o cronômetro foi acionado e as lâmpadas ligadas, simultaneamente. Para os experimentos solares, o reator foi tampado com um recipiente opaco para impedir a passagem da radiação e,

após os dez min sob agitação, retirou-se os recipientes fazendo incidir sobre a solução a radiação solar.

A definição das melhores proporções entre Fe:L foi determinada avaliando-se o perfil de degradação de NAP, custo e contribuição para o aumento da carga orgânica no meio reacional. Definidas estas proporções, o segundo passo foi avaliar a influência da concentração de H₂O₂, para isso, testou-se as seguintes concentrações: 1,4; 2,7; 4,1; 5,4 e 6,8 mg L⁻¹.

A concentração teórica de H₂O₂ necessária para ocasionar completa mineralização de NAP pode ser calculada através da reação entre o composto-alvo e o H₂O₂, equação (20).



A partir da proporção estequiométrica entre o composto-alvo e o oxidante, equação (20), observa-se que são necessários 32 mol de H₂O₂ para mineralizar 1,0 mol de NAP. Todas as concentrações avaliadas são mais concentradas que a concentração teórica capaz de promover a mineralização do composto-alvo. Isso foi feito, tendo em vista que reações paralelas podem ocorrer e devido à adição de carga orgânica (ligante). Portanto, doses maiores deste oxidante poderiam ser requeridas para maior eficiência do processo. Estes experimentos também foram realizados em triplicata.

Tendo definido a melhor concentração de H₂O₂ com base nos melhores resultados de degradação do composto-alvo em meio neutro, aplicou-se a condição otimizada sob radiação artificial e solar. O oxidante persulfato de potássio também foi utilizado, sendo a concentração deste oxidante baseada na concentração molar de peróxido de hidrogênio otimizada.

A avaliação dos parâmetros operacionais para a degradação de NAP em efluente ETE foi realizada utilizando-se as mesmas proporções entre Fe/L otimizadas em água destilada. A otimização da concentração de íons férricos, H₂O₂ e K₂S₂O₈ foi feita sob radiação solar e pH inicial 7,0.

Inicialmente, avaliou-se a influência da concentração de íons férricos. Para isto, testou-se as seguintes concentrações: 1,2 mg L⁻¹ (concentração de ferro já presente no efluente), 1,7 mg L⁻¹ e 3,4 mg L⁻¹, sendo que destas duas últimas, 1,2 mg L⁻¹ já estavam presentes no efluente.

Estes experimentos foram realizados em duplicata e a concentração de H_2O_2 foi fixada em 555 mg L^{-1} , a qual corresponde a concentração definida em água destilada somada ao produto da multiplicação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o fator de 2,125, referente a quantidade de oxigênio necessária para a mineralização. O procedimento experimental utilizado foi semelhante aquele empregado para otimização em água destilada.

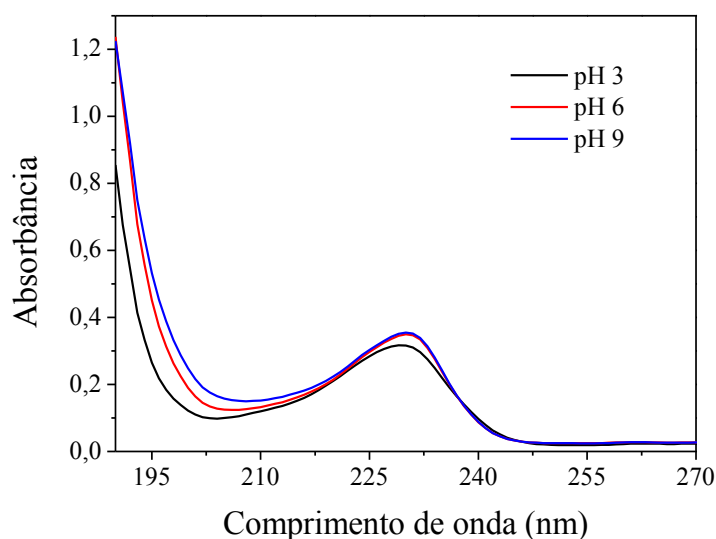
Posteriormente, avaliou-se a influência da concentração de cada agente oxidante, individualmente. As seguintes concentrações foram testadas: 56, 111, 167 e 555 mg L^{-1} para H_2O_2 e 663 e 1325 mg L^{-1} para $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis e curva analítica de calibração

O monitoramento quantitativo e a detecção do composto-alvo em análises cromatográficas requerem o conhecimento da banda de máxima absorção. Para isto, foi feito um espectro de absorção (de 190 a 270 nm) de uma solução de NAP em água deionizada e, em diferentes valores de pH (3,0; 6,0 e 9,0), a fim de verificar possíveis deslocamentos de banda, devido a variação do pH. Para realização desta análise, utilizou-se cubetas de quartzo e água deionizada como branco. A Figura 19 apresenta os espectros de absorção obtidos.

Figura 19 – Espectros de absorção do fármaco naproxeno NAP ($5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em água deionizada) em diferentes valores de pH.



Fonte: A autora.

A Figura 19 permite inferir que o comprimento de onda de máxima absorção de NAP é 230 nm e, que não houve deslocamento da banda com a variação do pH. Portanto, esse comprimento de onda foi escolhido para o monitoramento do fármaco NAP nas análises cromatográficas.

Posteriormente, foram realizados testes para estabelecer a melhor proporção da fase móvel (solução aquosa de ácido acético 0,01% (v/v) – HAc e metanol – MeOH) para determinação de NAP em água destilada, durante um tempo de corrida de 20

minutos a uma vazão de 1 mL min^{-1} . A Tabela 4 apresenta as proporções testadas entre as fases móveis, bem como o volume morto (tempo que a fase móvel leva para percorrer a coluna) e o tempo de retenção do composto para cada proporção.

Tabela 4 – Influência da proporção entre as fases móveis (metanol e HAc) nos tempos de retenção do composto-alvo e volume morto, em água destilada.

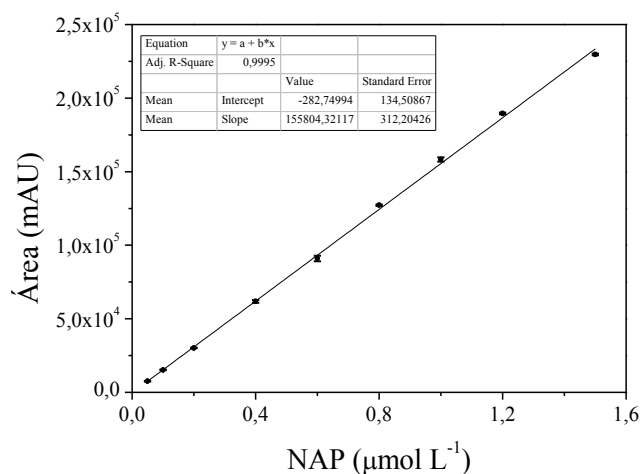
MeOH:HAc (% v/v)	Volume morto (min)	Tempo de retenção (min)
65:35	3,6	11,9
70:30	3,1	8,2
75:25	3,1	6,4

Fonte: A autora.

A proporção de 75% MeOH:25% HAc (v/v) foi adotada, pois apresentou o menor tempo de retenção de NAP (6,4 min) com uma boa distância do volume morto da coluna e, conseqüentemente, garante menor gasto com reagentes. Nestas condições, o tempo de corrida definido foi de 8 minutos.

Após a determinação da condição cromatográfica, fez-se a curva analítica do fármaco NAP, em água destilada e pH 7,0, para quantificação e monitoramento do mesmo durante o processo de fotodegradação. Preparou-se 12 soluções de NAP com concentrações distintas (de $0,00625$ a $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$); sendo $50 \mu\text{L}$ de cada solução injetados no cromatógrafo líquido (em triplicata), o NAP foi monitorado em 230 nm . A Figura 20 apresenta a curva analítica de calibração obtida para o fármaco NAP em água destilada.

Figura 20 – Curva analítica de calibração do fármaco NAP ($\lambda = 230 \text{ nm}$), em água destilada e pH 7,0.



Fonte: A autora.

Tendo em vista que o limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições submetidas, é importante calculá-lo, a fim de saber qual o menor valor da concentração desse analito é possível de ser detectada pelo método (INMETRO, 2016). A partir dos parâmetros da curva, Figura 20, é possível calcular o LD, utilizando a equação (21):

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b} \quad (21)$$

Onde: s é o desvio padrão da resposta do branco ou ainda, quando o mesmo não gera sinal, ele pode ser considerado como sendo o desvio padrão do menor nível da curva analítica e, b é a inclinação da curva analítica, ou seja, o coeficiente angular. O valor 3,3 corresponde à resposta da concentração do analito multiplicada pelo desvio padrão do branco, também é conhecido como fator de confiança (k) (SKOOG et al., 2017).

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis (INMETRO, 2016). O LQ pode ser determinado a partir do LD, pela equação (22):

$$LQ = LD \times 3,3 \quad (22)$$

Considerando os parâmetros da curva analítica de NAP (a) e (b), os valores dos LD e LQ calculados a partir das equações (21) e (22) foram 0,003 e 0,009 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente (correspondentes a 0,69 e 2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$). Visto que o método de determinação do LD e LQ pode superestimar os valores, a determinação destes parâmetros também foi feita por outro método que leva em consideração a distinção entre a relação sinal analítico/ruído da linha de base, utilizado em procedimentos analíticos (INMETRO, 2016).

A técnica utilizada neste método consiste em relacionar o sinal obtido pelo analito em concentrações traços com o ruído do branco. Desta forma, tem-se que a concentração mínima em que o analito pode ser detectado com confiabilidade é quando esta relação for igual a 3:1 (INMETRO, 2016). Utilizando este método, o LD estabelecido foi igual a 0,05 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (12 $\mu\text{g L}^{-1}$).

A fim de garantir que o valor adotado seja confiável, 7 injeções de mesma concentração foram feitas e, assim foi comprovado a detecção pelo equipamento. O LQ foi calculado novamente empregando-se a equação (22) e foi obtido um valor igual a $0,16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($38 \mu\text{g L}^{-1}$).

Tendo em vista que os valores de LD e LQ obtidos pelo método da curva apresentaram concentrações do analito muito abaixo daquelas observadas pelo método sinal/ruído, constatou-se que as figuras de mérito foram superestimadas, pois não refletem a realidade, portanto, o método sinal/ruído foi adotado neste trabalho. A Tabela 5 apresenta a equação da reta da curva analítica de calibração de NAP, assim como as figuras de mérito, coeficiente de correlação (R^2) e a faixa linear de trabalho.

Tabela 5 – Equação da reta da curva analítica de calibração, figuras de mérito, faixa linear de trabalho e coeficiente de correlação obtidos para o NAP em água destilada.

Composto-alvo	Curva analítica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
NAP (água destilada)	$Y = -283 + 1,56 \times 10^5 x$	$0,00625 - 1,5$	0,9995	12	38

Fonte: A autora.

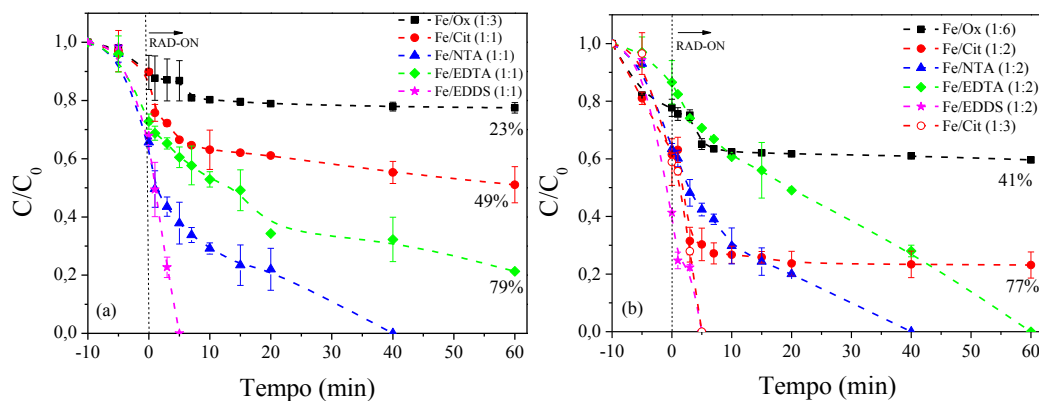
5.2. Otimização dos parâmetros operacionais dos experimentos foto-Fenton modificado em água destilada

5.2.1. Influência da fonte de ferro e da razão molar Fe/L sob radiação artificial

A eficiência de degradação do processo foto-Fenton é diretamente afetada pela concentração de ferro, bem como de H_2O_2 . Portanto, a otimização de tais parâmetros é essencial para obter sucesso na aplicação deste processo. Neste sentido, primeiramente foi avaliada a proporção molar entre íons férricos e os ligantes orgânicos, Ox, Cit, NTA, EDTA e EDDS em pH 7,0. A concentração de Fe^{3+} foi fixada em $0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e de H_2O_2 em $10,9 \text{ mg L}^{-1}$. As proporções molares testadas entre Fe/L foram 1:3 e 1:6 para Fe/Ox; 1:1 e 1:2 para os demais complexos e 1:3 apenas para FeCit.

A Figura 21 (a) e (b) mostra o progresso de degradação de NAP pelo processo foto-Fenton modificado.

Figura 21 – Influência da fonte de ferro e proporção molar Fe/L (a) e (b), durante a degradação de NAP em água destilada, pelo processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Pode ser observado na Figura 21 (a) e (b) que degradações de NAP inferiores a 59% foram obtidas no intervalo de tempo de -10 a -5 min, pois a solução estava no escuro e sem a presença do oxidante. Após a adição de H_2O_2 (tempo igual a -5 min), nota-se que o decaimento da concentração de NAP é mais significativo, devido à formação de HO^\bullet , pela decomposição do oxidante pelo processo Fenton.

Posteriormente, quando a radiação UV-A incide sobre a solução (tempo igual a 0 min), apresentado nos gráficos como RAD-ON, observa-se uma melhora no perfil de degradação do composto-alvo, em função da fotólise dos complexos e, conseqüentemente, formação de Fe^{2+} , este por sua vez reage com o H_2O_2 para formar mais HO^\bullet , estabelecendo um ciclo da reação de Fenton e aumentando a cinética de degradação.

A análise da Figura 21 (a) permite inferir que na proporção molar de 1:1, melhores resultados de degradação foram obtidos com Fe/NTA e Fe/EDDS, pois a concentração de NAP ficou abaixo do LQ ($< 38 \mu\text{g L}^{-1}$) após 40 e 5 min, respectivamente. Já os complexos Fe/Ox (1:3), Fe/Cit e Fe/EDTA apresentaram degradações de 23%, 49% e 79% de NAP, respectivamente.

Ao aumentar a proporção entre Fe/L, Figura 21 (b), nota-se que houve uma melhora no perfil de degradação do fármaco para a maioria dos complexos. A concentração do composto-alvo ficou abaixo do LQ ($< 38 \mu\text{g L}^{-1}$) utilizando-se Fe/NTA, Fe/EDTA e Fe/EDDS após 40, 60 e 5 min, respectivamente.

Também foi observada uma melhora na eficiência de remoção do composto-alvo quando proporções maiores de Fe/Ox (1:6) e Fe/Cit (1:2) foram aplicadas, sendo suas remoções iguais a 41% e 77%, respectivamente.

Por fim, a Figura 21 (b) mostra que o aumento na proporção do complexo Fe/Cit de 1:2 para 1:3 foi satisfatório no que diz respeito à melhora da eficiência e da cinética de degradação do processo, observou-se que a concentração de NAP ficou abaixo do LQ ($< 38 \mu\text{g L}^{-1}$) após 5 min.

