

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

RODRIGO MENTGES

**OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORIDRATO DE
TETRACICLINA UTILIZADO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO

2013

RODRIGO MENTGES

**OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORIDRATO DE
TETRACICLINA UTILIZADO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de TCC 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Fiori Zara

TOLEDO

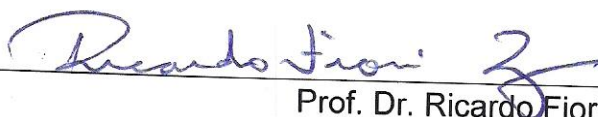
2013

**TERMO DE APROVAÇÃO DO
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

RODRIGO MENTGES

**OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORIDRATO DE
TETRACICLINA UTILIZADO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, Campus Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.



Prof. Dr. Ricardo Fiori Zara

ORIENTADOR



Prof. Dr. Clayton Antunes Martin

UTFPR / TOLEDO



Prof^ª. Ms. Michelle Maria Detoni Zanette

UTFPR / TOLEDO

Toledo, setembro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

Agradeço também a minha namorada, Cátia, que de forma especial e carinhosa me deu força e coragem, me apoiando nos momentos de dificuldades, quero agradecer também aos meus amigos e colegas, que embora não tivessem conhecimento disto, mas iluminaram de maneira especial os meus pensamentos me levando a buscar mais conhecimentos.

E não deixando de agradecer de forma grata e grandiosa meus pais, Inês e Elton, e a minha irmã, Jéssica, quem eu rogo todas as noites a minha existência.

RESUMO

Mentges, Rodrigo. Otimização do processo de degradação do Antibiótico Cloridrato de Tetraciclina utilizado em Processos Oxidativos Avançados. 2013. 39 f. TCC (Tecnologia em Processos Químicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2013.

No presente trabalho foi realizado o estudo da degradação oxidativa da tetraciclina, um antibiótico de uso comum que, por suas características, pode representar uma ampla gama de medicamentos. A primeira etapa do trabalho consistiu na preparação da solução de cloridrato de tetraciclina a uma concentração de 30 mgL^{-1} . Os experimentos por meio de processos oxidativos avançados (processo Fenton) foram realizados em um reator cilíndrico de vidro (250 mL) ao longo de 30 minutos, a temperatura ambiente e sem a presença de luz. A agitação do sistema foi proporcionada pelo uso de um agitador magnético. Sulfato ferroso heptahidratado foi utilizado como fonte de íons de ferro (catalisador) e peróxido de hidrogênio como oxidante para o processo. A concentração do cloridrato de tetraciclina foi determinada usando um espectrofotômetro UV-vis. Os resultados referentes ao processo oxidativo mostraram que a degradação do antibiótico foi bastante rápida. Experimentos para estudo das reações do processo foram realizados em batelada, de acordo com planejamento fatorial estatístico (2^3), que investigou a influência de três variáveis (pH, concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio). A análise estatística indicou que todas as variáveis foram significativas no processo e que o pH da reação apresentou um importante efeito negativo na degradação do antibiótico. Verificou-se que as condições mais favoráveis à degradação foram: pH 2,0, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 50 mgL^{-1} e $[\text{Fe}^{2+}]$ 10 mgL^{-1} . Nessas condições, após 30 minutos de reação e à 25°C , foi possível alcançar cerca de 80% de degradação do antibiótico

Palavras chaves: Fármacos. Fenton. Planejamento fatorial.

ABSTRACT

Mentges, Rodrigo. Optimization of the process of degradation of the antibiotic Tetracycline hydrochloride through Oxidative Processes. 2013. 40 f. TCC (Technology in Chemical Processes) – Federal Technological University of Paraná. Toledo, 2013.

In the present work was carried out the study of oxidative degradation of tetracycline, an antibiotic in common use that by its characteristics, can represent a wide range of medicines. The first phase of the work consisted in the preparation of Tetracycline hydrochloride solution at a concentration of 30 mgL^{-1} . The experiments by oxidative processes advanced (Fenton process) were carried out in a cylindrical reactor glass (250 mL) over 30 minutes, the room temperature and without the presence of light. The agitation of the system was provided by the use of a magnetic stirrer. Ferrous sulphate heptahydrate was used as a source of iron ions and hydrogen peroxide as oxidizer for the process. The concentration of tetracycline hydrochloride was determined by using a UV-vis spectrophotometer. The results for the oxidative process showed that the degradation of the antibiotic was quite fast. Experiments to study of the reactions of the process batch were carried out, according to statistical factorial planning (2^3), which investigated the influence of three variables (pH, concentration of ferrous ions and hydrogen peroxide). Statistical analysis indicated that all variables were significant in the process and that the pH of the reaction has an important negative effect on degradation of the antibiotic. It was found that the more favourable conditions degradation were: pH 2,0, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 50 mgL^{-1} and $[\text{Fe}^{2+}]$ 10 mgL^{-1} . Under these conditions, after 30 minutes of reaction and 25°C , it was possible to achieve about 80% of degradation of the antibiotic.

keywords: Pharmaceuticals. Fenton. Factorial planning.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------------------------------|------------------------------------|
| UV – Vis | Ultravioleta visível |
| pH | Potencial hidrogênio (H) |
| POA | Processo Oxidativo Avançado |
| TC | Tetraciclina |
| ENH | Eletrodo normal de hidrogênio |
| PC | Ponto central |
| ETE | Estação de Tratamento de Efluentes |
| [H ₂ O ₂] | Concentração de Peróxido |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrogênio |
| FeSO ₄ | Sulfato Ferroso |
| °OH | Radical Hidroxila |
| Fe ²⁺ | Íon Ferroso |
| [Fe ²⁺] | Concentração de íons Ferrosos |
| OH ⁻ | Íon Hidroxila |
| Fe(OH) ₃ | Hidróxido de Ferro |
| C | Carbono |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| H ₂ O | Água |
| Un | Unidade |
| Kg | Kilo grama |
| L | Litro |
| mg | Miligrama |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1 – PRINCIPAIS FONTES DE CONTAMINAÇÃO POR FÁRMACOS | 13 |
| FIGURA 2 – FÓRMULA ESTRUTURAL E MOLECULAR DA TETRACICLINA | 14 |
| FIGURA 3 – REATOR COM SISTEMA DE AGITAÇÃO | 21 |
| FIGURA 4 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO | 24 |
| FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL . | 27 |
| FIGURA 6 – GRÁFICO MODELO CÚBICO E PLANEJAMENTO FATORIAL EM pH 2,0 | 28 |
| FIGURA 7 - INTERAÇÃO ENTRE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ÍONS FERROSOS | 29 |
| FIGURA 8 – GRÁFICO 3D DE INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E ÍONS FERROSOS EM pH 2,0 | 29 |
| FIGURA 9 – GRÁFICO 3D DE INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E pH, COM CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FERROSOS DE 10 mgL ⁻¹ | 30 |
| FIGURA 10 – GRÁFICO 3D DE INTERAÇÃO ENTRE OS FATORES ÍONS FERROSOS E pH, COM CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DE 50 mgL ⁻¹ | 31 |
| FIGURA 11 – EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO SOBRE A EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORIDRATO DE TETRACICLINA. CONDIÇÕES: [H ₂ O ₂] = 50 mgL ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 10 mgL ⁻¹ , pH = 2,0. | 32 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 OBJETIVOS | 10 |
| 1.1.1 Objetivo geral | 10 |
| 1.1.2 Objetivos específicos..... | 10 |
| 1.2 JUSTIFICATIVA | 11 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA | 12 |
| 2.1 FÁRMACO | 12 |
| 2.1.1 Tetraciclina | 13 |
| 2.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)..... | 15 |
| 2.2.1 Processo Fenton | 16 |
| 2.3 PARÂMETROS A SEREM AVALIADOS | 16 |
| 2.3.1 Concentração de Íons Ferrosos (Fe^{2+})..... | 17 |
| 2.3.2 Concentração de Peróxido de Hidrogênio..... | 17 |
| 2.3.3 Influência do pH | 18 |
| 2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL | 18 |
| 3 METODOLOGIA..... | 20 |
| 3.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS..... | 20 |
| 3.2 MÉTODOS | 20 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 23 |
| 4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO | 23 |
| 4.2 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL.. | 25 |
| 4.2.1 Tempo de reação | 32 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 34 |
| REFERÊNCIAS..... | 35 |

