



## I-018 – AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES VIA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

**Daniella Carla Napoleão<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do DEQ/UFPE.

**Danielle Pires de Souza**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do DEQ/UFPE.

**Yana Batista Brandão**

Engenheira Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do DEQ/UFPE.

**Mohand Benachour**

Doutor em Génie Des Procédés pela Institut National Polytechnique de Lorraine. Pós-Doutor pela Université Henry Poincaré. Professor Associado 2 do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

**Valdinete Lins da Silva**

Doutora em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas. Professora Titular do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

**E ndereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego s/n, Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50670-420 - Brasil - Tel: + 55 (81) 2126-7290 - e-mail: danicarlan@gmail.com

### RESUMO

O interesse da comunidade científica no estudo de micropoluentes é bastante recente e tem aumentado a cada dia, tendo em vista que essas substâncias vêm causando alterações importantes no meio ambiente, interferindo no sistema endócrino de animais e de seres humanos. Desse modo, fez-se necessário classificar esse tipo de contaminantes, os quais receberam o nome de Contaminantes Emergentes (CE). Existem várias técnicas analíticas capazes de avaliar a degradação dos CE, dentre as quais estão as técnicas cromatográficas e de análise da conversão Carbono Orgânico Total (COT). O presente trabalho teve por objetivo avaliar a conversão de matéria orgânica total após utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) de uma solução sintética contendo os seguintes fármacos: Ácido Acetilsalicílico (AAS), Diclofenaco e Paracetamol. A análise de COT mostrou que em ensaios contendo ferro não apresentaram uma mineralização significativa, sendo necessário efetuar novos experimentos modificando as variáveis estudadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Contaminantes Emergentes, COT, POA.

### INTRODUÇÃO

Recentemente micropoluentes capazes de provocar alterações importantes em, seres humanos e animais foram classificadas como Contaminantes Emergentes (CE). São várias as substâncias assim denominadas: produtos de uso diário, fármacos, produtos de higiene pessoal, gasolina, plastificantes, hormônios naturais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas, ftalatos, entre outros.

A legislação ambiental brasileira ainda não determina valores para emissão e descarte desse tipo de composto, embora já existam trabalhos que conseguiram identificar a presença de CE em baixas concentrações em matrizes ambientais (faixa de concentração a nível de  $\text{ng.L}^{-1}$  e  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).



Dentre os diversos compostos classificados como CE merece destaque os fármacos, tendo em vista o constante aumento na produção destes em todo mundo, sendo necessário detectar a presença dessas substâncias em estações de tratamento de efluentes urbanos e industriais. Os fármacos são moléculas grandes e complexas, merecendo destaque os antiinflamatórios e analgésicos, que são drogas ou medicamentos capazes de interferir no processo de reação de defesa do organismo. Estes fármacos são amplamente utilizados no tratamento da dor, febre e combate de inflamações. Diclofenaco e Ácido Acetilsalicílico (AAS) estão entre as 20 drogas mais utilizadas em todo mundo.

Em geral, utilizam-se técnicas de cromatografia e espectrometria de massas para identificar e quantificar esse tipo de substância. Através desse tipo de análise é possível avaliar separadamente a degradação de cada substância, contudo para que se possa verificar, por exemplo, um conjunto de fármacos é importante realizar a análise de Carbono Orgânico Total (COT). Para compreender esta análise é importante compreender que o carbono pode ser apresentado de duas maneiras: Carbono Inorgânico (CI) e Carbono Orgânico (CO).

Existem, portanto, alguns métodos capazes de quantificar o COT, sendo empregado neste trabalho o método indireto nos quais os valores de CO são obtidos com base na seguinte fórmula:  $CO = CT - CI$ . Sendo, CI obtido pela acidificação da amostra e em seguida quantificado, enquanto que a quantidade de CT (carbono total) obtém-se pela oxidação química. Estudos indicam que para fármacos o processo de mineralização poderá ocorrer de modo mais ou menos eficiente, dependendo do método de tratamento utilizado (fotólise ou POA).