Portanto, melhores degradações de NAP foram obtidas na presença de 1:1 para Fe/NTA e Fe/EDDS, 1:2 para Fe/EDTA e 1:3 para Fe/Cit. Nestas condições, a concentração de NAP ficou abaixo do limite de quantificação (LQ $< 38 \mu\text{g L}^{-1}$) após 40, 5, 60 e 5 min de irradiação, respectivamente, Tabela 6.

Tabela 6 – Resumo das melhores degradações de NAP pela otimização da proporção molar entre Fe/L.

Complexo	Proporção molar com íons Fe^{3+}	% de degradação
Fe/Cit	1:3	$< \text{LQ}$ ($38 \mu\text{g L}^{-1}$)
Fe/NTA	1:1	$< \text{LQ}$ ($38 \mu\text{g L}^{-1}$)
Fe/EDTA	1:2	$< \text{LQ}$ ($38 \mu\text{g L}^{-1}$)
Fe/EDDS	1:1	$< \text{LQ}$ ($38 \mu\text{g L}^{-1}$)

Fonte: A autora.

A maior proporção requerida para Fe/Cit é justificada pela baixa estabilidade do complexo, dessa forma, há maior geração do complexo e, conseqüentemente, observa-se melhor desempenho do processo de degradação (ZHANG; ZHOU, 2019; CLARIZIA et al., 2017).

O Fe/Cit é considerado um dos principais catalisadores do processo foto-Fenton modificado, pois tem a capacidade de produzir cerca de sete vezes mais HO^{\bullet} por um longo período, em comparação com os sais inorgânicos de íons férricos. Além disso, uma demonstração por espectrometria de massa de uma solução com proporção de 1:2 entre Fe(III):Cit em pH 7,0 revelou que a espécie dominante é $[\text{Fe}_3\text{OCit}_3\text{H}_3]^{-2}$ ou $[\text{Fe}_3\text{Cit}_3\text{H}]^{-2}$ (VORONTSOV, 2019).

Para Fe/EDDS, foi observado que o aumento da proporção de 1:1 para 1:2 não melhorou a eficiência de degradação. Estudos têm demonstrado que a proporção de 1:1 entre Fe/EDDS é capaz de formar um complexo estável em meio neutro e que a espécie predominante em valores de pH abaixo de 7,8 é FeL^- , esta é formada principalmente

pela presença do isômero [S, S]-EDDS, Figura 16, o qual é facilmente biodegradável (ZHANG; ZHOU, 2019; LUMBAQUE et al., 2019).

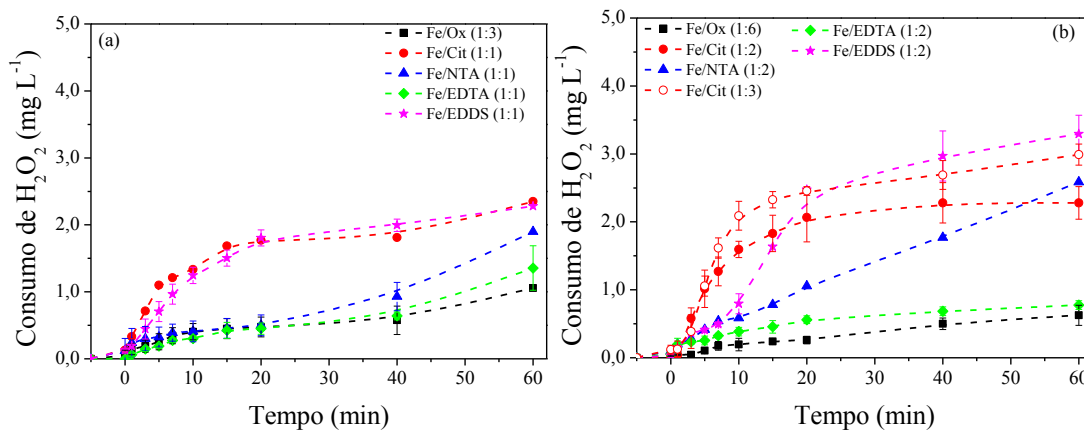
Observou-se uma melhora na eficiência e cinética de degradação de NAP ao aumentar a proporção de 1:1 para 1:2 para Fe/EDTA, pois foi possível atingir o LQ após 60 min de irradiação. Por outro lado, o aumento na proporção de 1:1 para 1:2 para Fe/NTA não melhorou a eficiência de degradação do composto-alvo. Por isso, as proporções de 1:2 para Fe/EDTA e 1:1 para Fe/NTA foram escolhidas.

Vale ressaltar que o pH das soluções das misturas contendo NAP + Fe/L (dados não apresentados) ficou entre 6,2 e 7,0 por todo período de reação para todos os complexos e proporções testadas. Além disso, não foi observada precipitação de ferro ao final do processo. Sendo assim, verifica-se que a utilização de complexos no processo foto-Fenton modificado realmente mantém as espécies de ferro solúveis em pH próximo da neutralidade, isso torna a aplicação deste processo em meio neutro viável e seu emprego fornece bons resultados de degradação de compostos orgânicos.

O consumo de H_2O_2 está diretamente relacionado com a concentração de espécies de ferro no meio reacional e, conseqüentemente, com a degradação de compostos orgânicos presentes em solução. A Figura 22 (a) e (b) mostra os gráficos de consumo de peróxido de hidrogênio durante os experimentos de fotodegradação.

Pela Figura 22 (a) e (b) é possível notar que os complexos Fe/Cit e Fe/EDDS foram os que mais consumiram o oxidante (H_2O_2), tal consumo se estendeu mesmo após a degradação do composto-alvo, isso pode ser explicado pelo fato de haver mais compostos orgânicos na solução, tais como: produtos de degradação de NAP e produtos intermediários formados a partir da oxidação dos complexos orgânicos. Esses compostos orgânicos também podem ter sido degradados posteriormente por espécies oxidantes presente no meio, como o radical hidroxila.

Figura 22 – Influência da fonte de ferro e proporção molar Fe/L no consumo de H_2O_2 (a-b), durante a degradação de NAP, em água destilada, pelo processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Além disso, é possível notar que o aumento da proporção molar entre Fe/L acarretou no aumento do consumo de peróxido de hidrogênio, principalmente, para os complexos Fe/EDDS, Fe/Cit e Fe/NTA. É importante ressaltar que embora o aumento da proporção entre Fe/L para Fe/EDDS e Fe/NTA tenha ocasionado no aumento do consumo do oxidante, a cinética de degradação de NAP não aumentou, isso pode ser justificado pela maior carga orgânica do complexo utilizado que compete com o NAP pelos radicais hidroxila.

O complexo Fe/Ox apresenta o maior rendimento quântico da geração de íons ferrosos (1,24) a partir de sua fotólise, no entanto, este valor é observado quando o pH do sistema é igual a 2,0 e quando a espécie predominante no meio é $\text{Fe}(\text{Ox})_2^-$ (CLARIZIA et al., 2017; ZHANG; ZHOU, 2019). A espécie de ferro dominante no sistema no intervalo de pH dos experimentos é $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Figura 4, esta por sua vez é pouco solúvel e fotoativa (CLARIZIA et al., 2017).

Por este motivo, não foram observados bons resultados de degradação de NAP utilizando-se este complexo em pH inicial 7,0, Figura 21 (a-b). Além disso, não foram avaliadas proporções molares acima de 1:6 para Fe/Ox, pelo fato de não ter obtido degradações significativas de NAP pelo processo foto-Fenton.

Os resultados de desempenho do processo com Fe/Ox não foram satisfatórios para degradar o composto-alvo, em virtude da formação de HO^\bullet pelo processo foto-

Fenton não ser suficiente, por isso, optou-se por não utilizá-lo nos próximos experimentos de degradação.

Tendo em vista que para a otimização da proporção molar Fe/L utilizou-se uma elevada concentração de peróxido de hidrogênio e que o residual ao final da reação ainda era elevado, faz-se necessário otimizar este parâmetro operacional.

5.2.2. Influência da [H₂O₂] na melhor razão molar dos complexos (1:1 Fe/NTA e Fe/EDDS; 1:2 Fe/EDTA e 1:3 Fe/Cit) sob radiação artificial

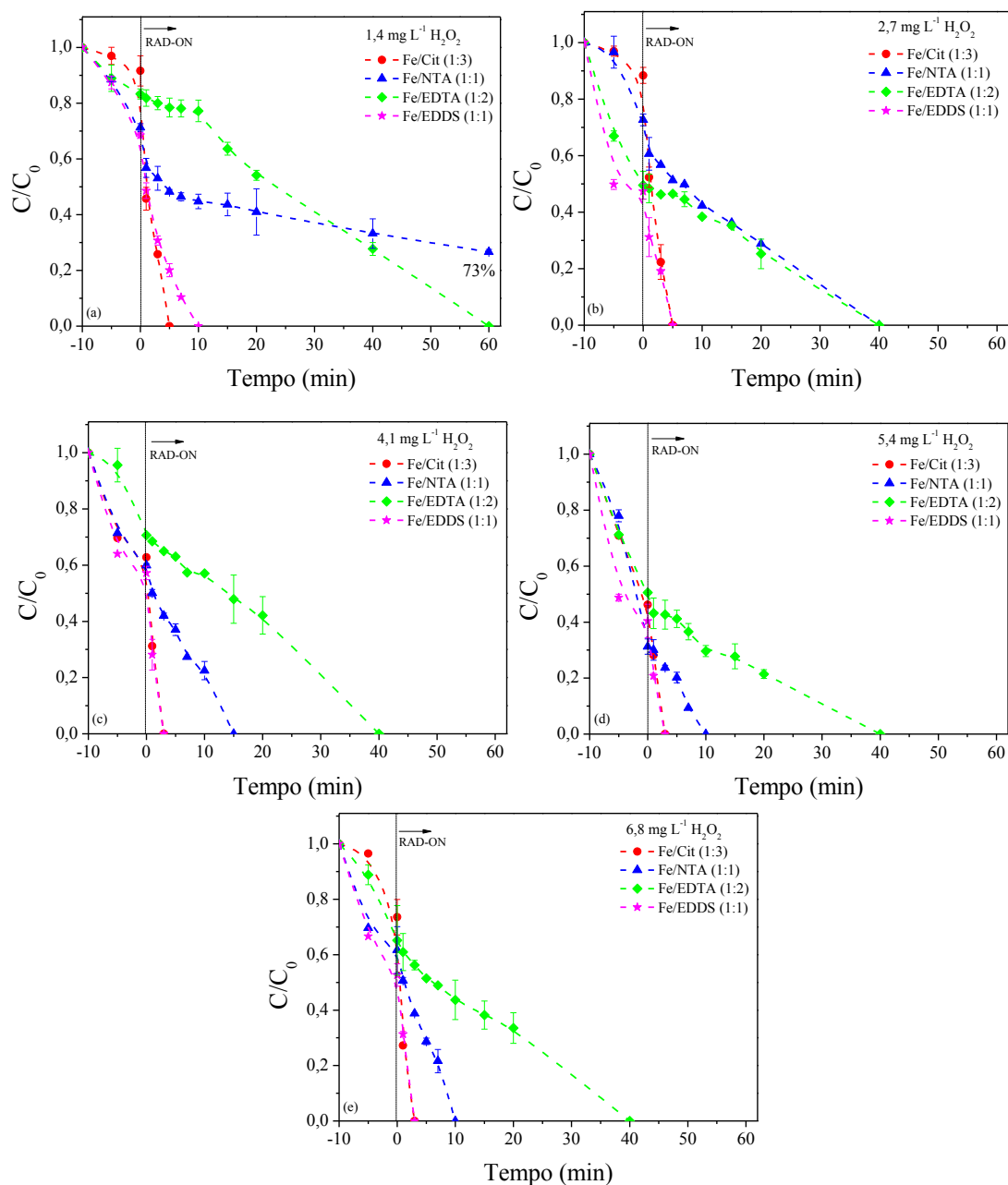
Após a otimização da razão molar entre Fe/L, o segundo passo deste trabalho foi avaliar a influência da concentração do oxidante, peróxido de hidrogênio, na degradação de NAP. Para isto, na melhor proporção molar de cada complexo Fe/L e, em pH inicial 7,0, a concentração de H₂O₂ foi variada entre 1,4 e 6,8 mg L⁻¹.

A Figura 23 (a-e) mostra o perfil de degradação do composto-alvo empregando-se 1,4; 2,7; 4,1; 5,4 e 6,8 mg L⁻¹ de H₂O₂. Na presença de 1,4 mg L⁻¹ de H₂O₂, Figura 23 (a), a concentração de NAP ficou abaixo do LQ (< 38 µg L⁻¹) após 5, 60 e 10 min, utilizando-se os complexos Fe/Cit, Fe/EDTA e Fe/EDDS, respectivamente. Após 60 min de irradiação, uma remoção de 73% de NAP foi observada quando o Fe/NTA foi utilizado.

Ao aumentar a concentração de H₂O₂ de 1,4 para 2,7 mg L⁻¹, Figura 23 (b), foi possível notar uma melhora na eficiência e na cinética de degradação para os complexos Fe/NTA, Fe/EDTA e Fe/EDDS. Para esses complexos, observou-se que a concentração de NAP ficou abaixo do LQ (< 38 µg L⁻¹) depois de 40, 40 e 5 min, respectivamente. Por outro lado, esse aumento na concentração de H₂O₂ não melhorou a cinética de degradação para o Fe/Cit.

O aumento na concentração de H₂O₂ melhorou a eficiência de degradação de NAP para todos os ligantes até a concentração de 4,1 mg L⁻¹, Figura 23 (c); a concentração do composto-alvo ficou abaixo do LQ (< 38 µg L⁻¹) após 3, 15, 40 e 3 min de irradiação para os complexos Fe/Cit, Fe/NTA, Fe/EDTA e Fe/EDDS, respectivamente.