1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e a expansão industrial trouxeram como consequência quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em todo o mundo. Por outro lado, também tem havido uma maior conscientização quanto à deterioração do meio ambiente e à necessidade de se reverter ou ao menos minimizar este processo. Atualmente, a mais recente preocupação com a contaminação das águas diz respeito a resíduos de fármacos que estão sendo detectados em diversas regiões do mundo (HERNANDO et al., 2006).

Geralmente, após sua administração, os fármacos são absorvidos pelo organismo e estão sujeitos a reações metabólicas. Entretanto, uma quantidade significativa dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados na urina, fezes ou esterco animal, sendo frequentemente encontrados no esgoto doméstico (BILA; DEZOTTI, 2003). Estudos realizados por Mulroy (2001) determinaram que 50% a 90% de uma dosagem é eliminada inalterada e persistente no ambiente.

Dessa forma, especial atenção tem sido dada à presença de compostos farmacêuticos no ambiente aquático; uma vez que o aporte contínuo e a persistência de várias destas substâncias podem trazer danos irreversíveis à biota (REIS et al., 2007).

As estações de tratamento de esgoto (ETE) comumente utilizadas não são eficientes na remoção de fármacos.

Dessa forma, a contaminação torna-se mais preocupante, pois esses efluentes são lançados diretamente em rios provocando assim, a contaminação das águas superficiais. Portanto, faz-se necessário o estudo de processos alternativos que sejam eficientes e viáveis para a degradação destes contaminantes de modo a preservar esses recursos naturais (REIS et al., 2007).

Uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos são os Processos Oxidativos Avançados (POA's), pois promovem a geração de radicais hidroxilas, agentes fortemente oxidantes. Estes são responsáveis pela degradação ou mineralização de substâncias orgânicas. Dentre estes, destaca-se o Processo

Fenton por ser eficiente e de simples aplicação (HAAG; YAO, 1992; BUXTON et al., 1988).

Nesse trabalho foi avaliada a eficiência do processo Fenton na degradação do antibiótico cloridrato de tetraciclina. Foram estudados parâmetros importantes do processo, como, a concentração de íons de ferro, a concentração de peróxido de hidrogênio e a influência do pH.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi otimizar a dosagem de peróxido de hidrogênio, de íons de ferro e o pH, uma vez que para cada efluente vai existir um conjunto mais adequado dos parâmetros mencionados.

1.1.2 Objetivos específicos

1 - Avaliar a eficiência de remoção do cloridrato de tetraciclina através do Processo Fenton;

2 - Avaliar a influência do pH; concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de cloridrato de tetraciclina através do processo Fenton;

3 - Avaliar o efeito de interação entre pH; concentração de ferro e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação de cloridrato de tetraciclina no software.

4 - Encontrar a melhor combinação da degradação do antibiótico utilizado, utilizando planejamento fatorial.

1.2 JUSTIFICATIVA

Dentro do contexto ambiental os fármacos residuais despertam especial preocupação, principalmente em função da ocorrência de efeitos adversos a organismos aquáticos. Normalmente, substâncias deste tipo apresentam grande resistência frente a processos convencionais de tratamento (tratamento biológico), o que faz com que o desenvolvimento e avaliação dos processos de tratamento que envolva a remoção ou destruição dessas substâncias sejam de extrema relevância.

A reação de Fenton depende, essencialmente, de três fatores: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de íon de ferro. A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxilas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FÁRMACO

Os fármacos são moléculas complexas, com diferentes grupos funcionais, que possuem propriedades biológicas e físico-químicas distintas, sendo importantes e indispensáveis, tanto na medicina humana e veterinária, como na agricultura e aquicultura. Estas substâncias possuem características persistentes, pois devem manter suas propriedades químicas o tempo necessário para atuarem no tratamento terapêutico. (BOXALL *et al.*, 2003; KÜMMERER, 2009).

A eliminação dos fármacos do meio ambiente ocorre pelos processos naturais de biodegradação e de degradação abiótica. Muitas drogas não são biodegradadas em matrizes ambientais e nos sistemas de tratamento de esgotos, sendo lançadas nos corpos hídricos (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

A preocupação com a presença de produtos farmacêuticos decorre de sua persistência química, resistência microbiana e efeitos sinérgicos, que levam às implicações toxicológicas. Apesar das baixas concentrações presentes nos efluentes, o lançamento desses sem tratamento podem provocar efeitos adversos na vida aquática, causando danos tanto à saúde humana (cânceres de mama, testicular e de próstata e a redução da fertilidade masculina são doenças que estão relacionadas a esses contaminantes) como à ecologia aquática (inibir o crescimento de algas) (ONESIOS *et al.*, 2009). A Figura 1 a seguir mostra as diversas fontes de contaminação por fármacos.

| Classe terapêutica | Fármaco | Fonte |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| Analgésico | Naproxen, paracetamol | <ul style="list-style-type: none"> • Principalmente excreção humana (absorção parcial) • Medicina veterinária • Efluente da produção de fármacos • Ineficiência das estações de tratamento de esgoto para remoção de fármacos |
| Anti-inflamatório | Diclofenaco, ibuprofeno | |
| Antihipertensivo | Atenolol, metoprolol, propanolol | |
| Regulador lipídico | Bezafibrato, ácido fenofibrico | |
| Antiepilético | Carbamazepina, diazepam, primidona | |
| Antibióticos | Amoxicilina, tetraciclina, ofloxacina | |
| Anticoncepcionais | Estrone, diethylstilbestrol | |

Figura 1 – Principais fontes de contaminação por fármacos.

Fonte: Adaptado de BILA e DEZOTTI (2003).

Tem-se estudado a aplicação de processos de tratamento químico para a remoção destas substâncias dos efluentes industriais, utilizando os Processos Oxidativos Avançados (POA's), que possuem eficiência na remoção de contaminantes orgânicos, apesar de limitações em sua aplicação para sistemas de grande escala devido aos custos muitas vezes considerados elevados. Esses estudos focam fármacos em solução aquosa, efluentes sintéticos ou enriquecidos (COELHO, 2008; LONGHIN, 2008; MASCOLO, *et al.*, 2010; TROVÓ *et al.*, 2011).

2.1.1 Tetraciclina (TC)

As tetraciclina constituem um grande grupo de medicamentos dentre os denominados antibióticos, são obtidos naturalmente por fermentação com determinados fungos ou por processos semissintéticos.