Os processos oxidativos avançados (POA) surgem como alternativa de tratamento, pois são capazes de gerar radicais hidroxilos altamente oxidantes, conseguindo reagir com quase a totalidade de classes de compostos orgânicos, degradando-os e resultando em sua mineralização, sendo assim, são obtidos como produtos  $CO_2$  e  $H_2O$ . Uma vantagem importante do POA reside no fato de poder ser aplicado no tratamento de água contaminada com poluentes em escala de micro e nanogramas para obtenção de água potável. Contudo em diversos casos, este tipo de tratamento apresenta altos custos relacionados à parte econômica. Estudos atuais mostram que processos oxidativos, tais como, ozonização, Fenton, Foto-Fenton e fotocatálise são tecnologias promissoras na remoção de micropoluentes no tratamento de água potável ou de outros sistemas aquosos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A análise quantitativa do processo de mineralização do conjunto dos três contaminantes emergentes estudados (AAS, Diclofenaco e Paracetamol) foi realizada com base na análise de Carbono Orgânico Total (COT), utilizando o equipamento da Shimadzu. O mesmo possui uma sensibilidade de detecção para concentrações na faixa de  $4 \mu\text{gC.L}^{-1}$  a  $25.000 \text{ mgC.L}^{-1}$  e o índice de COT é obtido de modo indireto através da diferença entre carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). A quantificação do dióxido de carbono gerado pelos dois processos (quantificação de CT e CI) se dá por absorção no infravermelho não dispersivo.

Para construção das curvas analíticas de CT e CI foram utilizadas soluções padrões de Potássio Hidrogênio Ftalato (KHP) a  $100 \text{ mgC.L}^{-1}$  e Hidrogênio Carbonato de Sódio/Carbonato de Sódio na concentração de  $100 \text{ mgC.L}^{-1}$ , as quais foram diluídas (utilizando o diluidor de amostras do equipamento) com água ultra pura (Milli-Q) para obtenção das soluções de concentração mais baixas. Foram programadas diluições para as seguintes concentrações:  $0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,5$ ;  $0,7$ ;  $1,0$ ;  $1,5$  e  $2,0 \text{ mgC.L}^{-1}$ . É importante frisar que os ensaios nos quais existia a presença de ferro, estes foram submetidos a precipitação, tendo em vista que o ferro pode envenenar o leito catalítico do analisador COT. Sendo assim foram adicionadas algumas gotas de  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) para precipitação desse metal e em seguida as soluções foram filtradas e submetidas a análises de COT.

### PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Um volume igual a  $1\text{L}$  de água destilada foi contaminado com  $1 \text{ mg}$  de cada um dos fármacos estudados, e em seguida, alíquotas de  $80 \text{ mL}$  foram submetidas a degradação via POA (Processo Foto-Fenton) por um período de 2 horas. O POA foi realizado utilizando reatores de bancada com radiação UV-C. Para garantir a confiabilidade dos resultados utilizou-se planejamento fatorial, com 3 fatores e 2 níveis, sendo as variáveis: pH;

Adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Adição de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . A tabela 1 apresenta a matriz de planejamento utilizada no presente trabalho.

**Tabela 1: Planejamento Fatorial  $2^3$  + Ponto Central (análise em triplicata).**

ENSAIO	pH	ADIÇÃO DE $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\mu\text{L}$ )	ADIÇÃO DE $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg)
1	- (3-4)	- (2)	- (sem adição)
2	+ (6-7)	- (2)	- (sem adição)
3	- (3-4)	+ (4)	- (sem adição)
4	+ (6-7)	+ (4)	- (sem adição)
5	- (3-4)	- (2)	+ (21,6)
6	+ (6-7)	- (2)	+ (21,6)
7	- (3-4)	+ (4)	+ (21,6)
8	+ (6-7)	+ (4)	+ (21,6)
9	0 (4-5)	0 (3)	0 (10,8)
10	0 (4-5)	0 (3)	0 (10,8)
11	0 (4-5)	0 (3)	0 (10,8)

## RESULTADOS OBTIDOS

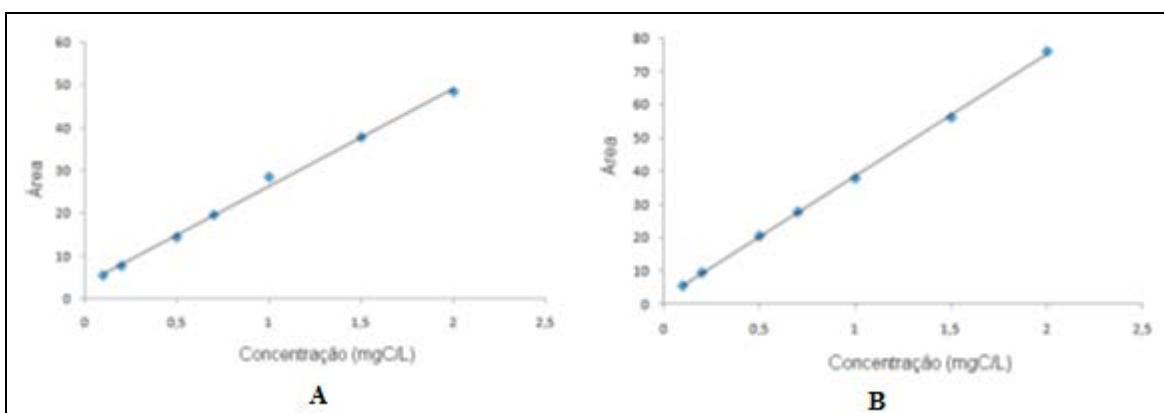
### ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A construção das curvas analíticas (área do pico versus concentração) foi realizada utilizando a média entre as áreas obtidas, com o intervalo entre 0,1 e 2,0  $\text{mgC.L}^{-1}$ . Para esse procedimento foram realizadas no mínimo duas e no máximo três leituras, variando de acordo com a concordância dos valores obtidos. A partir daí foram obtidas as curvas analíticas e as equações das mesmas para o CT (equação 1) e o CI (equação 2).