Figura 23 – Influência da concentração de H_2O_2 , (a) $1,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, (b) $2,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, (c) $4,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, (d) $5,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e (e) $6,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, na degradação de NAP, em água destilada, utilizando a melhor razão molar dos complexos de ferro durante o processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Concentrações acima de $4,1$ e até $6,8 \text{ mg L}^{-1}$, Figura 23 (d-e), não melhoraram significativamente a eficiência de degradação de NAP devido às reações paralelas ineficientes ocasionadas pelo excesso de H_2O_2 no meio reacional. Além das reações

representadas pelas equações (10) e (11) mencionadas anteriormente, outras reações paralelas ocasionadas pelo excesso de oxidante e consumo dos HO[•] extra também podem ocorrer, como mostra as equações (23–28) (VORONTSOV, 2019; ZHANG, Yiqing et al., 2016):

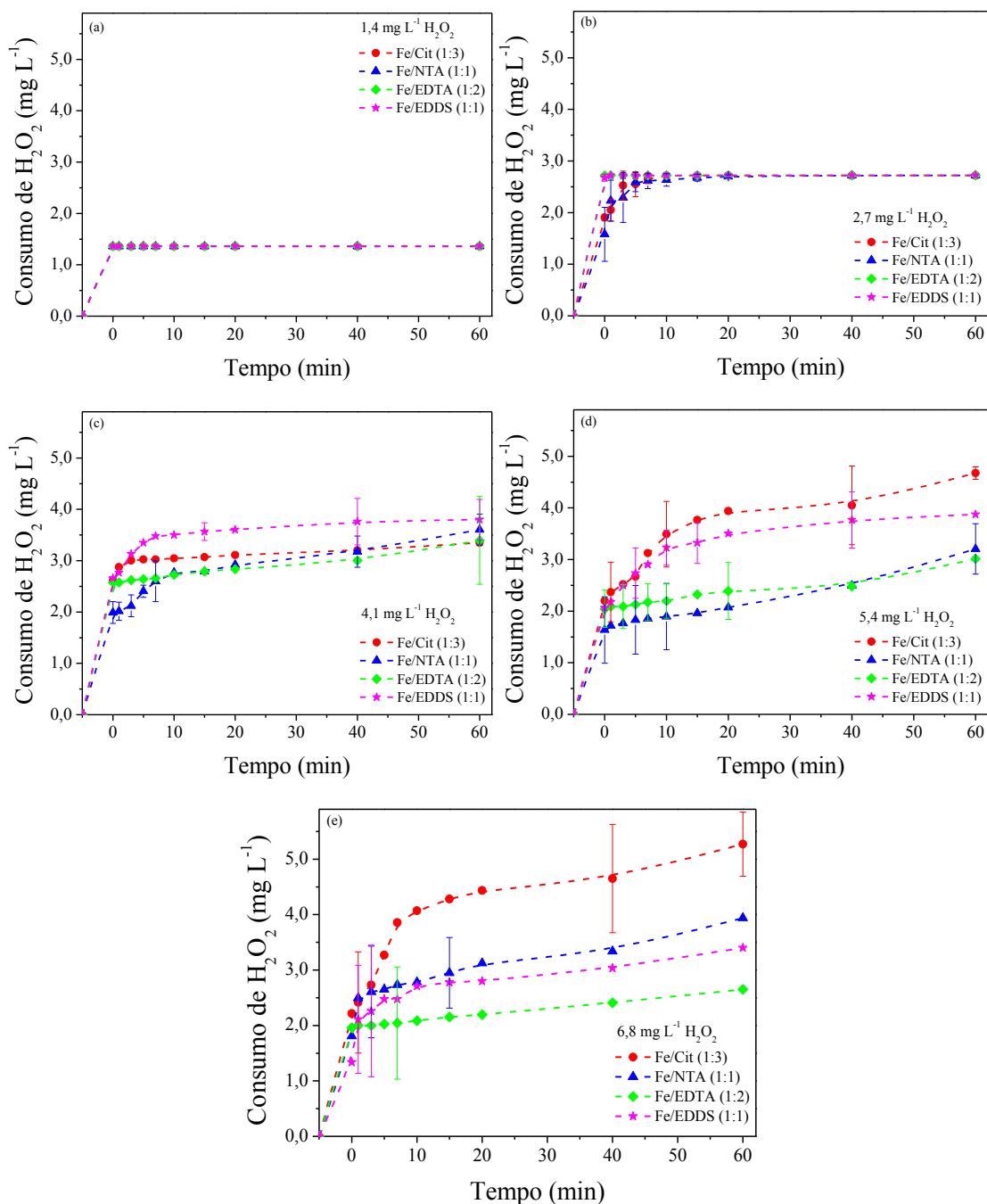


Portanto, a concentração de 4,1 mg L⁻¹ de H₂O₂ foi suficiente para promover a melhor degradação de NAP pelo processo foto-Fenton modificado em pH 7,0. A Figura 24 (a-e) apresenta o consumo de peróxido de hidrogênio durante os experimentos.

A análise da Figura 24 (a-b) permite inferir que para as concentrações de 1,4 e 2,7 mg L⁻¹, o consumo total de H₂O₂ foi observado logo nos primeiros minutos de reação, isso afetou a eficiência de degradação do composto-alvo. Em contrapartida, na presença das demais concentrações, Figura 24 (c-e), ao final do tratamento sempre houve um residual de H₂O₂ para garantir a geração de HO[•] pela reação de Fenton.

Na melhor condição experimental definida, apesar do Fe/Cit apresentar um bom resultado de degradação, Figura 23 (c), observa-se que o consumo de H₂O₂, Figura 24 (c) foi baixo, provavelmente, em virtude da ocorrência de reações paralelas ineficientes no sistema, tais como aquelas apresentadas nas equações (24–25) e (27–28).

Figura 24 – Influência da concentração de H_2O_2 , (a) $1,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, (b) $2,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, (c) $4,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, (d) $5,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ e (e) $6,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, no consumo de H_2O_2 na melhor razão molar dos complexos de ferro durante o processo foto-Fenton modificado. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Quando maiores dosagens de H_2O_2 foram adicionadas, ou seja, concentrações acima de $4,1 \text{ mg L}^{-1}$, Figura 24 (d-e), não foram observadas melhoras significativas no

desempenho do processo. Além disso, o consumo de peróxido de hidrogênio também foi menor para estes experimentos, considerando a quantidade inicial adicionada.

Sugerindo que o excesso de H_2O_2 no meio reacional pode sequestrar os HO^\bullet e gerar espécies menos oxidantes, que podem competir com o composto orgânico pelos HO^\bullet , equações (10–11), o que ocasiona na baixa eficiência do processo em decorrência do consumo dos HO^\bullet adicionais (23–28) (WANG et al., 2016).

Os complexos orgânicos entre íons ferrosos e policarboxilatos, reagem mais rapidamente com o H_2O_2 do que os aquo-complexos. Logo, a presença de um estado intermediário de íons ferrosos formado pela fotólise dos complexos Fe(III)/L pode explicar o elevado consumo de peróxido de hidrogênio logo no início das reações (SORIANO-MOLINA et al., 2018b).

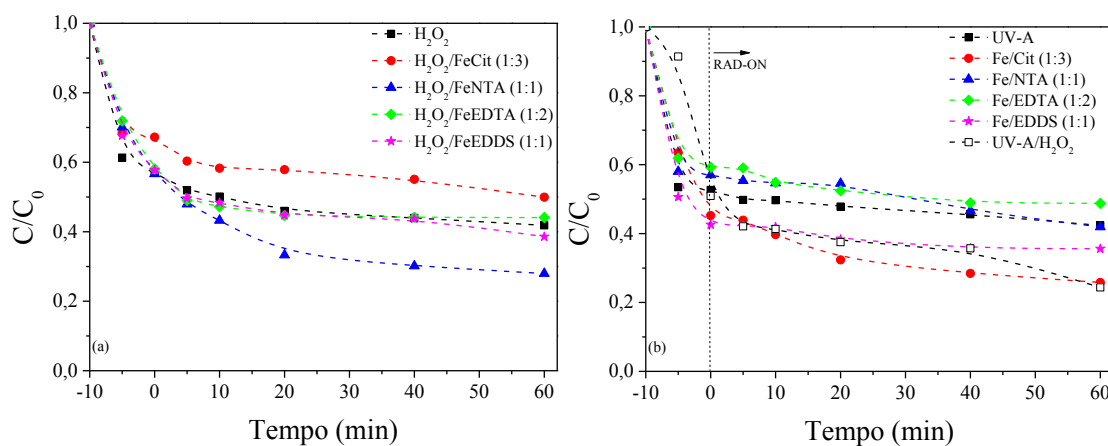
Portanto, constata-se que a otimização dos parâmetros operacionais que influenciam diretamente no desempenho do processo empregado deve ser analisada com cautela para que sejam definidas as melhores condições operacionais, visando à máxima degradação do composto-alvo.

5.3. Experimentos controle na melhor [$\text{H}_2\text{O}_2 = 4,1 \text{ mg L}^{-1}$] e razão molar Fe/L (1:1 Fe/EDDS e Fe/NTA, 1:2 Fe/EDTA e 1:3 Fe/Cit), na ausência e presença de radiação artificial

Os experimentos controle em água destilada (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$, $\text{FeL}/\text{UV-A}$, $\text{FeL}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) foram feitos, a fim de analisar a influência de cada um deles durante a fotodegradação de NAP nos experimentos foto-Fenton modificado. A Figura 25 (a) na ausência e (b) na presença de irradiação artificial mostra o perfil de degradação de NAP.

Quando a solução de NAP foi deixada sob agitação, no escuro e na presença de H_2O_2 , Figura 25 (a), observa-se uma remoção de 58% após 60 min. Na presença de complexos e H_2O_2 , houve remoções de 50, 72, 56 e 61% de NAP utilizando-se, respectivamente, Fe/Cit, Fe/NTA, Fe/EDTA e Fe/EDDS após 60 min de agitação. Isso é uma indicação de que a degradação de NAP é fortemente afetada pelos reagentes de Fenton.

Figura 25 – Experimentos controle em água destilada (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$, $\text{FeL}/\text{UV-A}$ e $\text{FeL}/\text{H}_2\text{O}_2$), (a) na ausência e (b) presença de irradiação artificial. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

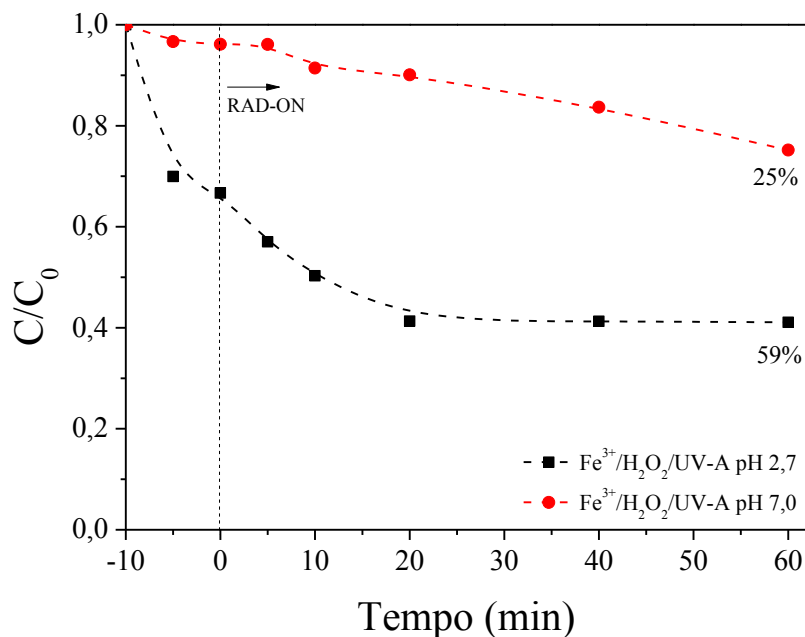
A Figura 25 (b) demonstra que o naproxeno sofre fotólise e após 60 min de irradiação observa-se uma remoção de 58%. Um estudo realizado por Marotta e colaboradores (2013) mostrou que a fotólise de NAP em $\lambda = 254 \text{ nm}$ permitiu a remoção completa do composto após 30 min de irradiação. Dois principais produtos de degradação foram gerados, 1- (6-metoxi-2-naftil) etanol e 2-acetil-6-metoxinaftaleno. Este estudo também investigou o papel exercido pelo oxigênio dissolvido em solução e foi constatado que o segundo produto de degradação estava sendo formado a nível traço, quando a solução foi aerada. Para ambas as condições, com e sem aeração, os autores definiram que o primeiro passo da fotólise de NAP é sempre uma reação de descarboxilação, formando o primeiro produto de degradação, que é posteriormente oxidado, na presença de oxigênio, ao 2-acetil-6-metoxinaftaleno.

Na presença dos complexos orgânicos e irradiação, Figura 25 (b), a concentração de NAP decaiu 74, 58, 51 e 64%, respectivamente, para Fe/Cit , Fe/NTA , Fe/EDTA e Fe/EDDS , após 60 min de irradiação. A porcentagem de degradação do composto-alvo aumentou ou permaneceu constante (exceto para o complexo Fe/EDTA) com a adição de complexos e exposição à radiação UV-A, quando comparada com a fotólise.

Na condição ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$), observou-se uma remoção de 76% do composto-alvo após 60 min de irradiação. Isso indica que tanto a radiação quanto o peróxido de hidrogênio afetam a degradação de NAP, sendo que a contribuição isolada da fotólise e da adição de apenas H_2O_2 foi de 58%.

O experimento controle foto-Fenton clássico ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) foi realizado em pH 2,7 a fim de comparar a eficiência de degradação de NAP quando o pH do sistema é igual a 7,0, sob as mesmas condições. A Figura 26 mostra o progresso de degradação do composto-alvo.

Figura 26 – Experimentos controle foto-Fenton em água destilada ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$). Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,1 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: A autora.

Como pode ser observado na Figura 26, a cinética de degradação de NAP ocorreu de forma mais lenta quando o pH inicial do sistema era 7,0 na ausência de ligantes orgânicos, pois obteve-se apenas 25% de remoção de NAP. Isso pode ser explicado, provavelmente, em decorrência da precipitação das espécies de ferro, as quais são menos solúveis neste valor de pH.

Por outro lado, uma remoção de 59% de NAP foi observada quando o pH inicial era 2,7, o que demonstra a maior solubilidade do ferro e, conseqüentemente, maior eficiência do processo foto-Fenton clássico na faixa ótima de trabalho do sistema (2,5–3,0).

Como foi possível observar na avaliação dos parâmetros experimentais, existe um sinergismo ao combinar a radiação UV-A com o agente oxidante e os complexos de ferro, logo, a eficiência na degradação de NAP é justificada pelo emprego do processo foto-Fenton modificado mediado pela utilização de complexos orgânicos de ferro.

5.4. Aplicação do processo foto-Fenton modificado otimizado

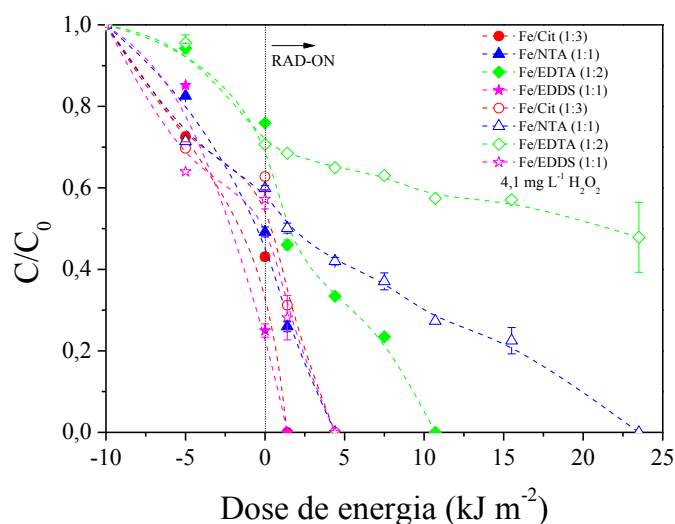
5.4.1. Experimentos na melhor $[H_2O_2]$ e razão molar dos complexos sob radiação solar

Considerando que luz solar pode ser utilizada no processo foto-Fenton, contribuindo dessa forma para reduzir os custos energéticos do processo e, que há grande abundância, principalmente em países tropicais, como o Brasil, o uso dessa fonte de radiação viabiliza a aplicação do processo. Assim, o processo foto-Fenton modificado otimizado neste trabalho foi aplicado sob radiação solar, a fim de se comparar a eficiência do processo nos dois diferentes tipos de radiação.

Os resultados do gráfico apresentado na Figura 27 mostram que a degradação de NAP foi significativamente mais afetada pela utilização de radiação solar do que radiação UV-A artificial.

Como pode ser visto na Figura 27, a degradação de NAP sofreu maior influência da radiação solar, pois esta fonte de radiação afetou fortemente a cinética e a eficiência de degradação do composto-alvo, sendo obtidos os melhores resultados na presença de luz solar comparada a luz negra.

Figura 27 – Influência da fonte de radiação na degradação de NAP, em água destilada, durante o processo foto-Fenton modificado, utilizando as melhores condições experimentais sob radiação solar (símbolos fechados) e com lâmpadas de luz negra (símbolos abertos). Condições iniciais: $[NAP] = 230 \mu g L^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 0,56 mg L^{-1}$; $[H_2O_2] = 4,1 mg L^{-1}$ e $pH = 7,0$.