As tetraciclina livres são substâncias anfóteras cristalinas de baixa solubilidade. Quando disponíveis na forma de cloridratos são mais

solúveis, formando soluções ácidas e bastante estáveis (TAVARES, 1986). A Figura 2 apresenta a estrutura da tetraciclina, composto alvo deste estudo:

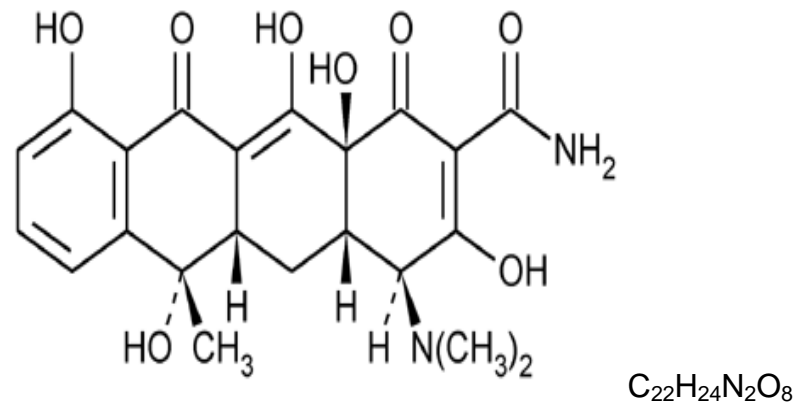


Figura 2. Fórmula estrutural e molecular da Tetraciclina
 Fonte: USP, 2009

As tetraciclinas mostram-se eficazes contra diversos microrganismos e são quase sempre utilizadas de modo indiscriminado. Seu mecanismo de ação consiste na inibição da síntese proteica bacteriana. São indicadas para doenças como: sinusite, bronquite, cólera, acne, infecções das vias urinárias, febre recorrente, leptospirose entre outras. Estes medicamentos são administrados via oral, e a absorção pelo trato gastrointestinal é irregular variando de 60-80% sendo o restante eliminado pelas fezes e urina. (KATZUNG, 1998).

O espectro de absorção da tetraciclina é resultante da superposição de dois grupos cromóforos. Esta molécula possui quatro anéis condensados, com seis carbonos cada, denominados A, B, C e D. O anel A possui o primeiro grupo que contribui somente para a absorbância entre 250-300 nm, enquanto que o segundo grupo, localizado nos anéis B-C-D, contribui para a absorbância em ambas as regiões 250-300 e 320-380 nm. Já os espectros das alíquotas da reação apresentam um decréscimo significativo da absorbância nas duas bandas características da tetraciclina e um deslocamento hipsocrômico do máximo de absorbância em 360 para 340 nm. Estes resultados indicam que, sob as condições utilizadas na reação, o consumo de tetraciclina ocorre juntamente com a formação de alguns compostos com um perfil de absorção no UV similar ao da tetraciclina, e que as modificações

estruturais ocorreram, provavelmente, nos dois grupos cromóforos da mesma (DALMÁZIO, 2007)

2.2 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados englobam todos os processos que utilizam o radical livre hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como agente oxidante para o tratamento de efluentes. De uma maneira geral, apesar da diferença existente entre esses processos, todos apresentam uma seletividade muito baixa, degradando uma enorme quantidade de moléculas orgânicas distintas, sendo essa uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes (ANDREOZZI et al., 1999).

A geração de radical hidroxila se dá pela combinação de oxidantes como peróxido de hidrogênio ou ozônio com ou sem irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) na presença de catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (GOGATE; PANDIT, 2004).

A oxidação dos compostos orgânicos pelo radical hidroxila é promovida basicamente por três mecanismos (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993):

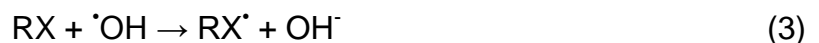
- Abstração de átomo de hidrogênio: ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos e promove a formação de radicais orgânicos (Equação 1).



- Adição eletrofílica: adição de $\cdot\text{OH}$ a ligações π formando radicais orgânicos, ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (Equação 2).



- Transferência eletrônica: ocorre normalmente com hidrocarbonetos halogenados (Equação 3).



2.2.1 PROCESSO FENTON

O Sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um íon metálico e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo, representado pela Equação 04, corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação (GOZZO, 2001; PACHECO, 2004).



Íons de ferro (Fe^{2+}) são facilmente doadores de elétrons para sistemas radiculares, paralelamente a reação de decomposição do radical hidroxila pode ser representada pela Equação 05.



A degradação de uma determinada espécie química será então uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxilas (KUNZ et al, 2002).

2.3 PARÂMETROS A SEREM AVALIADOS

A reação de Fenton depende, essencialmente, de três fatores: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de íon de ferro (Fe^{2+}). A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. Esses parâmetros determinam a eficiência da reação global e a relação mútua entre eles define a produção e o consumo de radicais hidroxilas (CAVALCANTE, 2005).

2.3.1 Concentração de íons ferrosos (Fe^{2+})

No processo reativo de Fenton, os íons de ferro (Fe^{2+}) iniciam e catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), resultando na geração de radicais hidroxilas, que agem oxidando os poluentes orgânicos, causando decomposição química (NEYENS, BAYENS, 2003).

A presença de íons de ferro (Fe^{2+}) em excesso tende a favorecer a Equação 5, onde os íons ferrosos capturam radicais HO^\bullet para produção de íons férricos (Fe^{3+}), terminando a reação.

Desse modo, é importante estabelecer uma dosagem ótima de íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no meio reacional, uma vez que o excesso de qualquer um desses reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, já que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG, TASSOS, 1997).

2.3.2 Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Segundo Cavalcante (2005), a relação entre carga orgânica e concentração de peróxido de hidrogênio (C: H_2O_2) pode ser considerada crítica, porque é necessário uma degradação efetiva dos compostos orgânicos estudados, mas deve-se trabalhar buscando a operacionalidade do processo.

As reações radicalares, como por exemplo, a recombinação de radicais hidroxila regenerando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), também podem ocorrer, porém essas são indesejáveis pois diminuem a eficiência do processo de degradação. Além disso, o consumo de radicais hidroxilas ($^\bullet\text{OH}$) pelo próprio peróxido de hidrogênio (H_2O_2), produzindo o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), que possui um potencial de oxidação menor que o radical hidroxila (HO^\bullet) também diminui (PIGNATELLO et al., 2006).

2.3.3 Influência do pH

No processo Fenton, o pH do processo é importante porque a formação dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é catalisada pelos íons ferrosos (Fe^{2+}). A faixa de pH ótima para reação ocorre entre $2,0 \leq \text{pH} \leq 3,5$, (ALVES, 2004,).

Segundo Alves (2004), a influência do pH na velocidade da reação, definida pela constante K, é função do Hidróxido de Ferro II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), que catalisa as reações de geração de radicais hidroxila, acima de pH 5 ocorre um aumento da concentração de Íons Férricos (Fe^{3+}), que é desfavorável para a reação de Fenton.

O pH é um fator limitante ao processo Fenton, pela necessidade de ajustes da solução em reação, para obter máxima eficiência do tratamento, e também a existência de uma etapa adicional de neutralização, após tratamento, e antes do descarte do efluente tratado (SANZ, *et al*, 2003; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Muitos experimentos envolvem uma série de variáveis, alguns com um maior grau de importância, outros com menor grau para o processo em estudo e as possíveis interações entre as variáveis de interesse (NEVES, SCHVARTZMAN, 2002).

Uma das formas mais eficientes de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica chamada de planejamento estatístico. Com esta técnica é possível que todas as variáveis sejam observadas ao mesmo tempo, de forma planejada. Esta técnica é interessante, pois as variáveis podem influenciar-se mutuamente, alternando a resposta uma da outra e o valor ideal pode depender destas interações (NETO *et al.*, 2003).

O método baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar o sistema até sua otimização. Aperfeiçoar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor

resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (TEÓFILO, FERREIRA, 2006).

