

DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES POR PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Marco A. Benedetti Durigan, Sergio Renato Vaz e Patricio Peralta-Zamora*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

Recebido em 18/10/11; aceito em 9/3/12; publicado na web em 25/6/12

DEGRADATION OF EMERGENT POLLUTANTS BY FENTON AND PHOTO-FENTON PROCESSES. A continuous photochemical treatment system was developed for aiming the treatment of aqueous solutions containing relevant micro-pollutants (microcystin-LR, sulfamethoxazole and 17- β estradiol). The continuous photo-Fenton process provided high degradation efficiency. However, contact time between samples and the irradiated region is short relative to total treatment time, indicating that observed changes are predominantly due to the Fenton process. Higher degradation efficiency was observed in systems operated using two treatment cycles, the first involving a batch Fenton process and the second a continuous photo-Fenton treatment.

Keywords: micropollutants; Fenton; photo-Fenton.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional exacerbado, a urbanização mal planejada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola têm promovido a poluição do meio ambiente, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos domésticos, industriais e agrícolas, os quais, tratados e dispostos de maneira inadequada, apresentam um elevado potencial poluente.

Além dos problemas clássicos associados à contaminação por poluentes prioritários, novas preocupações têm surgido recentemente, principalmente em função de processos de contaminação envolvendo micropoluentes considerados emergentes.¹ Dentro deste contexto, deve ser dado destaque a estrogênios,^{2,3} espécies químicas com atividade farmacológica⁴ e toxinas produzidas por cianobactérias,⁵ espécies intimamente relacionadas com o lançamento de esgoto em águas naturais.

Estrogênios sintéticos (por exemplo, 17 α -etinilestradiol) e naturais (por exemplo, 17 β -estradiol)⁶ e antibióticos (como Sulfametoxazol)⁷ são encontrados com frequência em águas naturais, principalmente em função da baixa eficiência de remoção apresentada, em geral, pelos sistemas convencionais de tratamento de esgoto. Adicionalmente, a sua pobre remoção nos sistemas de potabilização de água faz com que a exposição humana a estes poluentes seja fato bem documentado,⁸ com implicações que ainda são motivo de discussão.

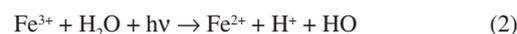
Por outro lado, a contaminação por cianotoxinas de potente efeito hepatotóxico (por exemplo, microcistina) é recorrente em reservatórios de algumas regiões do Brasil, principalmente em razão da proliferação de cianobactérias em ambientes eutrofizados.⁵

Em geral, a degradação destes micropoluentes por processos convencionais é bastante dificultada, em razão das baixas concentrações e da usual resistência que deriva da sua natureza química.^{9,10} Desta forma, o estudo de novas propostas de tratamento se torna bastante relevante.

Nos últimos anos, particular atenção tem sido dada aos processos oxidativos avançados, os quais, de maneira geral, permitem a rápida degradação de inúmeros substratos resistentes, permitindo, em muitos casos, a sua completa mineralização.^{11,12} Dentro deste

contexto, deve ser dado destaque aos processos do tipo Fenton, os quais, normalmente aplicados em escala de bancada, têm-se mostrado bastante promissores na degradação de fármacos,^{13,14} estrogênios^{15,16} e cianotoxinas.^{17,18}

Os principais fundamentos deste tipo de processo, assim como as suas principais vantagens e desvantagens, podem ser consultados em revisões publicadas recentemente.^{19,20} Dentre as principais vantagens do processo Fenton (Equação 1) é possível destacar a simplicidade operacional que resulta do seu caráter homogêneo, assim como a sua elevada eficiência de degradação, a qual pode ser ainda melhorada pela incorporação de radiação (ultravioleta ou visível), o que caracteriza os processos foto-Fenton (Equações 1-3).



Levando-se em consideração o grande número de estudos que tratam da degradação de poluentes ambientais por processos oxidativos avançados, a quantidade de trabalhos que relatam o desenvolvimento de reatores fotoquímicos para tratamento contínuo se mostra relativamente pequena. Dentro deste contexto, entretanto, deve ser dado destaque ao uso de um reator fotoquímico anular, desenvolvido em 1976, para estudo da reação entre 9,10-fenantrenoquinona e 1,4-dioxano,²¹ assim como a proposta de um reator de imersão reversa, datada de 1999, para o tratamento de corantes têxteis por processos UV/H₂O₂.²² Mais recentemente, diversos reatores fotoquímicos tubulares têm sido propostos, principalmente para tratamento de corantes em solução aquosa por processos UV/H₂O₂.²³⁻²⁵

Deve-se destacar também a publicação de Duarte e colaboradores,²⁶ que demonstra a performance elevada de um coletor parabólico composto (CPC) para tratamento de efluentes aquosos, empregando processos fotocatalíticos assistidos por radiação solar.

Neste artigo, um reator fotoquímico assistido por radiação artificial foi elaborado, objetivando o tratamento de águas contaminadas por poluentes emergentes por processos foto-Fenton. Estudos preliminares foram realizados com soluções aquosas de um corante padrão (azul QR 19), enquanto que estudos de aplicação envolveram soluções aquosas de 17 β -estradiol, sulfametoxazol e microcistina-LR.