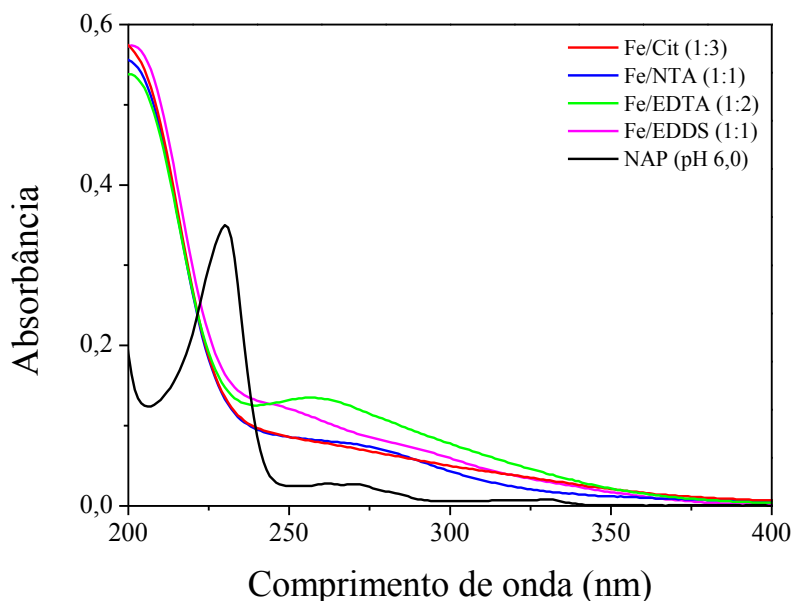
Fonte: A autora.

Isso pode ser explicado pelo fato que somente a energia na região do UV-A está sendo considerada, em virtude do tipo de sensor utilizado, pois como pode-se observar na Figura 29, a radiação UV-B (a partir de 290 nm) também chega à superfície terrestre, dessa forma, contribui para a degradação do composto-alvo.

A Figura 28 mostra os espectros de absorção NAP e dos complexos avaliados neste trabalho na melhor proporção molar Fe/L. Como pode ser visto na Figura 28, existe uma maior sobreposição dos espectros de absorção dos complexos com a região de emissão da radiação solar, a partir de 290 nm, Figura 29 (b), do que com a região de máxima emissão da radiação de lâmpadas de luz negra (350–400 nm), Figura 29 (a).

O espectro de absorção do composto-alvo em pH 6,0, Figura 28, mostra que a possibilidade de que o NAP seja fotolisado na região de máxima emissão de radiação de lâmpadas de luz negra é baixa. De fato, a porcentagem de remoção do composto por fotólise, Figura 25 (b) é menor quando comparada com a degradação obtida pelo emprego do processo foto-Fenton.

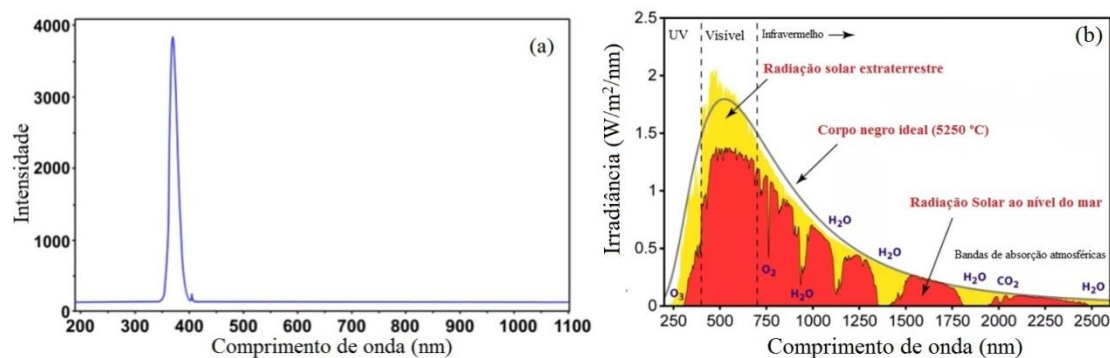
Figura 28 – Espectros de absorção para os complexos Fe/Cit (1:3), Fe/NTA (1:1), Fe/EDTA (1:2) e Fe/EDDS (1:1) em pH 7,0 e para NAP em pH 6,0.



Fonte: A autora.

A Figura 29 (a) e (b) apresenta os espectros de emissão de lâmpadas de luz negra e da radiação solar, respectivamente.

Figura 29 – Espectro de emissão da lâmpada de luz negra (a) e da radiação solar na superfície terrestre (b).



Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2015.

Embora a radiação UV incidente na superfície terrestre seja baixa, a luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação em processos que necessitam de luz, pois além de ser uma fonte de energia natural, reduz o consumo de energia elétrica e, ainda torna o processo ecologicamente viável.

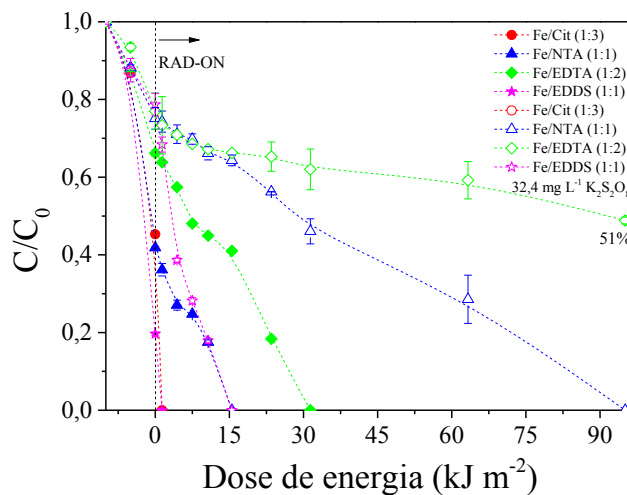
5.4.2. Experimentos com $K_2S_2O_8$ na melhor razão molar dos complexos sob radiação artificial e solar

A degradação de NAP utilizando o agente oxidante persulfato de potássio também foi investigada, a fim de avaliar qual dos dois oxidantes (H_2O_2 ou $K_2S_2O_8$) afeta mais a degradação do composto-alvo. Para isso, o H_2O_2 foi substituído pelo $K_2S_2O_8$, com o intuito de gerar no meio reacional o radical sulfato, o qual assim como o radical hidroxila é capaz de oxidar compostos orgânicos de forma mais seletiva. As radiações artificial e solar foram empregadas, com o intuito de comparar a eficiência nos dois tipos de irradiação.

A concentração de $K_2S_2O_8$ utilizada foi baseada na melhor concentração molar de H_2O_2 ($4,1 \text{ mg L}^{-1}$ equivalente a $120 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) e as proporções molares entre Fe/L empregadas foram àquelas obtidas pela otimização dos parâmetros operacionais.

A Figura 30 apresenta os resultados da degradação de NAP, sob radiação com lâmpadas de luz negra e solar, utilizando o persulfato como oxidante.

Figura 30 – Perfil de degradação de NAP, em água destilada, durante os experimentos foto-Fenton modificado utilizando persulfato nas melhores condições experimentais sob radiação solar (símbolos fechados) e com lâmpadas de luz negra (símbolos abertos). Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,56 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 32,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Os resultados da Figura 30 revelam que a degradação de NAP sob radiação artificial pelo radical sulfato permitiu que sua concentração atingisse o LQ após $15,5 \text{ kJ m}^{-2}$ para Fe/Cit e Fe/EDDS e $95,1 \text{ kJ m}^{-2}$ para Fe/NTA. Uma remoção de 51% de NAP foi observada quando se utilizou o complexo Fe/EDTA.

Estes resultados demonstram que a oxidação do composto-alvo, em água destilada, foi mais afetada pelos HO^\bullet do que pelos radicais sulfato, haja visto que uma melhor eficiência e cinética de degradação foram obtidas quando o oxidante H_2O_2 foi utilizado, sob as mesmas condições operacionais e sob radiação artificial, Figura 23 (c).

Zhang, Ying e colaboradores (2016) demonstraram que os HO^\bullet foram os principais responsáveis pela degradação do ácido ciclohexanoico no processo foto-Fenton modificado pela utilização de EDDS como ligante férrico em meio básico ($\text{pH} = 8,0$).

Embora o radical sulfato apresente um elevado padrão de redução, assim como o radical hidroxila, sua oxidação é mais seletiva (ZHANG, Yqing et al., 2016; STARLING, 2018). Portanto, os melhores resultados de degradação pelo radical hidroxila são justificados pela sua elevada reatividade e baixa seletividade.

Vale ressaltar que em efluentes reais, a seletividade do radical sulfato pode ser um ponto positivo na degradação de NAP, assim, é possível que se obtenha melhores

resultados utilizando o oxidante persulfato, pois como é conhecido, o radical hidroxila reage de forma não seletiva e além do composto-alvo presente no meio também degrada outros compostos orgânicos presentes no efluente (GAUCH; TUQAN; KIBBI, 2015).

Gauch, Tuqan e Kibbi (2015) estudaram a degradação de NAP, ibuprofeno e bisoprolol pelo sistema de persulfato de sódio ativado termicamente e as principais espécies responsáveis pela degradação destes compostos. Para isto, eles utilizaram os álcoois etanol e terc-butílico como sequestradores de radicais, sendo o primeiro responsável por sequestrar tanto o $\text{SO}_4^{\cdot-}$ quanto HO^{\cdot} e o segundo responsável por sequestrar somente o radical HO^{\cdot} . Quando o álcool terc-butílico foi utilizado, os autores evidenciaram que o radical sulfato foi o responsável pela remoção de 90% de NAP após 60 min de reação. Por outro lado, na ausência de ambos sequestradores, ou seja, na presença das duas espécies radicalares, observou-se que as mesmas reagem mais rapidamente com os sequestradores do que com o NAP, com isso, a degradação do composto-alvo é afetada. Os autores confirmam a contribuição do radical hidroxila no sistema, mas sugerem que a degradação de NAP ocorre, principalmente, pelos radicais sulfato e justificam este comportamento à estrutura molecular e grupos funcionais do composto, pois a molécula de NAP apresenta sítios ricos em elétrons, isso o torna susceptível à oxidação por transferência de elétrons, que é o principal mecanismo de ação do radical sulfato.

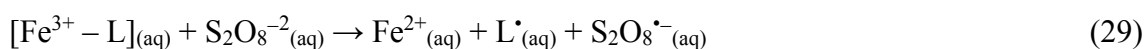
A degradação de NAP pelo processo foto-Fenton solar modificado (símbolos fechados), utilizando o persulfato de potássio, foi mais eficiente que a degradação sob radiação UV-A artificial (símbolos abertos), Figura 30. Assim como a degradação sob radiação solar em que o H_2O_2 foi utilizado, comparada com a degradação sob radiação artificial, Figura 27.

Pode-se observar pela Figura 30 (símbolos fechados), que a concentração de NAP ficou abaixo do LQ após atingir as seguintes doses de energia acumulada: 1,4 kJ m^{-2} para Fe/Cit e Fe/EDDS e, 15,5 e 31,4 kJ m^{-2} para Fe/NTA e Fe/EDTA, respectivamente.

Em termos comparativos, a eficiência de degradação do fármaco utilizando os oxidantes H_2O_2 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, foi a mesma para Fe/Cit e Fe/EDDS, sob radiação solar. Para os demais complexos, a cinética de degradação de NAP foi mais rápida quando se utilizou o peróxido de hidrogênio.

Provavelmente, porque existe um atraso na formação do radical sulfato, quando íons férricos são utilizados, pois a reação destes íons com o agente oxidante presente no

meio gera primeiro o radical persulfato, $S_2O_8^{\bullet-}$, equação (29), o qual apresenta um potencial padrão de oxidação menor que aqueles apresentados pelos radicais sulfato e hidroxila. Posteriormente, a decomposição completa do complexo gera íons ferrosos que reagem rapidamente com o persulfato, equação (4), e forma o radical sulfato (MIRALLES-CUEVAS et al., 2019).



Com base nos resultados da degradação de NAP em água destilada pelo processo foto-Fenton modificado em meio neutro, mediado pela utilização de complexos de ferro. Foi observado um padrão na eficiência de degradação que permite a comparação dos ligantes avaliados neste trabalho. Neste sentido, os ligantes Cit e EDDS tiveram resultados similares, além de proporcionarem os melhores resultados da eficiência de degradação de NAP. Seguidos dos ligantes NTA e EDTA, respectivamente.

Esta ordem de comparação pode ser estendida para os resultados obtidos pela utilização de ambos oxidantes (H_2O_2 e $K_2S_2O_8$) e para os dois tipos de irradiação utilizados. Em termos da fonte de irradiação, é evidente que o uso de luz solar proporcionou maior eficiência de degradação do composto-alvo.

5.5. Experimentos em matriz real (efluente ETE)

5.5.1. Curva analítica de calibração de NAP em efluente ETE

A mudança da matriz aquosa requer a realização de uma nova curva analítica de calibração para monitorar e quantificar o fármaco NAP durante os experimentos de fotodegradação. O preparo das soluções necessita que o efluente ETE seja previamente filtrado para eliminar os SS que interferem na determinação do composto-alvo por CLAE. Após o devido preparo das amostras, as mesmas foram submetidas à análise empregando-se o mesmo método cromatográfico definido para o NAP em água destilada.

O tempo de retenção de NAP em efluente ETE mudou ao utilizar a mesma proporção da fase móvel utilizada em água destilada (75% MeOH:25% HAc), passou de

6,4 para 5,1 min e neste mesmo tempo, observou-se a formação de um pico cromatográfico. Portanto, testou-se novas proporções entre a fase móvel, Tabela 7.

Tabela 7 – Influência da proporção entre as fases móveis (metanol e HAc) nos tempos de retenção do composto-alvo e volume morto, em efluente ETE.

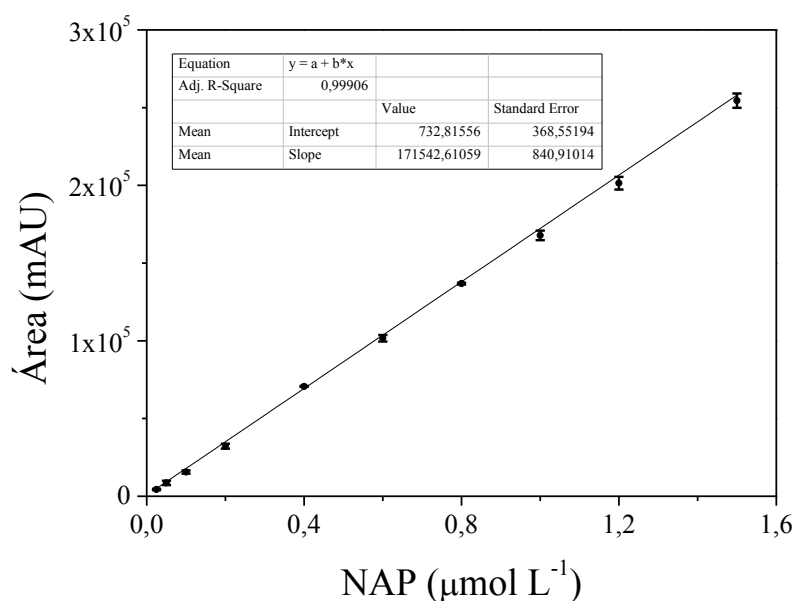
MeOH:HAc (% v/v)	Volume morto (min)	Tempo de retenção (min)
65:35	3,8	10,7
70:30	3,8	7,3
75:25	3,8	5,1

Fonte: A autora.

A proporção de 65% MeOH:35% HAc (v/v) foi escolhida, pois apresentou um tempo de retenção de 10,7 min. Nestas condições, o tempo de corrida definido foi de 12 minutos. Embora a proporção de 70% MeOH:30% HAc (v/v) tenha proporcionado o melhor tempo de retenção do composto-alvo, sem interferência, ela apresentou um pico cromatográfico com uma base muito larga, portanto, a mesma não foi escolhida.

Após a escolha da metodologia a ser utilizada, fez-se a curva analítica de NAP em ETE e pH 7,0. Preparou-se 12 soluções de NAP com concentrações distintas (de 0,00625 a 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$), as quais foram injetadas no cromatógrafo líquido (em triplicata), sendo o NAP monitorado em 230 nm. A Figura 31 apresenta a curva analítica do NAP em efluente ETE.

Figura 31 – Curva analítica de calibração do fármaco NAP ($\lambda = 230 \text{ nm}$) em efluente ETE e pH 7,0.



Fonte: A autora.