Brito et al., (2002) citam as quatro etapas básicas do processo do método de superfície de resposta como:

1 – Identificação dos fatores: o primeiro passo é identificar os fatores que sejam críticos ao estudo, ou seja, aqueles responsáveis pela maior variação no processo. Esta etapa presume que o pesquisador conheça quais são as principais variáveis que mais influenciam. Se os fatores não forem conhecidos, devem ser realizados experimentos preliminares para identificar os principais.

2 – Definição dos níveis: o segundo passo consiste em definir a faixa em que os fatores estarão contidos. Se a faixa for muito ampla, corre-se o risco de não encontrar o ponto ótimo. Nesse caso um segundo planejamento com uma faixa mais restrita deve ser realizado.

3 – Escolha do desenho experimental apropriado: os desenhos estabelecem uma ordem de como os experimentos devem ser realizados. Ao cobrir toda a faixa escolhida para o ensaio, enfatizam-se os pontos mais próximos ao ponto médio (ponto central), ao mesmo tempo em que são reduzidos os números de experimentos.

4 – Análise dos dados: o quarto passo é analisar os dados usando um programa computacional adequado. As conclusões desse experimento devem ser confirmadas por ensaios posteriores na condição considerada ótima. Como em qualquer outro estudo científico, os resultados não podem ser extrapolados para além dos limites estabelecidos.

Os resultados obtidos de um planejamento fatorial, calculados através de algoritmos em programas computacionais, indicam a porcentagem de melhoria ou não dos processos químicos quando se eleva a concentração de um nível a outro, ou seja, os experimentos são feitos em dois níveis de concentração (um alto e um baixo).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS.

No presente estudo foram utilizados os seguintes reagentes: solução de peróxido de hidrogênio 30%; sulfato ferroso heptahidratado; solução de ácido clorídrico 0,1M; solução de hidróxido de sódio 0,1M; solução de cloridrato de tetraciclina 30 mgL⁻¹. As vidrarias foram: balões volumétricos, pipetadores, béqueres, espátulas e pipetas para realização dos experimentos.

Os equipamentos utilizados nos experimentos foram: balança analítica da marca Mark modelo 210A; Espectrofotômetro de absorção UV-Vis T80+ da marca PG Instruments LTDA; Reator com Agitador Magnético da marca Nova Ética modelo 114; pHmetro da marca Policontrol modelo pH-250.

3.2 MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Toledo.

Inicialmente foram construídas as curvas de calibração com as seguintes concentrações, 3,0, 6,0, 9,0, 12,0, 15,0, 18,0, 21,0, 24,0, 27,0, 30,0 mgL⁻¹ de cloridrato de tetraciclina para os respectivos valores de pH, 0,5, 2,0, 4,5, 7,0 e 8,5, conforme o resultado obtido no planejamento fatorial.

Os experimentos do processo Fenton foram realizados em um reator fechado com sistema de agitação (Figura 3) para que não tivesse interferência da luz. Utilizando-se de um béquer de vidro de 250 mL, inicialmente, foram adicionadas 250 mL de solução de tetraciclina (30 mgL⁻¹) e quantidades pré-determinadas de sulfato ferroso heptahidratado, seguidos pelo ajuste do pH com solução de ácido clorídrico 0,1M ou hidróxido de sódio 0,1M. Após a completa mistura acrescentou-se quantidades definidas de peróxido de hidrogênio.

Foram testadas várias dosagens de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, variando de 3,0 a 37,0 mgL⁻¹ de Íons ferrosos (Fe²⁺) e de 16,0 a 184,0 mgL⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e cinco valores de pH, variando de 0,5 a 8,5. Para verificar as concentrações e condições que promovem as maiores remoções de cloridrato de tetraciclina da solução preparada. Todas as reações foram realizadas a 25°C, sob agitação constante e por um período de 30 minutos. Foram coletadas amostras da solução em reação com intervalos de 10 minutos e foram realizadas as leituras no espectrofotômetro das mesmas.



Figura 3: Reator com sistema de agitação.

As absorvâncias das soluções foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de 380 nm em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Água destilada foi empregada como referência.

Neste trabalho, foi escolhido o planejamento composto central rodável com triplicata no ponto central. O modelo empregado pode ser representado por 2^3 . Nessa metodologia, o expoente representa o número de fatores ou variáveis independentes que se pretende analisar e a base representa o número de níveis de cada variável, ou seja, quantos valores de cada variável são testados no experimento. Nesse caso, a análise estatística resulta em 17 experimentos definidos pelo planejamento estatístico.

Foram avaliados os efeitos das variáveis independentes (concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de íon ferroso e pH).

Na Tabela 1, estão apresentadas as condições utilizadas em cada experimento. Foram realizados os ensaios aleatoriamente, de forma a minimizar os erros de execução.

Tabela 1 – Matriz do planejamento fatorial 2³

| Ensaio | pH | [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) | [Fe ²⁺] (mg L ⁻¹) | pH | [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) | [Fe ²⁺] (mg L ⁻¹) |
|-------------------|-----------------------|---|--|---------------------------|---|--|
| Fatorial Completo | Variáveis codificadas | | | Variáveis não codificadas | | |
| 1 | -1,79 | 0 | 0 | 0,5 | 100,0 | 20,0 |
| 2 | 0 | -1,79 | 0 | 4,5 | 16,0 | 20,0 |
| 3 | -1 | -1 | -1 | 2,0 | 50,0 | 10,0 |
| 4 | 0 | 0 | -1,79 | 4,5 | 100,0 | 3,00 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 100,0 | 20,0 |
| 6 | 0 | 0 | 1,79 | 4,5 | 100,0 | 37,0 |
| 7 | -1 | 1 | -1 | 2,0 | 150,0 | 10,0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 100,0 | 20,0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 100,0 | 20,0 |
| 10 | -1 | -1 | 1 | 2,0 | 50,0 | 30,0 |
| 11 | 1 | -1 | -1 | 7,0 | 50,0 | 10,0 |
| 12 | 1,79 | 0 | 0 | 8,5 | 100,0 | 20,0 |
| 13 | 1 | 1 | -1 | 7,0 | 150,0 | 10,0 |
| 14 | 0 | 1,79 | 0 | 4,5 | 184,0 | 20,0 |
| 15 | 1 | 1 | 1 | 7,0 | 150,0 | 30,0 |
| 16 | -1 | 1 | 1 | 2,0 | 150,0 | 30,0 |
| 17 | 1 | -1 | 1 | 7,0 | 50,0 | 30,0 |

Os resultados obtidos nos ensaios foram analisados estatisticamente através do *software* Design-Expert 7.1.4 para encontrar o ponto ótimo, melhor combinação de concentração de peróxido de hidrogênio, Íons ferrosos e pH para a degradação do Cloridrato de tetraciclina pelo processo Fenton.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

O pH é uma importante variável a ser controlada no processo Fenton, em estudos anteriores (LIN, LO, 1997) mostram que a faixa de pH ideal para degradação através da reação de Fenton é de 2,0 a 3,5. No presente estudo, a degradação do antibiótico cloridrato de tetraciclina foi avaliada na faixa de pH de a 2,0 a 7,0. O pH 4,5 (ponto central) foi escolhido por ser próximo ao pH inicial do antibiótico ($4,7 \pm 0,3$); o pH 7,0, foi selecionado por estar próximo à neutralidade e, geralmente, próximo ao pH de descarte dos efluentes. Já os valores de pH 0,5 e 8,5 foram definidos segundo o planejamento fatorial estatístico abrangendo ampla faixa.