$$Y = 22,825X + 3,5703 \quad \text{equação (1)}$$

$$Y = 36,603X + 2,0389 \quad \text{equação (2)}$$

Outra maneira de visualizar as curvas analíticas é através do gráfico das mesmas, representado pela figura 1.



**Figura 1: A – Curva Analítica para o Carbono Total; B - Curva Analítica para o Carbono Inorgânico.**

### PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Após a degradação por POA foram realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT) para verificar o percentual de conversão do mesmo. Foram realizadas medidas do branco e as análises foram realizadas em duplicatas sendo que a média obtida para o valor de COT foi igual a  $1,243 \text{ mgC.L}^{-1}$ . A tabela 2 apresenta os



resultados obtidos após análise de COT de cada um dos ensaios realizados com solução aquosa contendo os três fármacos.

**Tabela 2: Resultados dos ensaios, utilizando solução aquosa com os três fármacos, realizados para o Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> visando à conversão de COT.**

ENSAIO	% CONVERSÃO DO COT
1	22,15 [COT] = 0,967 mgC.L <sup>-1</sup>
2	20,05 [COT] = 0,994 mgC.L <sup>-1</sup>
3	35,00 [COT] = 0,808 mgC.L <sup>-1</sup>
4	43,93 [COT] = 0,697 mgC.L <sup>-1</sup>
5	Não houve conversão significativa
6	Não houve conversão significativa
7	Não houve conversão significativa
8	Não houve conversão significativa
9	Não houve conversão significativa
10	Não houve conversão significativa
11	Não houve conversão significativa

[COT] é a concentração final de COT encontrada.

A análise da tabela 2 permite verificar que os ensaios que não obtiveram nenhuma conversão significativa apresentavam presença de ferro. Sendo assim, dois fatores podem ter contribuído para tal resultado: a presença do ferro, bem como a adição da base para precipitar esse metal.

Com base nessa análise é interessante realizar novos experimentos modificando as variáveis do planejamento. Dessa forma, seria viável propor um novo planejamento fatorial 2<sup>3</sup> tendo como variáveis: pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e tempo.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

O estudo da conversão da matéria orgânica de uma solução contendo os Contaminantes Emergentes AAS, Diclofenaco e Paracetamol, utilizando Processos Oxidativos Avançados mostrou que em ensaios contendo ferro não apresentaram uma mineralização significativa do COT, sendo necessário efetuar novos experimentos modificando as variáveis estudadas.

Pôde-se ainda observar que o aumento do tempo para realização dos experimentos deverá favorecer o processo de conversão do carbono.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*, 3<sup>a</sup> Ed, Campinas, SP, Editora da UNICAMP, 2007.
- 2.DAUGHTON, C. G. *Emerging Pollutants, and Communicating the Science of Environmental Chemistry and Mass Spectrometry: Pharmaceuticals in the Environment*. Journal Am. Soc. Mass Spectrometry, v. 12, p. 1067-1076, 2001.
- 3.MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*, Química Nova, v. 32, n.1, 2009.



3.UEPLAAR, G. F.; MEIJERS, R. T.; HOPMAN, R.; KRUITOF, J. C.; *Oxidation of Herbicides in Groundwater by the Fenton Process: A Realistic Alternative for O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment?* Ozone Science Engineering. n. 22, p. 607 - 616, 2000.

4.ZAFRA-GÓMEZ, A., BALLESTEROS, O. NAVALÓN, A., VÍLCHEZ, J. L.; *Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography-mass spectrometry*, Microchemical Journal, v. 88, p. 87-94, 2008.