Os LD e LQ pelo método da curva foram calculados utilizando-se os parâmetros da curva analítica e as equações (21) e (22), sendo eles iguais a 1,6 e 5,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Assim como feito anteriormente, tais figuras de mérito também foram calculadas pelo método sinal/ruído, pois o método da curva não reflete a realidade. Dessa forma, verificou-se que o LD e o LQ foram iguais a 5,8 e 19 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A Tabela 8 apresenta um resumo das figuras de mérito, faixa linear de trabalho, coeficiente de correlação e equação da reta da curva analítica obtidos para o NAP em efluente ETE.

Tabela 8 – Equação da reta da curva analítica de calibração, figuras de mérito, faixa linear de trabalho e coeficiente de correlação obtidos para o NAP em efluente ETE.

Composto-alvo	Curva analítica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
NAP (efluente ETE)	$Y = 732 + 1,72 \times 10^5 x$	0,00625 – 1,5	0,9991	5,8	19

Fonte: A autora.

5.6. Otimização dos parâmetros operacionais dos experimentos foto-Fenton modificado em efluente ETE sob radiação solar

5.6.1. Influência da fonte de ferro e da $[\text{Fe}^{3+}]$ sob radiação solar

O efluente ETE (Tabela 9), o qual foi utilizado como matriz aquosa fortificada com o composto-alvo deste trabalho possui diversos interferentes, como substâncias orgânicas (ácidos húmicos e fúlvicos) e inorgânicas (carbonato, nitrato, sulfato, cloreto e etc) naturais, além de microorganismos patogênicos. Os parâmetros físico-químicos que conferem as propriedades físicas, químicas e a composição da matriz foram obtidos pela caracterização do efluente ETE, de acordo com dados fornecidos pelo Laboratório Bioética Ambiental e análises realizadas no Laboratório de Pesquisa do grupo.

Tabela 9 – Parâmetros físico-químicos da caracterização do efluente ETE.

Parâmetro físico-químico	Resultado
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	242
Carbono Inorgânico (mg C L ⁻¹)	50,9
Carbono Orgânico (mg C L ⁻¹)	38,8
Carbono Total (mg C L ⁻¹)	89,7
Condutividade (µS cm ⁻¹)	897
Cor (mg L ⁻¹ Pt/Co)	337
Cloreto (mg L ⁻¹)	140
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	67
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	259
<i>Escherichia coli</i> (NMP/ 100 mL)	1,67 × 10 ⁶
Ferro Total Dissolvido (mg L ⁻¹)	1,2
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	3,9
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,9
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	38,4
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	< 10
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	< 0,10
pH	7,5
Sólidos Dissolvidos (mg L ⁻¹)	335
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	0
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	377
Sulfato (mg L ⁻¹)	27,6
Turbidez (NTU)	6,4

Fonte: AMBIENTAL, Bioética 2019.

DQO: Demanda Química de Oxigênio **DBO:** Demanda Bioquímica de Oxigênio

NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez **µS cm⁻¹:** microsiemens por centímetro

NMP/ 100 mL: Número mais provável

Primeiramente, avaliou-se o efeito de ligantes orgânicos na degradação de NAP em meio neutro pelo processo foto-Fenton modificado, em água destilada. Sabe-se que esta metodologia não leva em consideração as interações entre o contaminante ou o oxidante e os componentes da matriz e, que a presença de interferentes no meio reacional influencia a eficiência do processo foto-Fenton modificado na degradação do contaminante. Logo, é necessário testar a proposta do POA, avaliada neste trabalho, na matriz de interesse para que se tenha conclusões objetivas e reais sobre a eficácia do processo, adequando-o com a avaliação de novas otimizações dos parâmetros operacionais utilizando a matriz real.

Dessa forma, o processo foto-Fenton solar modificado em pH 7,0 foi empregado a fim de avaliar as seguintes concentrações de íons férricos: 1,2 mg L⁻¹, 1,7 e 3,4 mg

L^{-1} , sendo que $1,2 \text{ mg } L^{-1}$ é a concentração de Fe^{3+} natural do efluente e para $1,7$ e $3,4 \text{ mg } L^{-1}$ considerou-se a concentração de ferro presente no efluente.

Fixou-se a concentração de H_2O_2 em $555 \text{ mg } L^{-1}$, a qual foi definida com base na concentração ótima deste oxidante definida em água destilada somada ao produto da multiplicação da DQO e o fator de $2,125$, referente a quantidade de oxigênio necessária para a mineralização. As proporções molares entre Fe/L foram aquelas obtidas pela otimização dos parâmetros operacionais em água destilada ($1:1$ Fe/NTA e Fe/EDDS; $1:2$ Fe/EDTA e $1:3$ Fe/Cit).

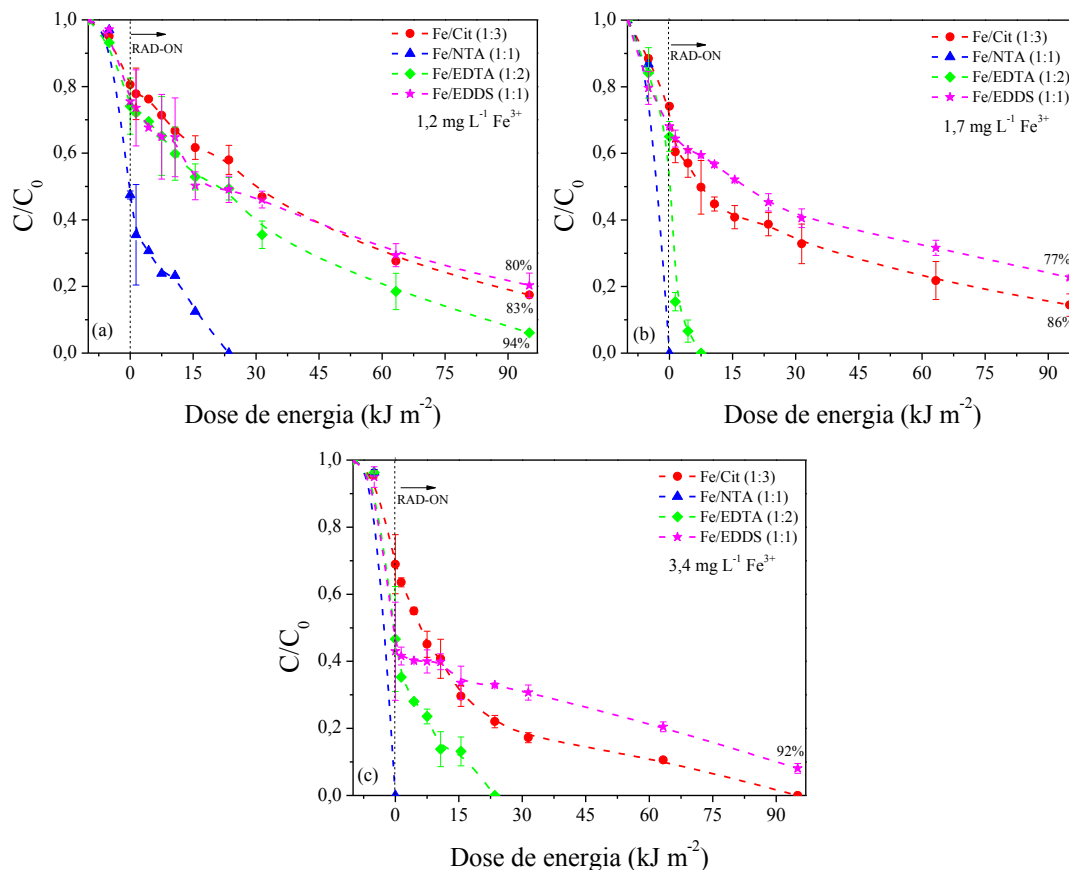
A Figura 32 (a-c) apresenta a degradação do fármaco NAP em efluente ETE pelo processo foto-Fenton solar modificado. É possível observar que a degradação de NAP é mais afetada quando o complexo Fe/NTA foi utilizado, sendo que a concentração do fármaco atingiu o LQ ($< 19 \mu\text{g } L^{-1}$) após acumular uma dose de energia de $23,5 \text{ kJ m}^{-2}$ utilizando-se $1,2 \text{ mg } L^{-1}$ de Fe^{3+} e, 0 min de irradiação utilizando-se $1,7$ e $3,5 \text{ mg } L^{-1}$. O emprego de $1,2 \text{ mg } L^{-1}$ de Fe^{3+} , Figura 32 (a), proporcionou remoções de NAP iguais a 83 , 94 e 80% após atingir uma dose de energia acumulada de $95,1 \text{ kJ m}^{-2}$ utilizando-se Fe/Cit, Fe/EDTA e Fe/EDDS, respectivamente.

O aumento na concentração de íons férricos de $1,2$ para $1,7 \text{ mg } L^{-1}$ aumentou expressivamente a cinética de degradação de NAP para os complexos Fe/NTA e Fe/EDTA. Por outro lado, o ganho de cinética foi menor ao utilizar Fe/Cit e Fe/EDDS, conforme pode ser visto na Figura 32 (b). O mesmo foi observado quando avaliou-se $3,4 \text{ mg } L^{-1}$ de Fe^{3+} , para esta concentração, a cinética de degradação de NAP utilizando-se Fe/EDTA diminuiu comparado à de $1,7 \text{ mg } L^{-1}$ de Fe^{3+} , Figura 32 (c).

A adição de elevadas concentrações de ferro para tratamento do efluente não é uma atitude considerada ambientalmente correta, pois aumenta a quantidade de lodo, além de onerar ainda mais o processo e dificultar a penetração de luz na solução a ser degradada, este último fator pode ser ainda mais agravado no efluente utilizado, considerando a elevada turbidez ($6,4 \text{ NTU}$).

Vale ressaltar que outros parâmetros operacionais, como a concentração de H_2O_2 , também afetam a cinética e eficiência de degradação e, sabendo que a otimização realizada neste trabalho foi feita de forma univariada, optou-se por avaliar diferentes concentrações dessa variável, utilizando a concentração de ferro naturalmente presente no efluente, visto que não houve ganhos expressivos no uso de maiores concentrações de ferro, principalmente quando EDDS e Cit foram utilizados.

Figura 32 – Influência da fonte de ferro e da $[\text{Fe}^{3+}]$, (a) $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $3,4 \text{ mg L}^{-1}$, durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 555 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Assim, a utilização de $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} (concentração já presente no efluente), Figura 32 (a), foi capaz de promover altas porcentagens de remoção de NAP em matriz real para todos os complexos avaliados. Assim, para os próximos experimentos de fotodegradação optou-se por trabalhar com a concentração de ferro naturalmente presente no efluente.

De La Cruz e colaboradores (2013) também sugeriram que não é necessário adição de ferro adicional para realização do processo foto-Fenton em efluentes domésticos que contenham uma quantidade de ferro total equivalente a $1,6 \text{ mg L}^{-1}$, pois os resultados do estudo demonstraram que as porcentagens médias globais para a degradação de 22 contaminantes emergentes foram similares quando adicionou-se 0; 2 ou 4 mg L^{-1} de Fe^{3+} (83, 83 e 84%, respectivamente). De acordo com os autores, tais

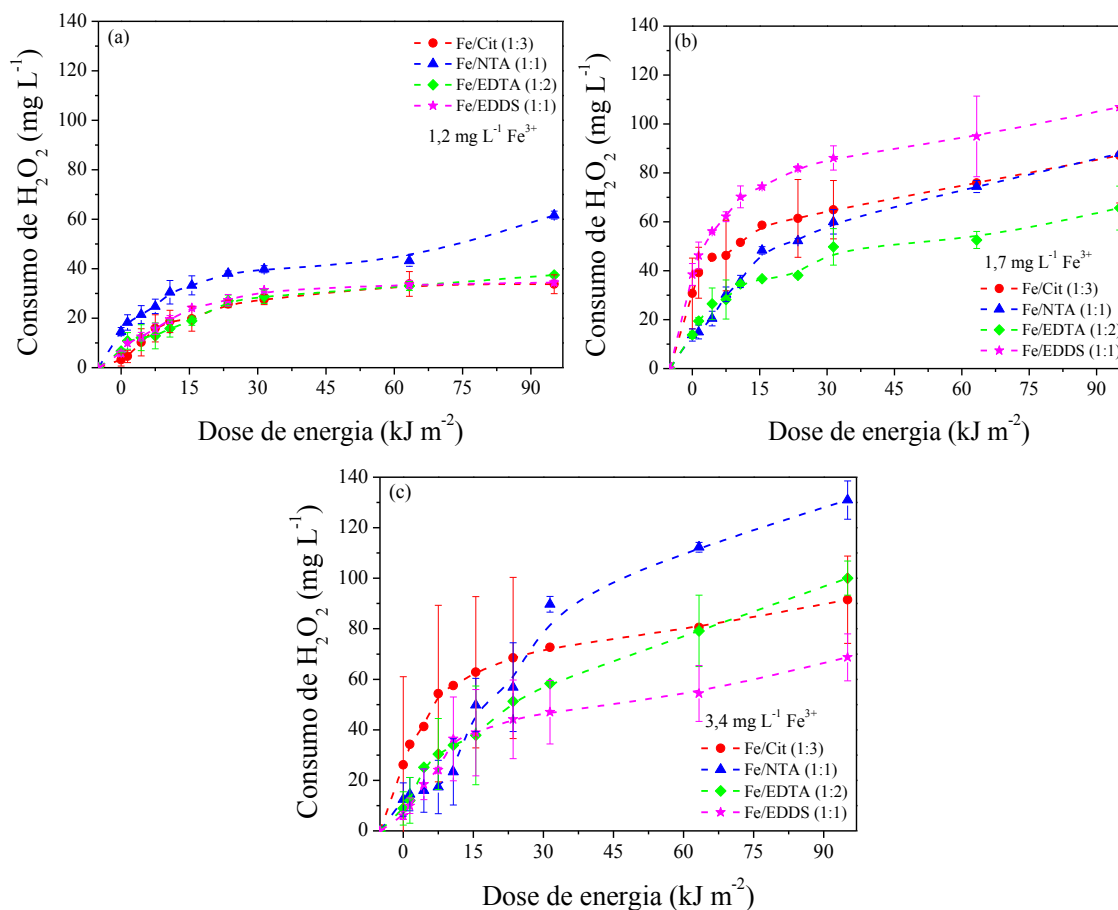
resultados podem ser explicados em função da diminuição da transmitância da luz no sistema, a qual diminuiu conforme aumentou-se a concentração de ferro.

Ribeiro e colaboradores (2019) fizeram uma revisão dos efeitos de matriz e dentre os eliminadores de HO[•] em águas naturais, segundo eles, os principais sequestradores são os íons carbonato/bicarbonato e brometo. Portanto, a presença destes deve ser considerada na otimização do processo escolhido. Outro fator importante que deve ser destacado é que quanto maior a complexidade da matriz espera-se que a cinética de degradação do contaminante seja menor, devido à competição entre o composto-alvo e as espécies orgânicas e inorgânicas pelo oxidante. Para os processos que utilizam radiação UV, a coexistência de diversas substâncias provoca efeitos de inibição como a absorção e atenuação da luz, formação de complexos menos ativos entre a matéria orgânica presente no efluente e o ferro, desativando, dessa forma, o catalisador de Fenton. Em contrapartida, existem espécies presentes no efluente capazes de promoverem espécies reativas de oxigênio, como por exemplo, a fotólise do nitrato (NO₃⁻) em $\lambda < 240$ nm, pode produzir espécies radicalares como o HO[•] e NO₂[•], que por sua vez contribuem com a fotodegradação de contaminantes via fotólise indireta. A presença de ferro natural no efluente também contribui com a ocorrência natural do processo Fenton e/ou foto-Fenton.

É importante destacar que o pH das misturas contendo NAP em efluente ETE + Fe/L (dados não apresentados) ficou entre 7,0 e 8,4 durante o processo para todos os complexos. Além disso, foi monitorado o consumo de H₂O₂, Figura 33 (a-c).