*e-mail: zamora@ufpr.br

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

O corante reativo Azul QR 19 (CI 61200, Sigma) e o fármaco sulfametoxazol (All Chemistry do Brasil®, 99% de pureza) foram utilizados em solução aquosa em concentração de 20 mg L⁻¹.

Utilizou-se 17β-estradiol em grau analítico PA (Sigma) e Microcistina-LR (padrão Labor Life Science) em solução aquosa, em concentrações de 50 e 5 µg L⁻¹, respectivamente.

Empregou-se sulfato ferroso PA (FeSO₄·7H₂O, ISOFAR) e peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil Ltda., 50%, m/v) em solução aquosa. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por espectrofotometria e titulação permanganométrica, respectivamente.

Nas análises cromatográficas foram utilizadas acetronitrila e metanol (J.T. Baker, grau HPLC de pureza), assim como água ultrapura (qualidade Milli-Q®).

Outros reagentes foram de grau analítico PA.

Processos Fenton e foto-Fenton em escala de bancada

Os estudos preliminares foram realizados em um reator fotoquímico de bancada de 250 mL de capacidade, equipado com agitação magnética e refrigeração por água.

Para aplicação dos processos Fenton, amostras de 200 mL tiveram o seu pH ajustado com solução aquosa de H₂SO₄ (pH 3), sendo posteriormente adicionadas de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, em concentrações previamente otimizadas por sistemas de planejamento fatorial de experimentos.

Os processos foto-Fenton foram aplicados em idênticas condições. Neste caso, a radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na solução com auxílio de um bulbo de vidro Pyrex (radiação UVA).

Durante os processos de degradação, alíquotas de 10 mL foram retiradas em intervalos regulares, filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e submetidas a controle analítico.

Processos Fenton e foto-Fenton em modo contínuo

O equipamento para tratamento contínuo, cuja representação esquemática é apresentada na Figura 1, é formado por 4 reatores (R1 a R4) fotoquímicos de PVC (80 cm de altura, 6,5 cm de diâmetro e volume útil de 2,6 L), cada um dos quais é equipado em sua parte superior por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (3,93 x 10⁻⁵ E s⁻¹) protegida por um bulbo de vidro Pyrex. Os reagentes, sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, foram adicionados no recipiente inicial (resíduo bruto), com capacidade total de 20 L, utilizando-se um agitador mecânico para homogeneização. Posteriormente, a amostra foi passada em fluxo ascendente pelos 4 reatores conectados em linha, com ajuda de uma bomba peristáltica, sendo finalmente recebida no recipiente de amostra tratada (resíduo tratado). Na parte inferior de cada reator foi acoplada uma torneira, por onde são coletadas amostras em intervalos regulares. Estas alíquotas foram filtradas em membrana de acetato de celulose (0,45 µm) e submetidas a controle analítico.

Nas condições usuais de trabalho, o regime do fluido nos reatores se aproxima de um fluxo turbulento, o que foi caracterizado por um coeficiente de Reynolds (R) de aproximadamente 6500. O tempo médio de residência do fluido nas unidades fotoquímicas foi de aproximadamente 10 min, trabalhando-se com vazões médias de 1 L min⁻¹.

Para facilitar a otimização desta unidade de tratamento, principalmente em relação à vazão de trabalho e tempo de tratamento, foram realizados estudos preliminares com soluções aquosas de um corante reativo modelo (azul QR 19).

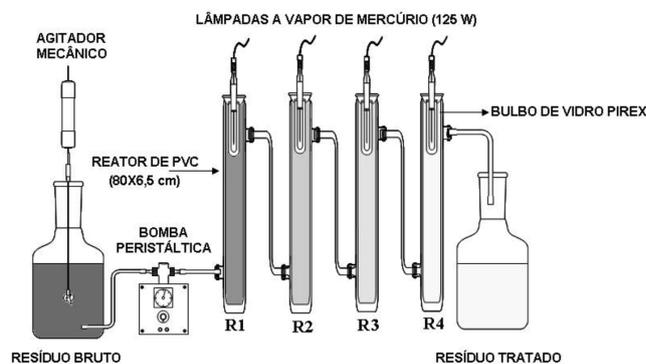


Figura 1. Representação esquemática da unidade de tratamento contínuo por processos foto-Fenton

Controle analítico

A eficiência dos processos em estudo foi avaliada através do controle dos seguintes parâmetros experimentais: Espectroscopia eletrônica; produção e consumo de H₂O₂; Fe (II) e Fe (III); carbono orgânico total (COT); análise de microcistina-LR (Teste ELISA); determinação de sulfametoxazol e de 17β-estradiol.

Espectroscopia eletrônica

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras foi realizado em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401, monitorando-se a região compreendida entre 200 e 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

Produção e consumo de H₂O₂

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura.²⁷ Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio, que absorve fortemente em 446 nm. Foram elaboradas curvas analíticas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa compreendida entre 2,5 e 100 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 1%, enquanto que o limite de quantificação foi de 2,5 mg L⁻¹.

Ferro (II) e Fe (III)

As determinações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram realizadas via espectroscopia UV-vis, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe²⁺ e o-fenantrolina, conforme metodologia padrão APHA.²⁸ O teor de Fe²⁺ é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe³⁺ é avaliada após redução com hidroquinona. As concentrações foram determinadas a partir de uma curva padrão, elaborada com sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6 H₂O].

Carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado em oxidação catalítica a elevadas temperaturas e detecção de CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Foram preparadas curvas de calibração a partir de um padrão de bifalato de potássio, cobrindo-se a faixa de 0,55 a 50 mg L⁻¹. O coeficiente de variação estabelecido para as análises foi de 2%, enquanto que o limite de quantificação foi de 0,5 mg L⁻¹ de carbono orgânico.

Análise de microcistina-LR (Teste ELISA)

A análise de microcistina-LR foi realizada por método

imunoenzimático (ELISA, Kit Envirologix Quantiplate™ EP 022), fundamentado na reação entre microcistina e anticorpos monoclonais específicos. Cada bateria de análises envolveu o uso de 20 µL de controle negativo (solução isenta de microcistina), padrões de calibração (0,16; 0,60 e 2,50 µg L⁻¹) e amostras, sendo adicionados nos poços contendo os anticorpos imobilizados. As amostras ficaram em contato com os anticorpos durante 30 min, sob agitação de 200 rpm, após o qual foram retiradas da placa. Posteriormente, foram adicionados 100 µL de conjugado (microcistina-enzima), reagente que tem por finalidade reagir com os anticorpos não consumidos pelo analito e disponibilizar uma extremidade enzimática. Após 30 min de incubação, os poços foram lavados com solução de lavagem (fornecida com o kit), processos que são repetidos 3 vezes. Em seguida, foram adicionados 100 µL de substrato, espécie que reage com a enzima disponível, formando um complexo colorido. Após 30 min de incubação foram adicionados 100 µL de uma solução de parada, para cessar a ação da enzima que promove a cor. Finalmente, as absorbâncias são registradas em 450 nm, sendo que o valor de absorbância é inversamente proporcional à concentração de microcistina.

O procedimento apresenta uma faixa linear de trabalho entre 0,16 e 2,50 µg L⁻¹.

Determinação de sulfametoxazol

A determinação de sulfametoxazol foi realizada por cromatografia em fase líquida de alta eficiência, utilizando-se equipamento Varian Pr6-Star, equipado com coluna C18 (Chrompack) e detector UV. A fase móvel foi composta por acetonitrila (60%) e água MiliQ em pH 3,0 acidificada com ácido fórmico 0,1% (40%), sendo usada com vazão de 0,8 mL min⁻¹. A calibração foi realizada com padrões aquosos de sulfametoxazol, na faixa entre 0,1 e 20 mg L⁻¹.

Determinação de 17β-estradiol

A determinação de 17β-estradiol foi realizada por cromatografia em fase líquida, utilizando-se coluna C18 (Chrompack) e detector UV. A fase móvel foi composta por metanol e acetonitrila na proporção 1:1, sendo utilizada com vazão de 0,8 mL min⁻¹. A calibração foi realizada com padrões aquosos de 17β-estradiol, na faixa entre 0,1 e 5 mg L⁻¹.

A determinação cromatográfica foi precedida de um processo de extração em fase sólida, realizada em cartucho de sílica C18 (Thermo, 500 mg) previamente condicionado com acetonitrila (7 mL), metanol (5 mL) e água MiliQ (5 mL). Amostras de 100 mL foram passadas pelo cartucho com vazão de 4 mL min⁻¹. Posteriormente, o cartucho foi seco por passagem de nitrogênio (10 min) e eluído com 4 porções de acetonitrila (2,5 mL). Finalmente, o extrato orgânico foi seco sob fluxo de nitrogênio, tendo o volume final ajustado a 1 mL com metanol.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Degradação do corante modelo

É pertinente esclarecer, inicialmente, que a quantificação de sulfametoxazol, 17-estradiol e microcistina-LR, em concentrações compatíveis com estudos de remediação de águas contaminadas, representa um desafio complexo, principalmente em razão da necessidade de disponibilizar rotinas cromatográficas ou imunoenzimáticas, onerosas e demoradas.

Por este motivo, todos os estudos preliminares, relacionados com a otimização dos processos Fenton em escala de bancada e com a caracterização do sistema de tratamento contínuo, foram conduzidos na presença do corante Azul QR-19. A escolha deste substrato foi fundamentada na complexidade da sua estrutura, na resistência frente

a processos oxidativos convencionais e nas facilidades encontradas no seu monitoramento espectrofotométrico.

Deve-se esclarecer ainda que, dentro de certos limites, a capacidade de degradação apresentada pelos sistemas Fenton é praticamente independente da natureza química das espécies submetidas a tratamento. Desta forma, espécies aromáticas e alicíclicas de natureza diversa podem ser degradadas com eficiência comparável, em tempos de tratamento relativamente próximos.¹⁹

Processos Fenton em escala de bancada

Em geral, estima-se que parâmetros como concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de Fe²⁺ (ou Fe³⁺) sejam decisivos para a ocorrência de reações Fenton, principalmente em função da sua relação estequiométrica comandar a produção de radical hidroxila e, conseqüentemente, a eficiência do processo de degradação.²⁹ Por este motivo, o efeito destas variáveis operacionais foi inicialmente investigado, utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos (planejamento 2² acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata). Neste estudo, o pH foi fixado em 3,0, valor considerado ótimo, principalmente em razão de prevenir a precipitação das formas férricas geradas no processo.³⁰