Inicialmente foram construídas as curvas de calibração com as seguintes concentrações, 3,0, 6,0, 9,0, 12,0, 15,0, 18,0, 21,0, 24,0, 27,0, 30,0 mg L⁻¹ de cloridrato de tetraciclina para os respectivos valores de pH, 0,5, 2,0, 4,5, 7,0 e 8,5.

A Figura 4 corresponde às curvas de calibração realizadas em pH 0,5, 2,0, 4,5, 7,0 e 8,5 respectivamente, mostrando relação linear entre absorbância e concentração. Para, pH 0,5 o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) é de 0,0279 L·mg⁻¹·cm⁻¹, e com coeficiente de determinação para a reta da Figura 4.a é de R² igual a 0,9991. Para, pH 2,0 o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) é de 0,0309 L·mg⁻¹·cm⁻¹, e com coeficiente de determinação para a reta da Figura 4.b é de R² igual a 1,0. Para, pH 4,5 o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) é de 0,0327 L·mg⁻¹·cm⁻¹, e com coeficiente de determinação para a reta da Figura 4.c é de R² igual a 0,9995. Para, pH 7,0 o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) é de 0,0334 L·mg⁻¹·cm⁻¹, e com coeficiente de determinação para a reta da Figura 4.d é de R² igual a 0,9995. Para, pH 8,5 o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) é de 0,0332 L·mg⁻¹·cm⁻¹, e com coeficiente de determinação para a reta da Figura 4.e é de R² igual a 0,9984.

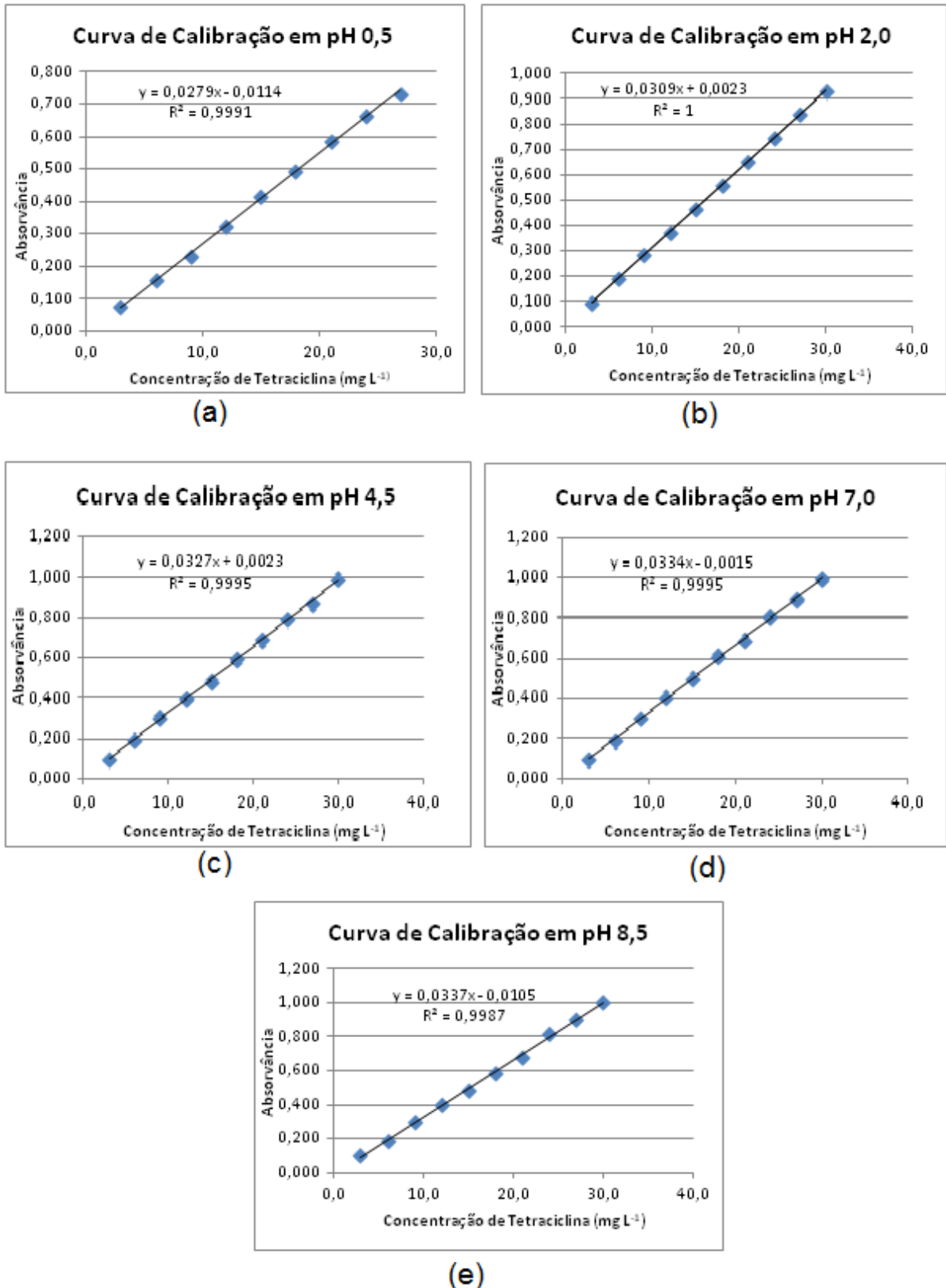


Figura 4 – Curvas de calibração

4.2 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Após selecionar as variáveis que interferem no processo, foi realizado um planejamento fatorial estatístico, mantendo fixas as demais variáveis (tempo de reação (30 minutos), temperatura (25°C), presença de luz e velocidade de agitação). Neste estudo, foi utilizado um planejamento fatorial estatístico de dois níveis e três variáveis (2^3) utilizando ponto central. Os ensaios relativos ao ponto central foram realizados em triplicata.

A Tabela 2 mostra todos os resultados obtidos nas diversas condições experimentais definidas segundo planejamento fatorial estatístico. Com diversas combinações de pH, concentração de peróxido e concentração de ferro.

Tabela 2 – Resultados experimentais em diferentes condições de reação

| Ensaio | pH | [H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹) | [Fe ²⁺] (mg L ⁻¹) | % Removido |
|-------------------|-----|---|--|------------|
| Fatorial Completo | | | | |
| 1 | 0,5 | 100,0 | 20,0 | 18,0 |
| 2 | 4,5 | 16,0 | 20,0 | 3,0 |
| 3 | 2,0 | 50,0 | 10,0 | 77,0 |
| 4 | 4,5 | 100,0 | 3,0 | 74,0 |
| 5 | 4,5 | 100,0 | 20,0 | 49,0 |
| 6 | 4,5 | 100,0 | 37,0 | 19,0 |
| 7 | 2,0 | 150,0 | 10,0 | 72,0 |
| 8 | 4,5 | 100,0 | 20,0 | 49,0 |
| 9 | 4,5 | 100,0 | 20,0 | 48,0 |
| 10 | 2,0 | 50,0 | 30,0 | 51,0 |
| 11 | 7,0 | 50,0 | 10,0 | 22,0 |
| 12 | 8,5 | 100,0 | 20,0 | 3,0 |
| 13 | 7,0 | 150,0 | 10,0 | 26,0 |
| 14 | 4,5 | 184,0 | 20,0 | 67,0 |
| 15 | 7,0 | 150,0 | 30,0 | 21,0 |
| 16 | 2,0 | 150,0 | 30,0 | 75,0 |
| 17 | 7,0 | 50,0 | 30,0 | 20,0 |

*Tempo de reação = 30 minutos

Conforme o programa computacional *Design-Expert* versão 7.1.4 Trial, a ANOVA de superfície de resposta do modelo modificado demonstra que os valores de Prob>F menor que 0,0500 indicam que são significativos. existindo somente uma chance de 0,04% não ser significativo devido ao ruído.