Conforme pode ser observado na Figura 33 (a-c), embora um maior consumo do oxidante tenha sido observado quando utilizou-se as concentrações de 1,7 e 3,4 mg L⁻¹ de Fe³⁺ quando comparado ao experimento com 1,2 mg L⁻¹ de Fe³⁺, esse consumo está relacionado às reações paralelas ineficientes, haja visto que a melhora na cinética e/ou eficiência de degradação de NAP foi pouco significativa, principalmente quando Fe/EDDS e Fe/Cit foram utilizados.

Figura 33 – Influência da fonte de ferro e da $[Fe^{3+}]$, (a) $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, (b) $1,7 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $3,5 \text{ mg L}^{-1}$ no consumo de H_2O_2 , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 555 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.

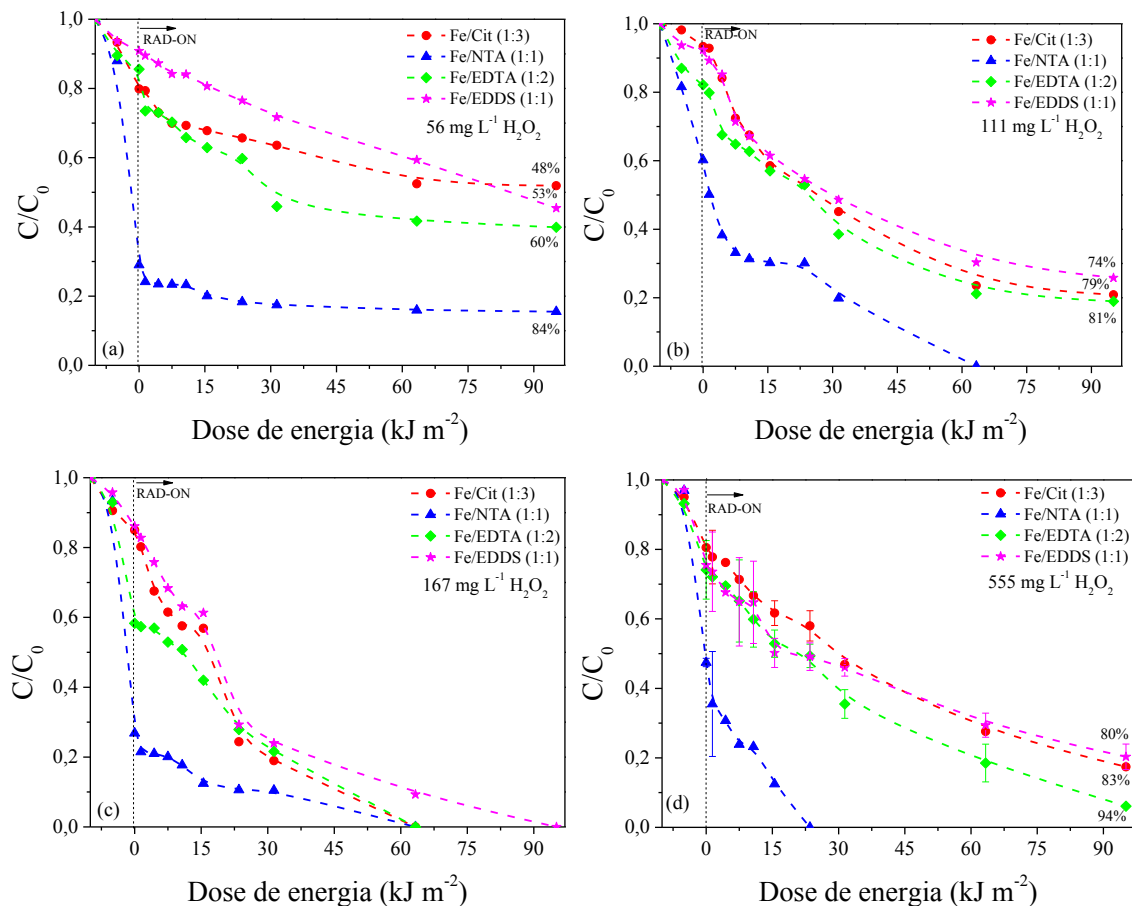


Fonte: A autora.

5.6.2. Influência da $[H_2O_2]$ sob radiação solar

Após a otimização da concentração de íons férricos, realizou-se a avaliação da concentração ótima de H_2O_2 na degradação de NAP em matriz real pelo processo foto-Fenton modificado em condições neutras, pois como pode-se observar na Figura 33 (a) ao final do experimento ainda havia um residual muito elevado do oxidante. Dessa forma, as seguintes concentrações do agente oxidante foram avaliadas: 56, 111, 167 e 555 mg L^{-1} . A Figura 34 (a-d) apresenta os gráficos com os resultados da degradação do fármaco.

Figura 34 – Influência da $[H_2O_2]$, (a) 56 mg L^{-1} , (b) 111 mg L^{-1} , (c) 167 mg L^{-1} e (d) 555 mg L^{-1} , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Os resultados da degradação de NAP em efluente ETE na presença de 56 mg L^{-1} de H_2O_2 e $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} , Figura 34 (a), indicam que foi possível obter remoções do fármaco iguais a: 84, 60, 53 e 48% quando os complexos Fe/NTA, Fe/EDTA, Fe/EDDS e Fe/Cit foram empregados, respectivamente. Ao aumentar a concentração de H_2O_2 para 111 mg L^{-1} , Figura 34 (b), observou-se uma melhora na cinética de degradação do fármaco para todos os complexos, sendo que a sua concentração ficou abaixo do LQ ($< 19 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após atingir $63,3 \text{ kJ m}^{-2}$ de dose de energia acumulada utilizando Fe/NTA.

A análise da Figura 34 (c) permitiu inferir que o emprego de 167 mg L^{-1} de H_2O_2 proporcionou degradação efetiva do fármaco para todos os complexos avaliados, pois a concentração de NAP ficou abaixo do LQ ($< 19 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após atingir $63,3 \text{ kJ m}^{-2}$

de dose de energia acumulada utilizando Fe/NTA, Fe/EDTA e Fe/Cit, já para Fe/EDDS foi necessário uma dose acumulada de $95,1 \text{ kJ m}^{-2}$.

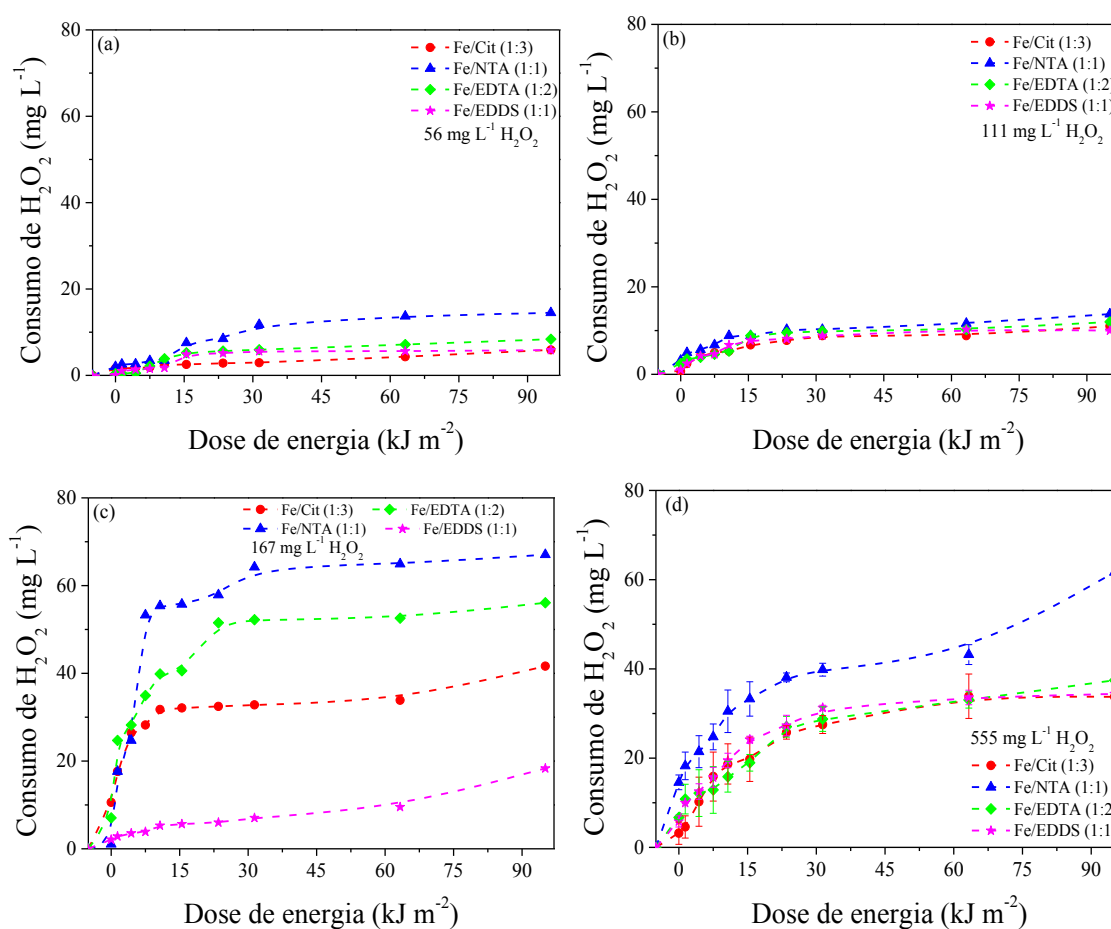
É possível notar que a eficiência de degradação de NAP permaneceu a mesma, utilizando-se Fe/NTA, no entanto, houve uma melhora na cinética ao aumentar a concentração do oxidante para 167 mg L^{-1} . Para os demais complexos é nítido que este aumento ocasionou em uma melhora tanto na eficiência quanto na cinética de degradação do composto-alvo.

Por outro lado, observa-se que na presença de 555 mg L^{-1} de H_2O_2 , Figura 34 (d), e utilizando-se o complexo Fe/NTA, a eficiência do processo também foi a mesma e houve apenas uma redução da dose de energia acumulada, enquanto para os demais complexos notou-se um decaimento tanto na eficiência quanto na cinética, o que justifica a escolha da concentração de 167 mg L^{-1} de H_2O_2 para degradação de NAP em matriz real, na presença de $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e pH inicial 7,0.

O consumo do agente oxidante também foi analisado, os resultados são apresentados na Figura 35 (a-d). Como pode ser observado na Figura 35 (a-b) o consumo de H_2O_2 foi muito inferior aquele adicionado inicialmente, isso corrobora com as respectivas porcentagens de remoção do composto-alvo, Figura 34 (a-b).

Além disso, um aumento no consumo de peróxido de hidrogênio foi observado ao aumentar sua concentração, Figura 35 (c-d), por isso, é natural que os resultados de degradação do composto-alvo sejam melhores quando maiores quantidades de oxidante são adicionadas. Contudo, como dito anteriormente, o oxidante também pode atuar na degradação dos outros compostos presentes no efluente. Dessa forma, nem sempre a escolha da melhor concentração do oxidante será a maior dentre as avaliadas, pois diversas reações também ocorrem no sistema.

Figura 35 – Influência da $[H_2O_2]$, (a) 56 mg L^{-1} , (b) 111 mg L^{-1} , (c) 167 mg L^{-1} e (d) 555 mg L^{-1} , no consumo de H_2O_2 , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



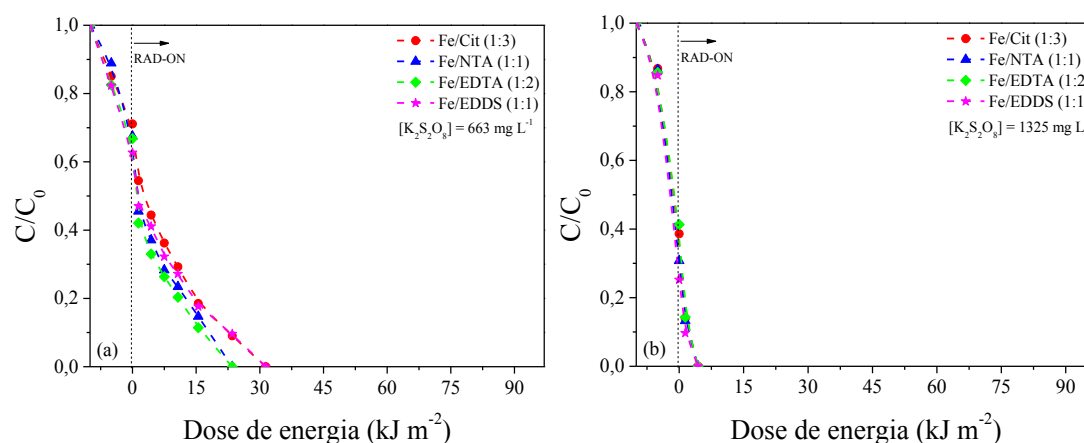
Fonte: A autora.

5.6.3. Influência da $[K_2S_2O_8]$ sob radiação solar

O persulfato de potássio foi o outro agente oxidante utilizado neste trabalho para avaliação do efeito de ligantes orgânicos na degradação de NAP em efluente ETE. Na aplicação real do processo foto-Fenton solar modificado, a concentração de persulfato foi um dos parâmetros otimizados, para isso, testou-se concentrações iguais a 663 e 1325 mg L^{-1} de $K_2S_2O_8$. A concentração de 1325 mg L^{-1} foi baseada na concentração molar ótima de H_2O_2 (167 mg L^{-1} equivalente a $4,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e, a partir desta concentração, optou-se por avaliar outra concentração com a metade do valor já definido.

A Figura 36 (a-b) apresenta os gráficos de degradação de NAP em efluente ETE, utilizando o persulfato como agente oxidante.

Figura 36 – Influência da $[K_2S_2O_8]$, (a) 663 mg L^{-1} e (b) 1325 mg L^{-1} , durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

A degradação de NAP em efluente ETE utilizando como agente oxidante o $K_2S_2O_8$ apresentou ótimos resultados de degradação do fármaco para todos os complexos avaliados e concentrações testadas. A concentração de NAP ficou abaixo do LQ ($< 19 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após atingir uma dose de energia acumulada de $23,5 \text{ kJ m}^{-2}$ para Fe/NTA e Fe/EDTA e $31,4 \text{ kJ m}^{-2}$ para Fe/Cit e Fe/EDDS empregando uma concentração de 663 mg L^{-1} de $K_2S_2O_8$, Figura 36 (a).

A utilização de 1325 mg L^{-1} do oxidante, Figura 36 (b), proporcionou um decaimento apenas na dose de energia acumulada, sendo observada a mesma eficiência do processo, ou seja, a concentração de NAP ficou abaixo do LQ ($< 19 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) após atingir uma dose de energia acumulada de $4,4 \text{ kJ m}^{-2}$ para todos os complexos. Sendo assim, a concentração de 663 mg L^{-1} de $K_2S_2O_8$, $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e pH inicial 7,0, foi suficiente para ocasionar a máxima degradação de NAP em efluente doméstico.