Empregando-se como resposta o percentual de descoloração em um tempo de reação de 5 min, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 1. Calculando-se os efeitos com um nível de confiança de 95%, foi possível constatar um efeito positivo de ambas as variáveis estudadas, o que implica em favorecimento do processo de degradação nas condições representadas pelo experimento 4 (maior concentração de H₂O₂ e Fe²⁺). Ao mesmo tempo, foi possível verificar um significativo efeito de interação, que faz com que o efeito de uma variável seja dependente dos níveis em que a segunda variável se encontra.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2² (com ponto central em triplicata) utilizado para avaliar o efeito da concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ na degradação do corante modelo (Azul QR-19) por processo Fenton (corante: 20 mg L⁻¹, volume: 200 mL, pH: 3, tempo de reação: 5 min)

Variáveis	Nível (-)	Ponto central (•)	Nível (+)
H ₂ O ₂	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	150 mg L ⁻¹
Fe ²⁺	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	15 mg L ⁻¹

Experimento	Variáveis		Descoloração
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	
1	-	-	62,6%
2	+	-	77,9%
3	-	+	90,5%
4	+	+	95,7%
5	0	0	87,9%
6	0	0	87,9%
7	0	0	88,7%

Efeitos: H₂O₂: 10,2 +/- 0,5; Fe²⁺: 22,8 +/- 0,5; H₂O₂ x Fe²⁺: -5,0 +/- 0,5

Em função do efeito favorável do aumento na concentração de peróxido, foram realizados experimentos adicionais na presença de concentrações de 200 e 250 mg L⁻¹. Nestas condições, entretanto, a eficiência do processo de descoloração foi significativamente diminuída, provavelmente em função do caráter sequestrante exercido pelo excesso de peróxido.³¹ Neste estudo adicional a concentração de Fe²⁺ foi mantida no nível superior (15 mg L⁻¹), em função desta concentração corresponder ao limite imposto pelo artigo 34 da Resolução CONAMA 357, de 2005, em relação à concentração máxima de ferro que pode ser lançada em corpos hídricos (15 mg L⁻¹).

Finalmente, é importante reiterar que, de maneira geral, a eficiência de degradação dos processos Fenton pode ser significativamente melhorada com o aumento da concentração de peróxido, até o limite em que o seu efeito sequestrante provoca perdas substanciais de eficiência. Deste ponto de vista, contar com um sistema de adição contínua de peróxido representa uma das melhores alternativas de aplicação, desde que a concentração de formas ferrosas seja mantida durante o tratamento.

Em função destes resultados, as condições escolhidas para a realização de estudos posteriores correspondem a 150 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, 15 mg L⁻¹ de ferro e pH 3,0. A degradação do corante modelo foi avaliada nestas condições, observando os resultados apresentados na Figura 2. Nesta sequência de espectros é possível observar uma rápida degradação do grupo cromóforo da molécula de corante, o que permite descolorações praticamente completas em 5 min de tratamento. Observa-se também que o sinal característico (entre 250 e 300 nm) das estruturas aromáticas permanece quase inalterado no decorrer do processo, o que sugere, pelo menos em primeira análise, uma baixa capacidade de mineralização do sistema em estudo. Contudo, esta evidência deve ser interpretada com cautela, em razão do peróxido residual e das soluções aquosas de ferro III absorverem fortemente na região espectral em questão, tal como evidenciado na Figura 2.

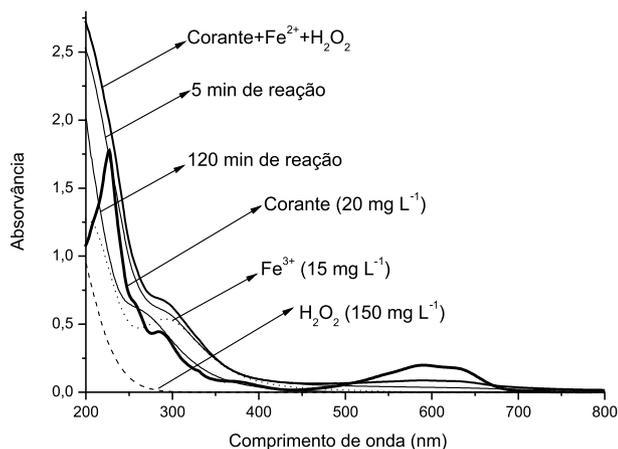


Figura 2. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton convencional (corante: 20 mg L⁻¹, volume: 200 mL, pH: 3, H₂O₂: 150 mg L⁻¹; Fe²⁺: 15 mg L⁻¹)

As determinações do teor de carbono orgânico total (COT) demonstram uma lenta mineralização do substrato modelo e dos seus intermediários de reação, com reduções da ordem de 80% em tempos de reação de 60 min.

No decorrer do processo de degradação, as concentrações de peróxido residual e de formas ferrosas e férricas foram continuamente monitoradas, até tempos de reação de 120 min. Os resultados (não apresentados) indicam um rápido consumo de peróxido nos primeiros 20 min de reação, fazendo com que sua concentração diminua até aproximadamente a metade da concentração inicial. A partir deste ponto o consumo do reagente se torna menos pronunciado, o que permite um residual da ordem de 15% ao final de 120 min de tratamento.