Tabela 3. ANOVA de análise de variância

| Font | Sum of Squares | Df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F |
|-------------------------------|----------------|---------|-------------|---------|-----------------------------|
| Model significant | 10781.80 | 14 | 730.13 | 2310.39 | 0,0004 Significativo |
| A-pH | 112.50 | 1 | 112.50 | 337.50 | 0.0029 |
| B-Perox | 2048.00 | 1 | 2048.00 | 6144.00 | 0.0002 |
| C-Ferro | 1512.50 | 1 | 1512.50 | 4537.50 | 0.0002 |
| AB24.50 | 1 | 24.50 | 73.50 | 0.0133 | |
| AC32.00 | 1 | 32.00 | 96.00 | 0.0103 | |
| BC84.50 | 1 | 84.50 | 253.50 | 0.0039 | |
| A ² 1748.03 | 1 | 1748.03 | 5244.10 | 0.0002 | |
| B ² 224.13 | 1 | 224.13 | 672.40 | 0.0015 | |
| C ² 5.63 | 1 | 5.63 | 16.90 | 0.0544 | |
| ABC128.00 | 1 | 128.00 | 384.00 | 0.0026 | |
| A ² B851.21 | 1 | 851.21 | 2553.62 | 0.0004 | |
| A ² C526.22 | 1 | 526.22 | 1578.65 | 0.0006 | |
| AB ² 1170.01 | 1 | 1170.01 | 3510.03 | 0.0003 | |
| A ² B ² | 808.39 | 1 | 808.39 | 2425.16 | 0.0004 |
| Pure Error | 0.67 | 2 | 0.33 | | |
| Cor Total | 10782.47 | 16 | | | |

A Equação 6 apresentada a seguir descreve o modelo modificado em forma de variáveis codificadas:

$$y = 48,67 - 4,46A + 19,03B - 16,35C - 1,75AB + 2,00AC + 3,25BC - 13,49A^2 - 4,83B^2 - 0,77C^2 - 4,00ABC - 16,03A^2B + 12,60A^2C - 18,79AB^2 + 15,93A^2B^2 \quad (6)$$

Onde: A= pH;

B= Concentração de Peróxido de Hidrogênio;

C= Concentração de Íons Ferro.

O coeficiente de determinação do modelo (R^2), obtido pelas combinações A, B, C, AB, AC, BC, A^2 , B^2 , ABC, A^2B , A^2C , AB^2 , A^2B^2 , demonstrou que o modelo modificado ajustou-se bem aos dados experimentais. O valor de R^2 , igual a 0,9999, indica que o modelo é significativo. O valor máximo de R^2 é 1 só ocorre se não houver resíduo nenhum no modelo e, portanto, toda variação em torno da média for explicada pela regressão (Neto, Bruns, Scarmino, 2003).

Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor o ajuste do modelo às respostas observadas. O modelo modificado avaliado não apresentou erro por falta de ajuste, uma vez que o erro puro apresentado não foi significativo. O exame dos resíduos é fundamental no processo de avaliação da qualidade do ajuste do modelo empírico. Os resíduos devem ser baixos, pois quando o modelo deixa resíduos consideráveis, ele não é um adequado (Neto, Bruns, Scarmino, 2003).

Conforme a Figura 5, o modelo escolhido é significativo. Pois os resíduos são distribuídos de forma normal, não apresentando nenhum indicio de falta de ajuste.

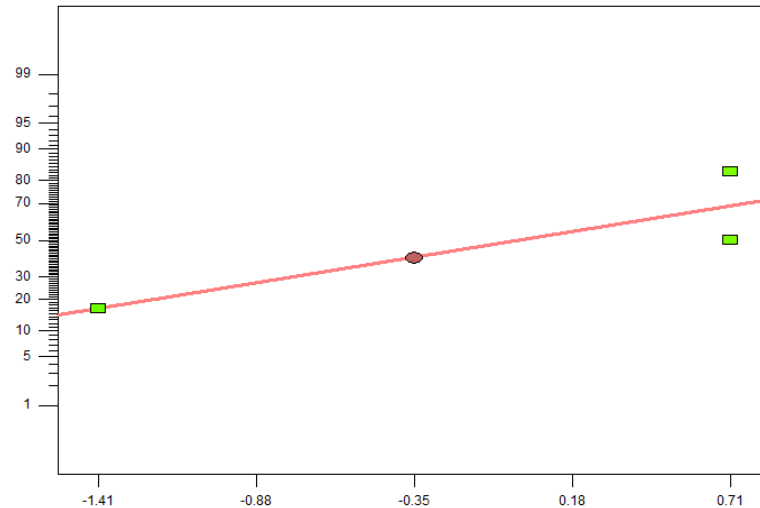


Figura 5. Distribuição dos resíduos do Planejamento Fatorial.

A Figura 6 mostra o modelo cúbico, onde verifica-se a influência de cada variável e seu comportamento com a mudança de qualquer parâmetro analisado e, desta forma, observa-se a interação entre as variáveis.

Podemos, por exemplo, avaliar através da Figura 6, que em pH em torno de 2,0, a degradação do cloridrato de tetraciclina é maior que em pH mais elevado, independentemente da concentração de peróxido de hidrogênio, dados que condizem com a literatura.

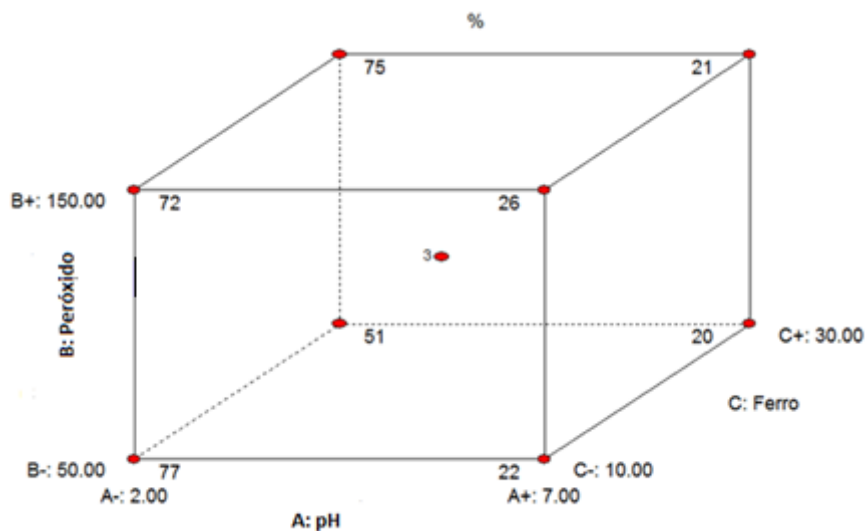


Figura 6. Gráfico modelo cúbico e planejamento fatorial.

Conforme a Figura 6, a baixa eficiência em pH elevado, pode ser explicada pela hidrólise dos íons de ferro (Fe^{2+}) na solução, o que reduz a produção de

radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$). Cruz (2002) afirma que à medida que o pH da reação se aproxima da neutralidade, o sistema Fenton perde a eficiência, devido à indisponibilidade dos íons ferro através da formação de hidroxí-complexos e dos hidróxidos insolúveis ou coloidais de ferro. Tal explicação justificaria o fato de ter sido verificada a baixa degradação de tetraciclina em pH 7,0.