Além disso, a degradação de NAP em efluente ETE foi mais afetada pelos radicais sulfato do que pelos radicais hidroxila. Esses resultados podem ser justificados pela seletividade do radical sulfato, o qual reage com compostos que possuem sítios ativos ricos em elétrons pelo mecanismo de transferência eletrônica, como é o caso da molécula do naproxeno. Por isso, é natural que na presença de interferentes, tais como:

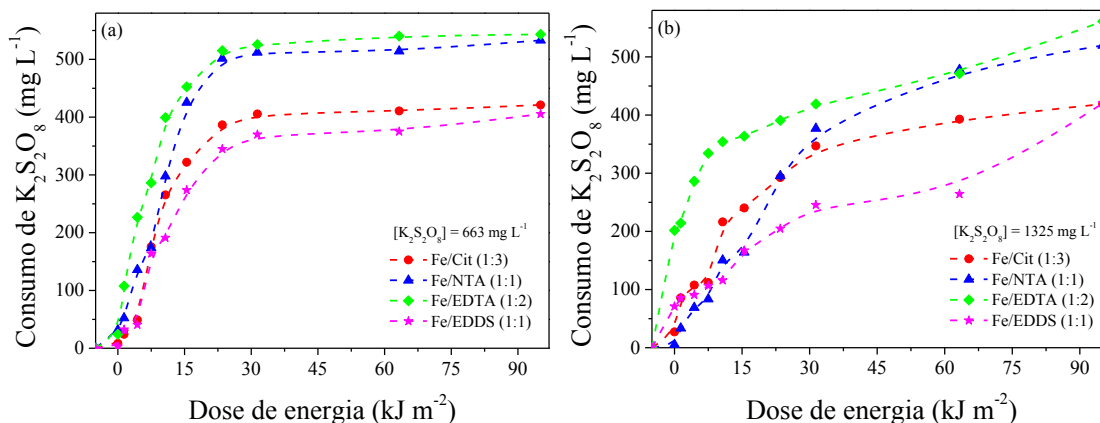
matéria orgânica e íons inorgânicos presentes no efluente ETE, a molécula de NAP tenha maior sensibilidade à degradação pelo radical sulfato.

Outro fato importante que deve ser mencionado é que o pH das misturas contendo NAP em efluente ETE + Fe/L (dados não apresentados) ficaram entre 7,0 e 8,4. É conhecido que o radical hidroxila tem um potencial padrão de redução menor em valores de pH mais elevados, enquanto o contrário é observado para o radical sulfato (ZHANG, Yiqing et al., 2016). Logo, quando o meio reacional é básico, o radical sulfato atua mais eficientemente na degradação do composto-alvo, especificamente, de NAP.

Além disso, a influência do íon bicarbonato sobre os sistemas que utilizam persulfato é menos significativa quando comparada com os sistemas que utilizam o peróxido de hidrogênio, pois a taxa de reação entre o bicarbonato e o radical hidroxila ($8,5 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$) é cerca de 3 vezes maior que sua reação com o radical sulfato ($2,8 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1}$). Assim como o bicarbonato, o cloreto também pode reduzir a eficiência de degradação em POA, reagindo com as espécies reativas de oxigênio para formar espécies radicalares menos reativas, no entanto, o cloreto reage mais lentamente com o radical sulfato do que com o radical hidroxila, logo, sua influência em sistemas UV/K₂S₂O₈ é menos significativa (ZHANG, Yiqing et al., 2016).

A Figura 37 (a-b) mostra o consumo de persulfato durante os experimentos de fotodegradação. Como pode ser observado, o consumo do oxidante foi maior quando utilizou-se a concentração de $663 \text{ mg L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Figura 37 (a) e, ao final dos outros experimentos, Figura 37 (b) ainda havia um residual elevado do oxidante. Além disso, é possível notar que em todos os experimentos, os complexos que mais consumiram o persulfato foram: Fe/NTA e Fe/EDTA.

Figura 37 – Influência da $[K_2S_2O_8]$, (a) 663 mg L^{-1} e (b) 1325 mg L^{-1} , no consumo de $K_2S_2O_8$ durante a degradação de NAP, em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Condições iniciais: $[NAP] = 230 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Outro aspecto importante na avaliação dos ligantes orgânicos foi o fato de que foi observada uma mudança no perfil de degradação do composto-alvo ao alterar a matriz aquosa e o agente oxidante, ou seja, quando utilizou-se água destilada, a degradação de NAP foi afetada pela seguinte ordem, para ambos oxidantes: Fe/Cit, Fe/EDDS, Fe/NTA e FeEDTA, enquanto em efluente ETE, para H_2O_2 foi: Fe/NTA, Fe/Cit, Fe/EDTA e Fe/EDDS e, para $K_2S_2O_8$ foi: Fe/NTA, Fe/EDTA, Fe/Cit e Fe/EDDS. Isso demonstra que a composição da matriz influencia fortemente as condições experimentais, eficiência de degradação do composto-alvo e, principalmente, a escolha do ligante.

5.6.4. Experimentos controle na ausência e na presença de radiação solar

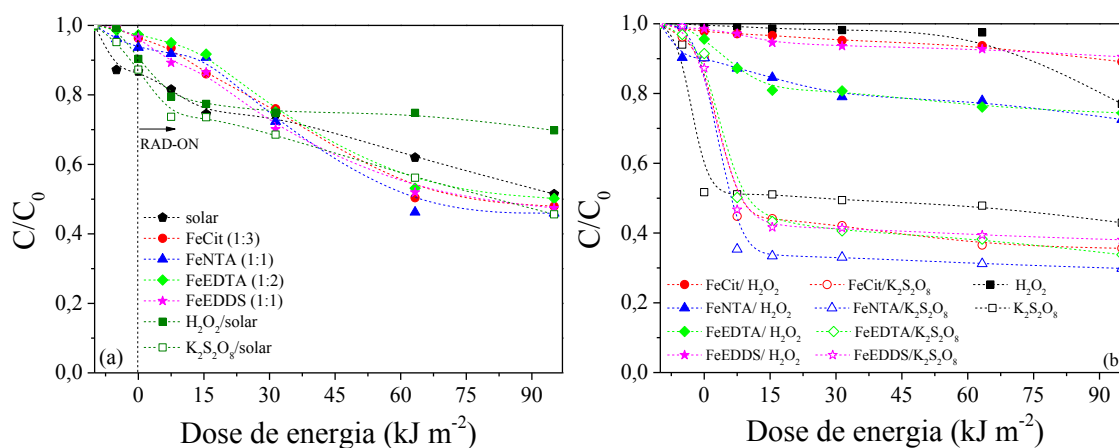
Os experimentos controle (fotólise, FeL/solar, H_2O_2 /solar, $K_2S_2O_8$ /solar, FeL/ H_2O_2 , FeL/ $K_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ e H_2O_2) foram realizados também em efluente ETE, a fim de comparar com o processo foto-Fenton modificado proposto, Figura 38 (a-b). Conforme pode ser observado na Figura 38 (a), a porcentagem de remoção de NAP em efluente ETE por fotólise foi de 49%, enquanto, na ausência de interferentes foi 58%, Figura 25 (b).

Quando os complexos foram irradiados, Figura 38 (a), observa-se que o decaimento na concentração de NAP foi maior que o observado quando apenas o

processo Fenton foi aplicado, Figura 38 (b). Além disso, as remoções foram menores que 54% sob irradiação e 28% com a aplicação do processo Fenton utilizando-se H_2O_2 . Ao irradiar a solução de NAP em efluente ETE apenas com os oxidantes, Figura 38 (a), as remoções foram iguais a 30% com H_2O_2 e 54% com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, isso demonstra a necessidade de aplicação do processo foto-Fenton utilizando-se os complexos orgânicos de ferro.

Por outro lado, é nítido que quando o persulfato foi utilizado, Figura 38 (a-b), as remoções do composto-alvo foram maiores do que aquelas observadas quando o peróxido de hidrogênio foi empregado, tanto na presença quanto na ausência dos complexos. Isso se deve ao fato da geração do radical sulfato no meio reacional, o qual pode ser ativado por metal de transição, como os íons Fe^{3+} que já estavam presentes no efluente.

Figura 38 – Experimentos controle em efluente ETE (fotólise, FeL/solar, H_2O_2 /solar, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /solar, FeL/ H_2O_2 , FeL/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2O_2), (a) na presença e (b) na ausência de radiação solar. Condições iniciais: $[\text{NAP}] = 230 \mu\text{g L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 167 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 663 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,0$.



Fonte: A autora.

Embora as porcentagens de remoção de NAP em efluente ETE, no escuro e, utilizando-se persulfato tenham sido significativas ($< 70\%$), os experimentos controle indicam que a eficácia no desempenho de degradação de NAP é devido à combinação dos complexos com o agente oxidante e radiação solar pelo processo foto-Fenton modificado.

5.7. Comparação econômica do custo total do processo para ambas matrizes, oxidantes e ligantes

Tendo em vista que a realização deste trabalho tem como intuito a avaliação de ligantes orgânicos na degradação de NAP, foi feito um estudo de comparação econômica do custo total do processo empregado para as matrizes aquosas, ligantes e agentes oxidantes avaliados no tratamento. É importante enfatizar que embora a concentração de citrato utilizada seja maior que a concentração dos demais ligantes, seu custo é muito menor, conforme pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores dos ligantes Cit, NTA, EDTA e EDDS por kg, considerando reagente de grau analítico.

Ligante	Custo (R\$ kg ⁻¹)
Cit (Synth)	29,00
NTA (Sigma-Aldrich)	960,00
EDTA (Synth)	162,00
EDDS (Sigma-Aldrich)	20.600,00

Fonte: MERCK, 2019.

A quantidade de carbono orgânico adicionado nas soluções de NAP de acordo com o ligante utilizado foi igual a 2,16; 0,72; 2,40 e 1,20 mg L⁻¹ de carbono para Cit, NTA, EDTA e EDDS, respectivamente, em água destilada e, em efluente ETE, nesta mesma ordem, 4,54; 1,51; 5,0 e 2,52 mg L⁻¹ de carbono.

O custo total do processo foi calculado para todos os complexos nas melhores condições experimentais definidas neste trabalho. Ele corresponde à soma dos custos com a energia elétrica (Custo/UV), dos custos com o ligante (Custo/L) e dos custos com o oxidante (Custo/Ox), equação (30) (ZHANG, Yiqing et al., 2016):

$$\text{Custo}_{\text{total}} = (\text{Custo}/_{\text{UV}}) + (\text{Custo}/_{\text{L}}) + (\text{Custo}/_{\text{Ox}}) \quad (30)$$

O Custo/UV é baseado na quantidade de energia elétrica necessária para degradar 90% a concentração do composto-alvo em 1 m³, ele pode ser calculado a partir das equações (31) e (32):

$$E_{\text{E}/\text{UV}} = \frac{0,0384 \times P}{V \times k} \quad (31)$$

$$\text{Custo}_{UV} (\text{R\$ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}) = E_{E/UV} (\text{kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}) \times \text{Custo da eletricidade} (\text{R\$ kWh}^{-1}) \quad (32)$$

Onde, P é a potência da lâmpada (kW), V é o volume (m³) do efluente tratado e k é a constante de taxa de pseudo-primeira ordem de NAP (min⁻¹) (BOLTON et al., 2001). O custo do ligante pode ser calculado a partir da dose utilizada para tratar 1 m³ multiplicado pelo seu preço. O valor do kWh da eletricidade no Estado de Minas Gerais é R\$ 0,63. A Tabela 11 apresenta os valores associados ao custo total do tratamento utilizando radiação artificial para ambos oxidantes e ligantes avaliados neste trabalho.

Tabela 11 – Comparação econômica do custo total de tratamento de 1 m³ de solução aquosa de NAP (230 µg L⁻¹) utilizando Cit, NTA, EDTA e EDDS e os oxidante H₂O₂ e K₂S₂O₈.

Água destilada								
	UV-A/H ₂ O ₂ ^a				UV-A/K ₂ S ₂ O ₈ ^b			
	Cit	NTA	EDTA	EDDS	Cit	NTA	EDTA	EDDS
k (min⁻¹)	0,0822	0,0751	0,0294	0,0906	0,0776	0,0247	0,0085	0,0970
R²	0,7308	0,9659	0,9660	0,7659	0,8613	0,9923	0,7860	0,7734
t_{1/2} (min)	8,5	9,3	23,6	7,7	18,5	121,6	81,5	14,1
Custo_{UV} (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	5,9	6,5	16,7	5,4	6,24	50,19	53,8	4,99
Custo_L (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	0,3	2,5	1,2	73,8	0,3	2,5	1,2	73,8
Custo_{Ox} (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	0,34	0,34	0,34	0,34	1,94	1,94	1,94	1,94
Custo_{total} (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	6,54	9,34	18,24	79,54	8,48	54,63	56,94	80,73

Fonte: A autora.

a: [H₂O₂] = 4,1 mg L⁻¹ e R\$ 25,00 L⁻¹

b: [K₂S₂O₈] = 32,4 mg L⁻¹ e R\$ 60,00 kg⁻¹

De acordo com os dados da Tabela 11, o custo elétrico foi praticamente o mesmo para os ligantes Cit, NTA e EDDS, utilizando-se como oxidante o H₂O₂. Contudo, considerando o custo de cada ligante individualmente, o Cit foi o que apresentou o menor valor. Assim, o custo total do processo para Cit foi o menor dentre os demais ligantes avaliados.

A Tabela 11 também mostra que a utilização do oxidante persulfato de potássio implicou em elevados custos elétricos, principalmente para os ligantes NTA e EDTA, em virtude da constante cinética apresentar valores baixos, indicando que as cinéticas das reações foram mais lentas quando comparadas com as cinéticas dos outros ligantes. Isso refletiu diretamente no custo total do processo, o qual foi significativamente maior

ao utilizar $K_2S_2O_8$, para todos os ligantes, comparando com o custo total quando utilizou-se H_2O_2 como oxidante. É possível notar que no sistema UV-A/ $K_2S_2O_8$, dentre os ligantes avaliados, o citrato também apresentou o menor custo total do processo.

Apesar da constante cinética de reação, nos experimentos em que EDDS foi utilizado, ser maior e, portanto, apresentar uma economia energética ligeiramente menor que o Cit, o uso deste ligante ainda é mais viável, mesmo que numa proporção com íons férricos 3 vezes maior.

Além do custo, outros fatores corroboram para a utilização do citrato como ligante, tais como, o fato dele estar presente em produtos naturais como frutas cítricas. Villegas-Guzman e colaboradores (2017) utilizaram o suco e o extrato das cascas de limão e laranja, dois produtos naturais ricos em ácido cítrico e que são facilmente encontrados, para inativação bacteriana e degradação de efluente secundário pelo processo foto-Fenton solar, a fim de valorizar os resíduos alimentares e aprimorar o POA, tornando-o uma alternativa ecológica e verde. Os resultados demonstraram que o uso de suco de limão proporcionou total inativação da bactéria *E. coli* após 180 min de tratamento. A eficiência no desempenho do processo utilizando o suco de limão está associada à sua composição, que além do ácido cítrico também possui outros ácidos orgânicos como principais constituintes (ácido ascórbico e tartárico).

Para o cálculo dos custos do processo em matriz real, apenas o valor dos ligantes e dos oxidantes devem ser levados em consideração, haja visto que não houve gastos com energia elétrica, pois a radiação solar foi utilizada. A Tabela 12 mostra os valores do custo total do tratamento de efluente ETE utilizando radiação solar para ambos agentes oxidantes e ligantes avaliados.

De acordo com a Tabela 12 e, considerando o custo-benefício do tratamento de degradação de NAP em efluente ETE, a utilização do ligante Cit e ambos agentes oxidantes proporcionou o menor custo total do tratamento de 1 m^3 de efluente. A Tabela 12 também apresenta os tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para as reações na matriz real e os respectivos oxidantes utilizados.

Embora o processo em que o agente oxidante persulfato de potássio foi utilizado tenha sido mais caro, comparado ao processo que utilizou H_2O_2 , há um ganho em termos de tempo de tratamento, pois, é possível realizar o processo em um volume de efluente, cerca de 3 vezes maior com $K_2S_2O_8$ utilizando o mesmo tempo de tratamento obtido para H_2O_2 .

Tabela 12 – Comparação econômica do custo total de tratamento de 1 m³ de efluente ETE contendo 230 µg L⁻¹ de NAP utilizando Cit, NTA, EDTA e EDDS e os oxidantes H₂O₂ e K₂S₂O₈.