A diminuição na eficiência de degradação do peróxido provavelmente está associada ao rápido consumo de formas ferrosas, fazendo com que concentrações inferiores a 5 mg L⁻¹ sejam observadas a partir de 20 min de reação. Deste ponto de vista, contar com um sistema que permita a conversão de espécies férricas em ferrosas pode contribuir com a manutenção da reação de Fenton, com o consequente aumento na eficiência do processo de degradação até esgotamento do peróxido de hidrogênio.

Objetivando melhorar a eficiência do processo de degradação, principalmente no que diz respeito à mineralização dos substratos, o processo foto-Fenton foi aplicado nas mesmas condições experimentais do estudo anterior (concentração de H₂O₂: 150 mg L⁻¹; concentração de Fe²⁺: 15 mg L⁻¹; pH: 3,0), desta vez sendo assistido por radiação UVA, fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio protegida por um bulbo de vidro.

Normalmente, os processos assistidos por radiação proporcionam uma significativa melhora na capacidade de degradação do sistema, por permitirem a regeneração de formas ferrosas e a geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, por fotorredução das formas férricas. O monitoramento espectroscópico (Figura 3) demonstrou que, nas condições empregadas, o grupo cromóforo do corante padrão é rapidamente degradado, o que permite a remoção praticamente completa da cor em tempos de reação inferiores a 5 min. Adicionalmente, na presença de radiação o peróxido de hidrogênio é rapidamente consumido, fazendo com que sua concentração residual corresponda a aproximadamente 10% da concentração inicial, em 5 min de tratamento. Na presença de baixas concentrações de peróxido é possível observar uma significativa redução do sinal espectral que caracteriza estruturas aromáticas (200-300 nm), a partir de 10 min de reação. Portanto, o sinal residual observado em tempos maiores de reação (30 min) pode ser atribuído à presença de Fe³⁺ e de estruturas não aromáticas de pequeno porte, tipicamente ácidos carboxílicos de cadeia curta (por exemplo, ácido oxálico).³²

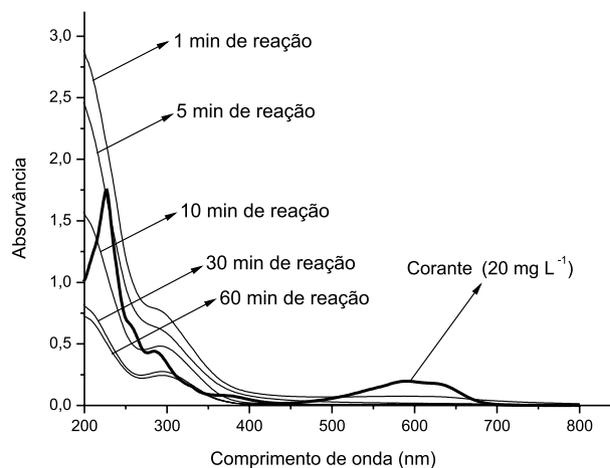


Figura 3. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema foto-Fenton convencional (corante: 20 mg L⁻¹, volume: 200 mL, pH: 3, H₂O₂: 150 mg L⁻¹; Fe²⁺: 15 mg L⁻¹)

Durante o tratamento, a área espectral integrada também é significativamente reduzida, permitindo suportar graus elevados de mineralização do substrato em estudo. Esta suposição é suportada pelos resultados de carbono orgânico total, que demonstram mineralização superior a 95% em tratamentos de 30 min.

O teor de ferro solúvel foi monitorado durante o processo, observando-se rápida conversão de formas ferrosas em férricas nos primeiros minutos de tratamento, assim como a regeneração de íons ferrosos por ação da radiação. Adicionalmente, observa-se uma significativa redução no teor de ferro solúvel total, o que sugere a formação de pequenos núcleos de óxido férrico, os quais são retidos nos processos de filtração.

Processos Fenton em sistema contínuo

Inicialmente, inúmeros experimentos foram realizados, principalmente objetivando avaliar e minimizar problemas operacionais

relacionados, por exemplo, com a homogeneização dos reagentes no compartimento de entrada (RB), com a forma de adição de peróxido (em RB ou R1), com a vazão de alimentação, dentre outros.

Em função dos resultados desta etapa preliminar, o tratamento foi definido em duas etapas sequenciais. Na primeira, a amostra foi adicionada de H_2O_2 (150 mg L^{-1}) e Fe^{2+} (15 mg L^{-1}) e submetida ao processo Fenton no reservatório de entrada (RB) por um tempo que permitiu a degradação de aproximadamente a metade da concentração inicial de peróxido. Após este tempo, usualmente de 20 ou 30 min, a amostra foi passada pelo reator fotoquímico contínuo com vazão de 800 mL min^{-1} , o que implicou em um tempo de residência de aproximadamente 3 min em cada reator.

