

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO CONTÍNUO PARA REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM EFLUENTES AQUOSOS UTILIZANDO O SISTEMA UV/PERSULFATO COMBINADO COM IRRADIAÇÃO SOLAR

Lívia Babetto Ferreira

Dr. Bruno Ramos

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

livia.babetto@usp.br

Objetivos

O objetivo desse projeto foi o desenvolvimento de um processo contínuo de degradação de fármacos residuais em meios aquosos utilizando um sistema foto-Fenton-like com persulfato como oxidante, e luz solar como fonte de irradiação.

Métodos e Procedimentos

O desenvolvimento contou com quatro etapas experimentais para escolher a melhor configuração do processo, estudar as influências das variáveis e validar o método. Nestes estudos foram avaliadas as influências dos co-ativadores, das concentrações do ânion persulfato (PS) e do co-ativador e, também, do fármaco utilizado como poluente modelo para o projeto, o Acetaminofeno (ACT). A primeira série de experimentos consistiu em um ensaio batelada sob uma LED emitindo luz no comprimento de onda UVA para definir qual sal de íon de metal de transição seria utilizado como co-ativador do persulfato. Foram preparadas quatro soluções de concentrações constantes de PS ($0,3 \text{ mmol L}^{-1}$) e de ACT (5 ppm), em quatro tubos de ensaio com composições diferentes. As composições e concentrações de cada componente estão representadas na Tabela 1. Com base nos resultados obtidos, foi selecionada a que apresentou melhor eficiência na degradação.

Tabela 1: Composições de co-ativadores presentes em cada tubo

Tubo	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Oxalato
1	0,1	0	0
2	0	0,1	0
3	0,1	0	0,15
4	0	0	0

O próximo conjunto de experimentos analisou o comportamento da reação com base na variação da concentração do co-ativador escolhido, realizando uma série de ensaios seguindo um planejamento Doehlert, apresentado na Tabela 2 (sendo C1 e C2 valores codificados das concentrações de PS e do co-ativador, respectivamente). Esses ensaios foram conduzidos de forma contínua com cinco valores de vazão ao longo de um mesmo ensaio, coletando três amostras em cada vazão, para avaliar a degradação média do poluente em diferentes tempos de irradiação. A fonte radiante utilizada nesse experimento foi uma lâmpada de vapor de iodeto de mercúrio como simulador solar.

Tabela 2: Concentrações de PS e de co-ativador, codificadas para o modelo e em mmol/L

Exp.	C1	C2	[PS] (mmol L^{-1})	[co-ativador] (mmol L^{-1})
1	0	0	1,65	0,138
2	0	0	1,65	0,138

3	0	0	1,65	0,138
4	1	0	3,00	0,138
5	0,5	0,866	2,33	0,250
6	-1	0	0,30	0,138
7	-0,5	-0,866	0,98	0,025
8	-0,5	0,866	0,98	0,250
9	0,5	-0,866	2,33	0,025

Definida a concentração do co-ativador, foi conduzido um estudo com três experimentos variando a concentração de ACT para traçar a cinética da reação. Para isso, o desenho experimental foi semelhante ao da etapa anterior, apenas resumindo-o à aplicação das duas maiores vazões. As concentrações utilizadas foram de 1,75 ppm, 5 ppm e 12,5 ppm (no reator). Como último experimento o ponto central foi replicado em um ensaio piloto sob irradiação solar natural para avaliar o comportamento do sistema em condições reais.

Resultados

No ensaio em batelada foi possível avaliar a variação da degradação com diferentes co-ativadores [1]. Foi possível notar que o tubo dois atingiu maiores conversões do ACT dentre todas as opções estudadas. Dessa forma, essa composição foi utilizada para os ensaios seguintes. Os experimentos que seguiram o planejamento Doehlert permitiram a constatação de que o ponto central (Exp. 1, 2 e 3) já se encontrava na zona de máxima eficiência de degradação para o processo, atingindo conversão média de 88,2% ($\pm 1,5$) com tempo espacial de 3 minutos. Após o tratamento desses dados utilizando as conversões do ACT nos diferentes tempos espaciais, foi possível assumir que a lei de velocidade é de primeira ordem aparente, obtendo-se os valores de constante cinética de primeira ordem representados na Figura 1. A imagem traz curvas contidas em uma superfície de resposta modelada pelo planejamento experimental, que evidencia a zona de máxima eficiência para o processo. Tomando este ponto como ótimo, o teste com concentrações iniciais de ACT distintas mostrou um comportamento de decréscimo não linear, sugerindo novamente a dependência da constante cinética com essa variável. Por fim, o ensaio sob irradiação natural resultou num perfil bastante similar ao encontrado sob irradiação solar simulada, conforme mostram

os resultados das constantes cinéticas mostradas na Tabela 3.

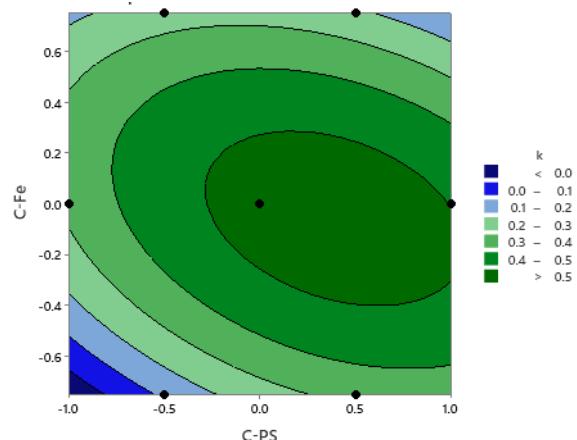


Figura 1: Superfícies de contorno da constante cinética aparente versus C-Fe e C-PS

Tabela 3: Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem

Solar simulada	$(5,34 \pm 0,34) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$
Solar natural	$(4,82 \pm 0,19) \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$

Conclusões

O processo é aplicável com radiação solar em sistema contínuo, com conversões elevadas. É possível concluir que os sais de Fe^{2+} são superiores aos de Fe^{3+} , e que estes se comportam como um catalisador com concentração ótima bem definida. Após todas as análises e resultados obtidos, o ensaio em luz solar constatou que a escolha da lâmpada utilizada foi adequada pois trouxe resultados extremamente próximos aos obtidos no ensaio sob irradiação solar natural.

Referências Bibliográficas

- [1] GRAÇA C, VELOSA A, TEIXEIRA ACSC. Amicarbazone degradation by UVA-activated persulfate in the presence of hydrogen peroxide or Fe^{2+} , *Catalysis Today*, v. 280, p. 80-85, 2017.