Efluente ETE									
	solar/H ₂ O ₂ ^a				solar/K ₂ S ₂ O ₈ ^b				
	Cit	NTA	EDTA	EDDS	Cit	NTA	EDTA	EDDS	
k (min⁻¹)	0,0428	0,0582	0,0378	0,0401	0,0743	0,0795	0,0881	0,0724	
R²	0,8918	0,7834	0,9638	0,9560	0,9679	0,9469	0,9520	0,9825	
t_{1/2} (min)	64,2	119,5	96,3	103,5	22,2	26,1	23,6	23,7	
Custo/L (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	0,3	2,5	1,2	73,8	0,3	2,5	1,2	73,8	
Custo/Ox (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	13,92	13,92	13,92	13,92	39,78	39,78	39,78	39,78	
Custo_{total} (R\$ m⁻³ ordem⁻¹)	14,22	16,42	15,12	87,72	40,1	42,28	40,98	113,58	

Fonte: A autora.

a: [H₂O₂] = 167 mg L⁻¹ e R\$ 25,00 L⁻¹

b: [K₂S₂O₈] = 663 mg L⁻¹ e R\$ 60,00 kg⁻¹

Portanto, visando o emprego de tecnologia capaz de remover o NAP do efluente real e o custo-benefício do processo, a utilização do ligante Cit em uma proporção de 1:3 com íons férricos (1,2 mg L⁻¹) e 663 mg L⁻¹ de K₂S₂O₈ foi suficiente para garantir a degradação de 230 µg L⁻¹ de NAP, aplicando-se baixas doses de energia acumulada e em condições neutras.

6. CONCLUSÕES

A avaliação do efeito de ligantes orgânicos de ferro, em meio neutro, na degradação de $230 \mu\text{g L}^{-1}$ do fármaco NAP, em água destilada e em efluente ETE, pelo processo foto-Fenton modificado demonstrou que a natureza da matriz tem influência significativa na escolha do ligante e do agente oxidante, assim como, nos parâmetros operacionais.

A avaliação da proporção entre Fe/L foi realizada, devido a capacidade de quelação com o ferro variar de acordo com o ligante utilizado. Neste sentido, as melhores proporções molares entre ferro/ligante obtidas foram: 1:1 para Fe/EDDS e Fe/NTA, 1:2 para Fe/EDTA e 1:3 para Fe/Cit, na presença de $0,56 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} e $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

O processo aplicado em água destilada apresentou resultados mais satisfatórios ao utilizar H_2O_2 quando comparado ao $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, pelo fato de não haver a presença de interferentes nesta matriz aquosa, tais como matéria orgânica e íons inorgânicos, os quais competem com o NAP pelos radicais hidroxila. Em contrapartida, no efluente real, observou-se comportamento oposto, ou seja, melhores resultados foram obtidos na presença de persulfato, haja visto que o radical sulfato é mais seletivo que o radical hidroxila.

Embora os resultados obtidos pelo processo foto-Fenton modificado tenham sido satisfatórios na degradação de NAP, utilizando-se tanto radiação artificial quanto solar, melhores resultados foram obtidos sob radiação solar, o que torna o processo do ponto de vista de aplicação ainda mais viável.

A maior complexidade do efluente real, devido à presença de interferentes, como eliminadores de espécies reativas de oxigênio, influenciou diretamente na escolha do oxidante, na eficiência do processo e, conseqüentemente, na comparação entre os ligantes orgânicos em ambas matrizes aquosas avaliadas. Em efluente de ETE e, utilizando-se $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, a seguinte ordem de eficiência foi observada na degradação de NAP: NTA > EDTA > Cit > EDDS. Por outro lado, em água destilada e para ambos oxidantes a ordem foi: Cit > EDDS > NTA > EDTA.

Além disso, a composição do efluente ETE também afetou os parâmetros operacionais, como o aumento das concentrações dos reagentes, as quais, nas condições otimizadas foram iguais a $1,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} (concentração presente no efluente), 167 mg L^{-1} de H_2O_2 e 663 mg L^{-1} de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Tendo em vista que não houve variação significativa do pH (6–8,4) das soluções durante e após o tratamento e, que a concentração de ferro total dissolvido ficou abaixo dos limites e padrões estabelecidos pelo CONAMA para correto descarte de efluentes, as condições estabelecidas neste trabalho podem ser consideradas como uma opção viável de tratamento terciário de efluentes das ETE.

Portanto, com a realização deste trabalho, pode-se concluir que os complexos orgânicos de ferro (Fe/Cit, Fe/NTA, Fe/EDTA e Fe/EDDS) são eficazes na degradação do fármaco NAP em efluente ETE e, em meio neutro, pelo processo foto-Fenton solar modificado. Além disso, a escolha do agente oxidante a ser utilizado depende de avaliação da matriz aquosa, assim como dos parâmetros operacionais e mecanismos de oxidação do composto-alvo.

7. REFERÊNCIAS

ABIDA, O. et al. Impact of iron-complex (Fe(III)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 5, n. 4, p.395-402, 2006.

<http://dx.doi.org/10.1039/b518211e>

ANIPSITAKIS, G. P.; DIONYSIOU, D. D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, n. 3, p.155-163, dez. 2004.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.025>

AMBIENTAL, Bioética. **Relatório de Ensaio 52370/2019.0.A.** Uberlândia - MG, 2019.

ARANY, E. et al. Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 262, p.151-157, nov. 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.003>

AVETTA, P. et al. Assessing the phototransformation of diclofenac, clofibric acid and naproxen in surface waters: Model predictions and comparison with field data. **Water Research**, v. 105, p.383-394, nov. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.058>

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p.557-572, mar. 2014.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p.627-637, 2001.

<https://www.degruyter.com/downloadpdf/j/pac.2001.73.issue-4/pac200173040627/pac200173040627.pdf>

BOOPATHY, R. Presence of Methicillin Resistant Staphylococcus aureus (MRSA) in sewage treatment plant. **Bioresource Technology**, v. 240, p.144-148, set. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.093>

BOTTONI, P.; CAROLI, S. Presence of residues and metabolites of pharmaceuticals in environmental compartments, food commodities and workplaces: A review spanning the three-year period 2014–2016. **Microchemical Journal**, v. 136, p. 2-24, jan. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.016>

BRIGANTE, M. et al. Degradation of hydrochlorothiazide in water. **Environmental Chemistry Letters**, v. 2, n. 4, p. 195-198, jan. 2005.

<http://dx.doi.org/10.1007/s10311-004-0096-1>

BUENO, M. J. M. et al. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267-273, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>

CHEN, Y. et al. Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 194, p.202-208, out. 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.081>

CLARIZIA, L. et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358-371, jul. 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

CUTLER, S. J.; BLOCK, J. H. **Metabolic changes of drugs and related organic compounds**. In: BEALE, John M.; BLOCK, John. Organic medicinal and pharmaceutical chemistry. 12. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 1998. Cap. 3, p. 55.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 47, n. 15, p.5836-5845, out. 2013.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>

DE LA OBRA, I. et al. Microcontaminant removal in secondary effluents by solar photo-Fenton at circumneutral pH in raceway pond reactors. **Catalysis Today**, v. 287, p.10-14, jun. 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.028>

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. **Water Research**, v. 61, p.232-242, set. 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.05.033>

DE LUCA, A.; DANTAS, R. F.; ESPLUGAS, S. Study of Fe(III)-NTA chelates stability for applicability in photo-Fenton at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p.372-379, dez. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.025>

DULOVA, N.; KATTEL, E.; TRAPIDO, M. Degradation of naproxen by ferrous ion-activated hydrogen peroxide, persulfate and combined hydrogen peroxide/persulfate processes: The effect of citric acid addition. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p.254-263, jun. 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.006>

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, p.2517-2522, 1993.

FIOL, F. S. et al. Perfil de prescrições e uso de antibióticos em infecções comunitárias. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 43, n. 1, p.68-72, fev. 2010.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0037-86822010000100015>

FIORI, A. A. et al. Degradabilidade dos agentes quelantes EDTA e EDDS após aplicação no solo. **Bragantia**, v. 70, n. 2, p.424-431, 2011.
<http://dx.doi.org/10.1590/s0006-87052011000200025>

GHAUCH, A.; TUQAN, A. M.; KIBBI, N. Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p.861-873, nov. 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.067>

GOMES JÚNIOR, O. et al. Correlation between pH and molar iron/ligand ratio during ciprofloxacin degradation by photo-Fenton process: Identification of the main transformation products. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 20-26, maio 2018.

GUIDO, R. V. C.; ANDRICOPULO, A. D.; OLIVA, G. Planejamento de fármacos, biotecnologia e química medicinal: aplicações em doenças infecciosas. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 70, p.81-98, 2010.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-40142010000300006>

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p.667-679, fev. 2010.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000300035>

HE, J. et al. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 39, p.97-109, jan. 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.003>

HUANG, W. et al. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 239, p.17-23, jul. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.04.018>

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Tábua completa de mortalidade para o Brasil – 2017**: Breve análise da evolução da mortalidade no Brasil. 2018. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv101628.pdf>. Acesso em: 2 dez. 2018.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. **DOQ- CGCRE-008**: Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos, Revisão 05. Rio de Janeiro, 2016.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Benefícios econômicos e sociais da expansão do saneamento no Brasil**. São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/estudos/beneficios-ecosocio/relatorio-completo.pdf>>. Acesso em: 1 dez 2018.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Novo Ranking do Saneamento Básico mostra pouco avanço e que o Brasil ainda despeja quase 6 mil piscinas olímpicas por dia de esgotos sem tratamento na natureza**. 2018. Disponível em: <http://www.tratabrasil.org.br/> >. Acesso em: 1 dez. 2018.

ISIDORI, M. et al. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. **Science Of The Total Environment**, v. 348, n. 1-3, p.93-101, set. 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.068>

JALLOULI, N. et al. UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 304, p.329-336, mar. 2016. <https://doi-org./10.1016/j.jhazmat.2015.10.045>

KALACHE, A.; VERAS, R. P.; RAMOS, L. R. O envelhecimento da população mundial: um desafio novo. **Revista de Saúde Pública**, v. 21, n. 3, p.200-210, jun. 1987. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-89101987000300005>

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3498-3518, jul. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.026>

KLAMERTH, N. et al. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p.241-246, mar. 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.074>

KLAMERTH, N. et al. 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, p.833-840, fev. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p.402-417, fev. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>

LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os botões de Napoleão**: as 17 moléculas que mudaram a história. Trad. Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed., 2006. 343 p.

- LIANG, C. et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p.1540-1543, nov. 2008.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.043>
- LUCAS, G. N. C. et al. Pathophysiological aspects of nephropathy caused by non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Brazilian Journal Of Nephrology**, v. 41, n. 1, p.124-130, set. 2018.
<http://dx.doi.org/10.1590/2175-8239-jbn-2018-0107>
- LUMBAQUE, E. C. et al. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis Today**, v. 328, p.259-266, maio 2019.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.006>
- LUO, S. et al. Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates. **Water Research**, v. 137, p.233-241, jun. 2018.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.002>
- MAROTTA, R. et al. Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation. **Water Research**, v. 47, n. 1, p.373-383, jan. 2013.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.016>
- MARSON, E. O. et al. Degradation of direct red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 24, n. 7, p.6176-6186, jun. 2017.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>
- MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Research**, v. 42, n. 3, p.585-594, fev. 2008.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.002>
- MERCK. 2019. Disponível em:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=EDDS&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=pt@ion=BR&focus=product>. Acesso em: 20 out. 2019.
- MICHAEL, S. G. et al. Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p.871-880, maio 2019.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.030>

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p.118-131, ago. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 372, p.129-136, jun. 2019.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.018>

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Removal of microcontaminants from MWTP effluents by combination of membrane technologies and solar photo-Fenton at neutral pH. **Catalysis Today**, v. 252, p.78-83, set. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.015>

MOLINA, R. et al. Immobilization of active and stable goethite coated-films by a dip-coating process and its application for photo-Fenton systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 212-222, set. 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.024>

NAPROXENO. Andreia Cavalcante Silva. Anápolis: Teuto, 2018. Bula de remédio.

NOGUEIRA, A. A. et al. Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, v. 345, p.109-123, ago. 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.020>

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, jan. 2007.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; PATERLLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science And Technology**, v. 49, p. 195-200, 2004.

PAIVA, V. A. B. **Degradação de uma mistura dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelo processo foto-Fenton**. 2018. 152 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p.3-27, abr. 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, v. 21, p.53-69, jan. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>

POYATOS J. M. et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 205, n. 1-4, p. 187–204, 2010.

<https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>

RIBEIRO, A. R. L. et al. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 363, p.155-173, maio 2019.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>

RODRÍGUEZ, E. M. et al. 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, p.214-222, 3 jul. 2009.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.030>

RUALES-LONFAT, C. et al. Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p.379-390, jan. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.030>

SANTOS, F. H. et al. A importância da determinação do espectro da radiação local para um correto dimensionamento das tecnologias de conversão. **Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente**, v. 19, p. 11.61-11.72, 2015.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S.J.S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p.223-233, nov. 2018.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2017.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnósticos dos Serviços de Água e Esgotos - 2017**. Brasília, 2019. 226 p.

SOARES, P. A. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal Of Environmental Management**, v. 152, p.120-131, abr. 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>

SORIANO-MOLINA, P. et al. Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p.141-149, jun. 2019.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.074>

SORIANO-MOLINA, P. et al. Effect of volumetric rate of photon absorption on the kinetics of micropollutant removal by solar photo-Fenton with Fe³⁺-EDDS at neutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p.84-92, jan. 2018a.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.096>

SORIANO-MOLINA, P. et al. Mechanistic modeling of solar photo-Fenton process with Fe³⁺-EDDS at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233, p.234-242, out. 2018b.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.005>

STARLING, M. C. V. M. **Degradation of contaminants of emerging concern in different matrices by advanced oxidation processes: evolution of toxicity and disinfection**. 2018. 260 f. Tese (Doutorado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal Of Hazardous Materials**, p. 1-20, abr. 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, vol. 3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

TOSETTO, M. S. **Tratamento terciário de esgoto sanitário para fins de reuso urbano**. 2005. 250 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

TOUSOVA, Z. et al. European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters. **Science Of The Total Environment**, v. 601-602, p.1849-1868, dez. 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.032>

USP TECHNOLOGIES: Solutions for a clean environment. **Titanium oxalate (spectrophotometric)**. Disponível em: <http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>. Acesso em: 05 out. 2018.

VERENITCH, S. S.; LOWE, C. J.; MAZUMDER, A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography–ion trap tandem mass spectrometry. **Journal Of Chromatography A**, v. 1116, n. 1-2, p.193-203, maio 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.005>

VILLEGAS-GUZMAN, P. et al. A green solar photo-Fenton process for the elimination of bacteria and micropollutants in municipal wastewater treatment using mineral iron and natural organic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p.538-549, dez. 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.066>

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 372, p.103-112, jun. 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.033>

VULAVA, V. M. et al. Sorption, photodegradation, and chemical transformation of naproxen and ibuprofen in soils and water. **Science Of The Total Environment**, v. 565, p.1063-1070, set. 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.132>

WACIÁWEK, S. et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p.44-62, dez. 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.132>

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p.762-787, mar. 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>

WU, Y. et al. Fe(III)–EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: from the radical formation to the degradation of a target compound. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 21, n. 21, p.12154-12162, maio 2014.

<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-2945-1>

YUNES, R. A.; PEDROSA, R. C.; CECHINEL FILHO, V. Fármacos e fitoterápicos: a necessidade do desenvolvimento da indústria de fitoterápicos e fitofármacos no Brasil. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p.147-152, fev. 2001.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000100025>

ZHANG, M. et al. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science Of The Total Environment**, v. 670, p.110-121, jun. 2019.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

ZHANG, Yiqing et al. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p.526-534, out. 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.085>

ZHANG, Ying et al. Kinetics study on the degradation of a model naphthenic acid by ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid-modified Fenton process. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 318, p.371-378, nov. 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.063>

ZHANG, Y.; ZHOU, M. A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 362, p.436-450, jan. 2019.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>