De acordo com a sequência de espectros apresentada na Figura 4, o processo Fenton preliminar permite a completa eliminação da cor da amostra de corante, enquanto que o sinal na região ultravioleta não permite uma análise aprofundada, em razão do forte sinal associado ao peróxido residual. No processo foto-Fenton subsequente, degradação importante pode ser observada em todos os reatores, evidenciando-se ausência de sinais espectrais associados a estruturas aromáticas e, consequentemente, grau avançado de mineralização.

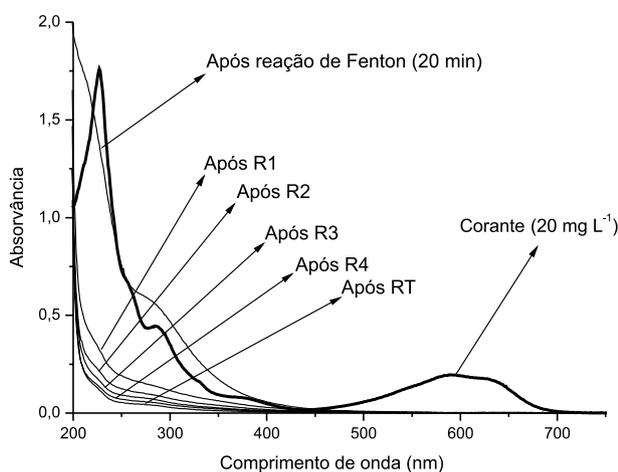


Figura 4. Monitoramento espectrofotométrico durante a degradação do corante azul QR-19 pelo sistema Fenton (20 min) seguido de foto-Fenton (contínuo). Corante: 20 mg L^{-1} , volume: 200 mL , pH: 3, H_2O_2 : 150 mg L^{-1} ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1}

Para confirmar esta suposição, foram realizadas análises de carbono orgânico total, observando-se mineralizações superiores a 95% no recipiente de saída (RT).

Degradação de microcistina-LR

Inicialmente, a degradação de microcistina-LR por processos Fenton e foto-Fenton foi avaliada em escala de bancada, constatando-se fotossensibilidade elevada da molécula de microcistina-LR, o que permitiu remoções da ordem de 90% em poucos minutos de fotólise (radiação UVA). De acordo com antecedentes da literatura,³³ a presença de radiação provoca leves mudanças conformacionais na molécula de microcistina-LR, com formação do isômero 6(Z)-Adda-Microcistina-LR, o qual, afortunadamente, não possui potencial carcinogênico e mutagênico.

Aparentemente, a eficiência do processo Fenton é comparável com a do processo de fotólise. Entretanto, a sua natureza oxidante faz com que o processo de degradação seja muito mais vigoroso, promovendo a completa degradação do substrato, com formação de subprodutos ainda não elucidados.³⁴ No processo foto-Fenton a degradação da microcistina-LR se mostra ainda mais favorável,

propiciando a obtenção de concentrações inferiores ao limite máximo recomendado pela OMS para ingestão diária ($1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), em tratamentos de 1 min.

Posteriormente, foram realizados estudos de degradação somente por processos foto-Fenton no reator de tratamento contínuo, utilizando-se microcistina em concentração de $5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. O monitoramento (ELISA) foi realizado em cada um dos reatores e em vários tempos de funcionamento, encontrando-se os valores médios apresentados na Figura 5. Estes resultados indicam rápida degradação da microcistina-LR e a obtenção de concentrações residuais inferiores ao limite imposto pela OMS.

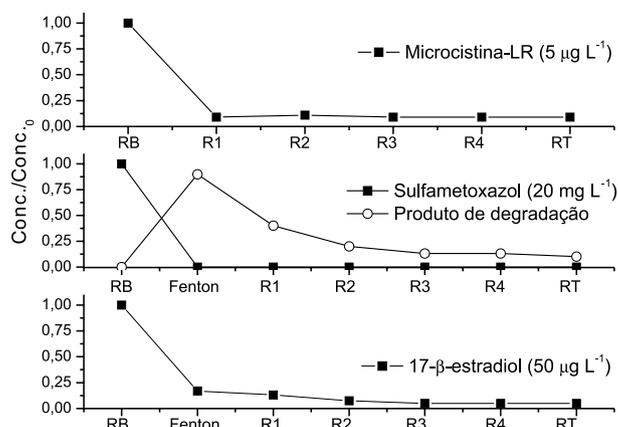


Figura 5. Degradação de microcistina-LR, sulfametoxazol e 17β -estradiol por processos Fenton e foto-Fenton (contínuo). Volume: 20 L , pH: 3, H_2O_2 : 150 mg L^{-1} ; Fe^{2+} : 15 mg L^{-1}

Em função da sua natureza, o método ELISA utilizado na quantificação de microcistina-LR consegue detectar apenas a forma não modificada da toxina. Desta forma, nenhuma informação sobre subprodutos de degradação pode ser obtida por esta técnica. Infelizmente, até onde foi possível investigar, não existe nenhum relato na literatura que discuta o mecanismo de degradação de microcistina por processos Fenton. Entretanto, em função de se tratar de um processo degradativo mediado por radical hidroxila, algumas analogias podem ser feitas com o processo de fotocatalise heterogênea. De acordo com Antoniou e colaboradores,³⁵ o processo de degradação mediado por radical hidroxila se inicia com a incorporação de radicais hidroxila, usualmente 2, 3 ou 4, no grupamento Adda. Posteriormente, rearranjos permitem a eliminação de grupos mais lábeis (por exemplo, Adda, leucina), assim como reações de ciclização intramolecular, que levam à formação de ciclos de menor massa molar.