Na Figura 7, observam-se as interações entre os fatores peróxido de hidrogênio (mgL^{-1}) e ferro em (mgL^{-1}), assim como o pH em torno de 2,0. Os melhores resultados são obtidos com valores mínimos de peróxido de hidrogênio e íons ferro.

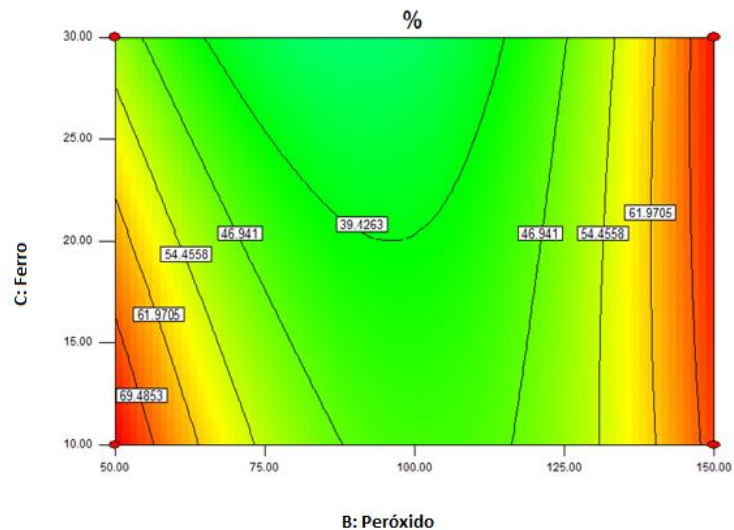


Figura 7. Interação entre Peróxido de Hidrogênio e Ferro em pH 2,0

Nas Figuras 8, 9 e 10 são apresentados os gráficos de superfície de resposta. Observa-se que as regiões com o melhor resultado foram com a concentração mínima utilizada de íons Ferro, aproximadamente 10 mg L^{-1} , concentração mínima de Peróxido de Hidrogênio, em torno de 50 mg L^{-1} e pH próximo de 2,0.

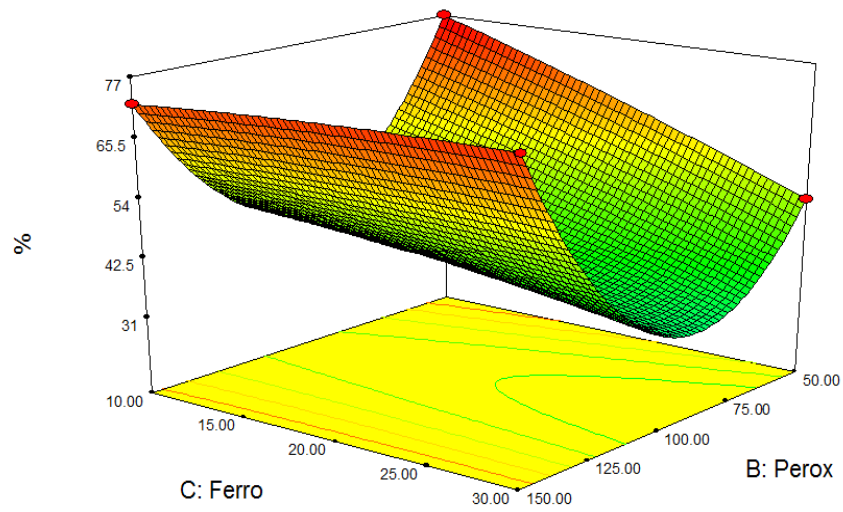


Figura 8. Gráfico 3D de interação entre os fatores Peróxido de Hidrogênio e Ferro em pH 2,0.

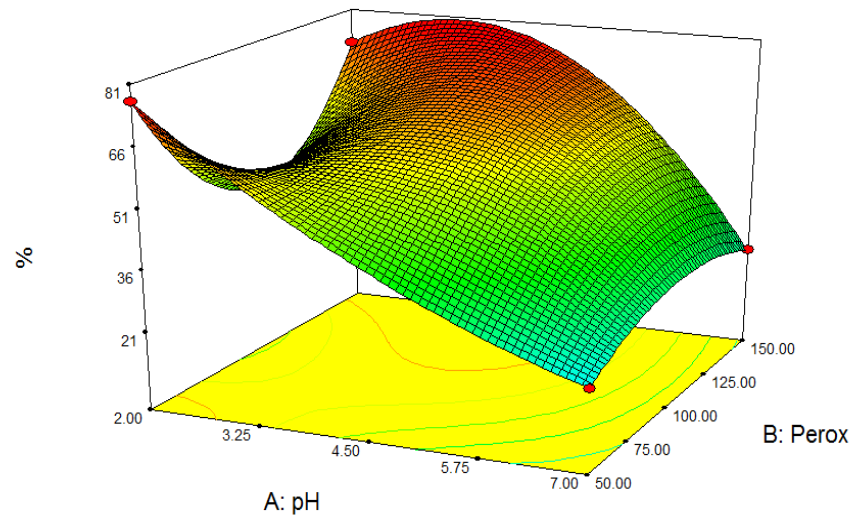


Figura 9. Gráfico 3D de interação entre os fatores Peróxido de Hidrogênio e pH, com concentração de Ferro de 10 mg L⁻¹.

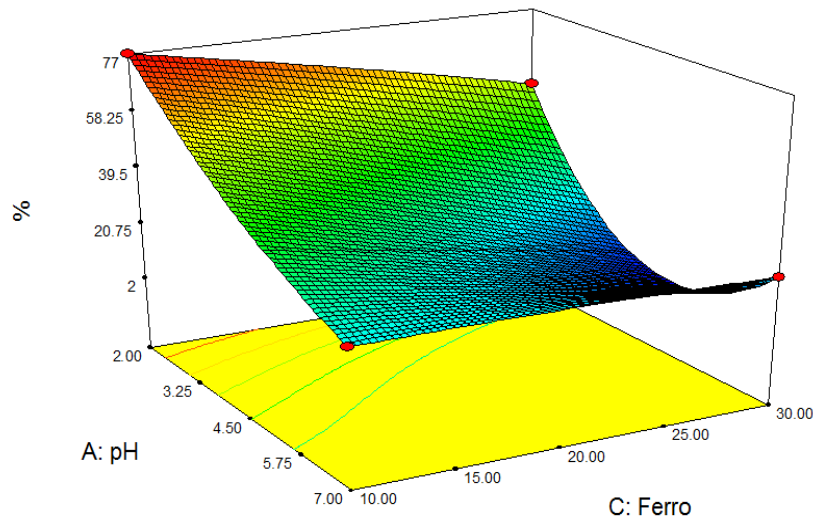


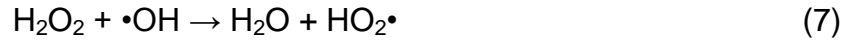
Figura 10. Gráfico 3D de interação entre os fatores Ferro e pH, com concentração de Peróxido de Hidrogênio de 50 mg L⁻¹.

A partir dos resultados, observa-se uma leve redução na eficiência da reação com o aumento da concentração de ferro a qual pode ser atribuída à elevada concentração de íons ferrosos no meio reacional. Isso porque o emprego de concentrações maiores do que a faixa ótima não favorece a degradação; nesse caso, o excesso de íons ferrosos (Fe^{2+}) pode servir como agente “sequestrante” de radicais Hidroxila (HO^\bullet), conforme a Equação 5. Desse modo, os radicais hidroxila que estão sendo produzidos podem rapidamente reagir com íons ferrosos, reduzindo, assim, a disponibilidade de radicais para oxidar a molécula da tetraciclina (NEYENS, BAEYENS, 2003).