Degradação de sulfametoxazol

A degradação de sulfametoxazol em fase aquosa foi inicialmente estudada em escala de bancada, utilizando-se as mesmas condições empregadas nos estudos anteriores. Utilizando espectroscopia eletrônica para monitorar o processo de degradação, foi possível evidenciar a fotossensibilidade do substrato, fazendo com que o processo de fotólise provocasse uma sensível modificação do espectro eletrônico, incluindo o surgimento de um ponto isobéstico que sugere um equilíbrio entre duas espécies diferentes. Usando cromatografia em fase líquida foi possível confirmar este efeito, observando-se um decaimento sistemático do sinal correspondente a SMX (tempo de aproximadamente 3,8 min), assim como o surgimento de um sinal com tempo de retenção inferior (3,4 min), o qual aumenta a sua intensidade conforme a degradação de SMX se processa.

De acordo com antecedentes da literatura,³⁶ o processo de fotólise

propicia a formação de um estado singleto excitado, o qual evolui para um estado de tripleto excitado que, ao reagir com outras espécies no meio reacional, gera subprodutos característicos.

Nos estudos envolvendo o processo Fenton, a presença de peróxido e íon férrico em solução impede uma análise detalhada dos sinais espectrais. Entretanto, à medida que o peróxido é consumido é possível observar ausência do sinal centrado em 270 nm, o que, sendo característico de SMX, atesta degradação do substrato em estudo. Por sua vez, o monitoramento cromatográfico indica uma degradação praticamente completa de SMX em 45 min de tratamento, assim como o surgimento de pelo menos 2 subprodutos que também são completamente degradados em maiores tempos de reação.

Nas reações Fenton o processo de degradação é mediado por radical hidroxila. Desta forma, os primeiros subprodutos correspondem a formas poli-hidroxiladas, portanto, de maior massa molar que o composto de partida. Posteriormente, ligações mais lábeis são clivadas (por exemplo, grupo sulfonamida) até a formação de ácidos carboxílicos, os quais tendem a acumular até o final do processo.³⁷

Finalmente, foram realizados estudos de degradação no equipamento de tratamento contínuo, utilizando uma rotina de tratamento composta de 2 etapas. Na primeira, o processo Fenton foi aplicado por 30 min em modo batelada, enquanto que na segunda, a amostra foi passada pelo reator fotoquímico com vazão de 800 mL min⁻¹.

Os resultados do monitoramento cromatográfico (Figura 5) indicaram completa degradação do substrato durante o processo Fenton, assim como a geração de um subproduto com tempo de retenção de aproximadamente 2,5 min. A referida espécie é parcialmente degradada pelo processo Fenton, sendo posteriormente removida em uma grande extensão pelo processo foto-Fenton.

Degradação de 17 β -estradiol

A degradação de 17 β -estradiol (50 μ g L⁻¹) em fase aquosa foi inicialmente estudada em escala de bancada, utilizando as mesmas condições dos estudos anteriores. Utilizando cromatografia em fase líquida foi possível observar que a estrutura do estrogênio não é alterada pelo processo de fotólise (UVA), mesmo depois de 20 min de irradiação. Nos estudos envolvendo o processo Fenton, o monitoramento cromatográfico indicou uma degradação efetiva do substrato nos primeiros 10 min de reação, assim como uma estabilização do processo a partir deste tempo, provavelmente em decorrência do rápido consumo de íon ferroso.

Por sua vez, o processo foto-Fenton permitiu uma degradação praticamente completa do substrato em 10 min de tratamento, com importante mineralização em tempos da ordem de 20 min.

Finalmente, a degradação deste substrato foi avaliada na unidade de tratamento contínuo, utilizando-se uma rotina de tratamento composta por 20 min de processo Fenton em batelada, seguida de tratamento foto-Fenton contínuo. Os resultados do monitoramento cromatográfico confirmaram uma degradação eficiente do substrato pelo processo Fenton, assim como uma remoção praticamente completa na sua passagem pelo reator fotoquímico contínuo.

Infelizmente, nenhuma informação a respeito do mecanismo de degradação de estrogênios por processos Fenton foi encontrada na literatura especializada. Entretanto, estudos de degradação por fotocatalise heterogênea sugerem a formação preliminar de derivados multi-hidroxilados, seguida de abertura do anel fenólico com formação de ácidos carboxílicos.³⁸

CONCLUSÕES

Estudos preliminares, envolvendo a degradação dos substratos em estudo em escala de bancada, demonstraram capacidade elevada de

degradação do sistema Fenton, o que, de maneira geral, permitiu a remoção praticamente completa das espécies estudadas em tratamentos com duração de poucos minutos. Quando assistido por radiação UVA (foto-Fenton), o processo se mostra muito mais eficiente, permitindo, não apenas a completa degradação destas espécies, mas também a efetiva degradação de intermediários de reação, possibilitando mineralização mais efetiva.

Operado no modo contínuo, o processo foto-Fenton permite eficiência elevada de degradação. Entretanto, o tempo de contato entre as amostras e a região irradiada é pequeno em relação ao tempo total de tratamento, o que faz com que grande parte das mudanças observadas seja devida a processos Fenton. Melhor eficiência de degradação foi observada em sistemas operados em dois ciclos de tratamento (Fenton seguido de foto-Fenton). Nestas condições, o processo foto-Fenton complementa a degradação preliminar por processos Fenton, permitindo eliminação do excesso de peróxido de hidrogênio e importante aumento na mineralização dos substratos estudados.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre. Na Figura 1S apresentam-se alguns detalhes da unidade de tratamento contínuo utilizada nos estudos de degradação por processos foto-Fenton.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro ao projeto (Processos 474102/2009-2 e 475466/2007-1)

REFERÊNCIAS

- Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T.; *Desalination* **2009**, *239*, 229.
- Ghiselli, G.; Wilson, F. J.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 695.
- Bila, D. M.; Dezotti, M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 651.
- Bila, D. M.; Dezotti, M.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 523.
- Sotero-Santos, R. B.; Carvalho, E. G.; Dellamano-Oliveira, M. J.; Rocha, O.; *Harmful Algae* **2008**, *7*, 590.
- Kuster, M.; Azevedo, D. A.; López de Alda, M. J.; Aquino Neto, F. R.; Barceló, D.; *Environ. Int.* **2009**, *35*, 997.
- Mompelat, S.; Le Bot, B.; Thomas, O.; *Environ. Int.* **2009**, *35*, 803.
- Webb, S.; Ternes, T.; Gibert, M.; Olejniczak, K.; *Toxicol. Lett.* **2003**, *142*, 157.
- Zorita, S.; Mårtensson, L.; Mathiasson, L.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 2760.
- Krause, H.; Schweiger, B.; Schuhmacher, J.; Scholl, S.; Steinfeld, U.; *Chemosphere* **2009**, *75*, 163.
- Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D.; *Environ. Int.* **2009**, *35*, 402.
- Shephard, G. S.; Stockenström, S.; Villiers, D.; Engelbrecht, W. J.; Wessels, G. F. S.; *Water Res.* **2002**, *36*, 140.
- Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 188.
- Rocha, R. S.; Beati, A. A. G. S.; Oliveira, J. G.; Lanza, M. R. V.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 354.
- Zhao, Y.; Jiangyong, H.; Chen, H.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2010**, *212*, 94.
- Feng, X.; Ding, S.; Tu, J.; Wu, F.; Deng, N.; *Sci. Total Environ.* **2005**, *345*, 229.
- Fang, Y.; Chen, D.; Huang, Y.; Yang, J.; Chen, G.; *Chin. J. Anal. Chem.* **2011**, *39*, 540.

18. Antoniou, M. G.; de la Cruz, A. A.; Dionysiou, D. D.; *Appl. Catal., B* **2010**, *96*, 290.
19. Neyens, E.; Baeyens, J.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *98*, 33.
20. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R.; Oliveira, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 400.
21. Atlas, H.; Hasson, D.; Rubin, M. B.; Resnick, W.; *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1976**, *15*, 68.
22. Galindo, C.; Kalt, A.; *Dyes Pigment.* **1999**, *42*, 199.
23. Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; *Chemosphere* **2006**, *62*, 1543.
24. Shu, H. Y.; Chang, M. C.; Hsieh, W. P.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *128*, 60.
25. Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Shokri, M.; Vahid, B.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 168.
26. Duarte, E. T. F. M.; Xavier, T. P.; Souza, D. R.; Miranda, J. A.; Machado, A. E. H.; Jung, C.; Oliveira, L.; Satter, C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 921.
27. Silva, A. C.; Dezotti, M.; Sant'Anna Jr, G. L.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 207.
28. APHA; *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA), 20th ed., WPCF: New York, 2000.
29. Yoon, J.; Lee, Y.; Kim, S.; *Water Sci. Technol.* **2001**, *44*, 15.
30. Perez, M.; Torrades, F.; Domenech, X.; Peral, J.; *Water Res.* **2002**, *36*, 2703.
31. Mohey, A.; Libra, J. A.; Wiesmann, U.; *Chemosphere* **2003**, *52*, 1069.
32. Gözmen, B.; Kayan, B.; Gizir, A. M.; Hesenov, A.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 129.
33. Tsuji, K.; Watanuki, T.; Kondo, F.; Watanabe, M. F.; Suzuki, S.; Nakazawa, H.; Suzuki, M.; Uchida, H.; Harada, K.; *Toxicol.* **1995**, *33*, 1619.
34. Zhong, Y.; Jin, X.; Qiao, R.; Qi, X.; Zhuang, Y.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 1114.
35. Antoniou, M. G.; Shoemaker, A. A. de C.; Dionysiou, D. D.; *Toxicol.* **2008**, *51*, 1103.
36. Ryan, C. C.; Tan, T. D.; Arnold, W. A.; *Water Res.* **2011**, *45*, 1280.
37. Trovó, A. G.; Nogueira, R. F. P.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A. R.; Sirtori, C.; Malato, S.; *Water Res.* **2009**, *43*, 3922.
38. Mai, J.; Sun, W.; Xiong, L.; Liu, Y.; Ni, J.; *Chemosphere* **2008**, *73*, 600.