A velocidade de reação dos radicais hidroxila (HO^\bullet) com íons ferrosos (Fe^{2+}) é em torno de $3,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo considerada uma reação bem mais rápida quando comparada à reação de Fenton ($70 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (NEYENS, BAYENS, 2003). Logo, o excesso de íons ferrosos favorece a captura dos radicais hidroxila que estão sendo mais lentamente formados na reação de Fenton. Essa é uma das principais razões que contribuem para a etapa de terminação da reação de Fenton.

Por sua vez, o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio também favoreceu a diminuição no percentual degradado do cloridrato de tetraciclina. Diante desses resultados, o comportamento se deve aos níveis de concentração de peróxido de hidrogênio encontrar-se além da concentração ótima, não favorecendo, portanto, a degradação da solução do antibiótico.

Em elevadas concentrações o peróxido de hidrogênio pode competir “capturando” radicais reativos hidroxila ($\text{HO}\cdot$) para formar radicais Hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$), conforme Equação 7.



Como o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) possui menor poder de oxidação que o radical hidroxila, a eficiência da reação é reduzida.

4.2 Tempo de reação

Nesta etapa do trabalho foi acompanhada a cinética da reação de redução da concentração do antibiótico Cloridrato de Tetraciclina pelo processo Fenton utilizando $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em 50 mgL^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ em 10 mgL^{-1} e pH 2,0. A Figura 11 apresenta a variação do percentual removido com o tempo de reação empregando as condições acima.

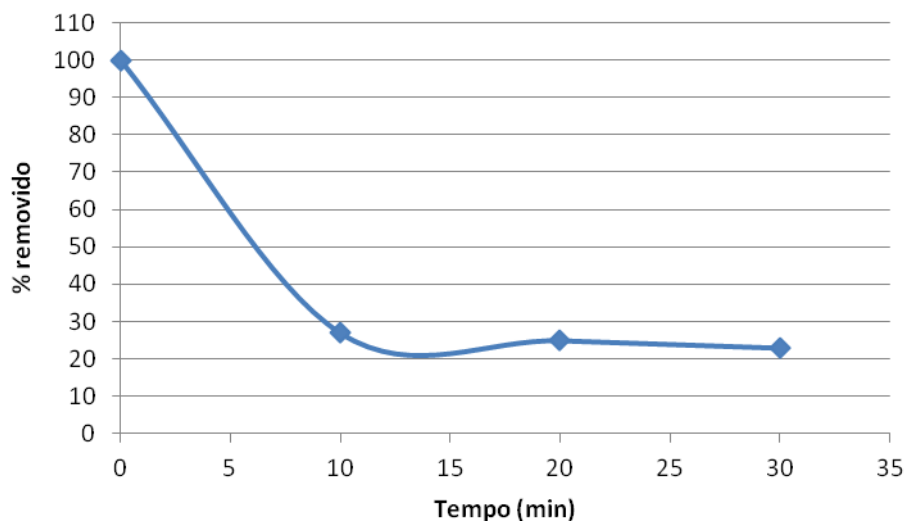


Figura 11 - Efeito do tempo de reação sobre a eficiência de degradação de solução do antibiótico Cloridrato de Tetraciclina. Condições: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mgL}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mgL}^{-1}$, pH = 2,0.

Pode-se verificar uma rápida degradação, atingindo cerca de 80% nos primeiros 10 minutos de reação. Este resultado está de acordo com a literatura. Segundo Burbano *et al.* (2005) a reação de Fenton atua mais fortemente no início do tratamento, período no qual apenas o peróxido de hidrogênio, os íons ferrosos e o poluente estão presentes.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, pôde-se concluir que o processo Fenton, se mostrou eficiente para degradar o antibiótico Cloridrato de Tetraciclina.

Conforme o programa computacional *Design-Expert* versão 7.1.4 Trial, a ANOVA de superfície de resposta do modelo modificado demonstra que os valores apresentados indicam que esse método é significativo, existindo somente uma chance de 0,04% não ser significativo devido ao ruído.

Todas as variáveis avaliadas no modelo (pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de íons ferrosos) apresentaram efeito significativo na velocidade inicial da reação. O pH apresentou uma influência importante na reação, indicando que o processo Fenton foi mais favorável em pH ácido entre 2,0 a 4,5. A influência positiva da concentração inicial de peróxido de hidrogênio revelou que o aumento ou a diminuição na dosagem de H_2O_2 proporcional a dosagem de íons ferrosos (Fe^{2+}) favoreceu a velocidade inicial da reação.

A partir dos resultados apresentados no item 4.2, foi estipulado a melhor condição para degradação do antibiótico estudado, que se caracteriza pela concentração de H_2O_2 de 50 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} e pH 2,0.

O resultado da cinética da reação de degradação do antibiótico Cloridrato de Tetraciclina pelo processo Fenton utilizando $[H_2O_2]$ em 50 mg L^{-1} , $[Fe^{2+}]$ em 10 mg L^{-1} e pH 2,0, demonstrou uma rápida degradação, atingindo cerca de 80% nos primeiros 10 minutos de reação.

A partir dos resultados apresentados, o processo Fenton depende, essencialmente, dos três fatores estudados pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de íon ferroso, sendo assim, a otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo.

REFERÊNCIAS

ALVES, J. F., **Aplicação do reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários.** (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 118 p., 2004.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.

BILA D. M., DEZOTTI M.. **Fármacos no Meio Ambiente.** *Química Nova*, 26, (4): 523-530, 2003.

BOXALL, A. B. A., KOLPIN, D. W., HALLING-SØRENSEN, B., TOLLS, J., **Are veterinary medicines causing environmental risks?** *Environmental Science & Technology*, p 286-294, 2003.

BRITO, E. S., PINTO, G. A. S., BRUNO, L. M., & AZEREDO, H. M. C. (2002). **A metodologia de superfície de resposta (MSR) na otimização de processos biológicos: a determinação dos valores de pH e de temperatura ótimos para a atividade enzimática.** Disponível em <<http://sbbq.iq.usp.br/arquivos/regional/2002/cdresumo/Estendido/001.pdf>>. Acesso em abril de 2012.

BURBANO, A. A., DIONYSION, D. D., SUIDAN, M. T., RICHARDSON, T. L.. **“Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent”**, *Water Research*, v.39, pp.107-118,2005.

BUXTON, G. U.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. **Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot}$) in aqueous solution.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo.** 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005

COELHO, A. D., **Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização.** (Doutorado no Programa de Engenharia Química - COPPE). – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 69 p., 2008.

CRUZ, R.M. **Reativo de fenton e foto-Fenton em efluente de alta salinidade.** 2000. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

DALMAZIO, I. **Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de processos oxidativos avançados de interesse ambiental: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno.** (Tese Doutorado em Química), Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas gerais, p. 75, 2007.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** Advances in Environmental Research, v. 8, n. 3/4, p. 553-597, 2004.

GOZZO, F. **Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 171, p. 1-22, 2001.

HAAG, W. R.; YAO, C. D. **Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants.** Environmental Science and Technology, v. 26, n. 5, p. 1005-1013, 1992.

HALLING-SORENSEN, B., NIELSEN, N. S., LANZKY, P. F., INGERSLEV, F. , H. LUTZHOFT, C. H., JORGENSEN, S. E., **Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review.** Chemosphere, v.36, n.2, p.357-394, 1998.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. **Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments.** Talanta, v. 69, p. 334-342, 2006.

KATZUNG, B. G. **Farmacologia básica & clínica.** 6. ed. São Paulo: Guanabara Koogan, 1998. p. 529-532.

KÜMMERER, K. **The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges.** Journal of Environmental Management, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis.** Química Nova. V. 25, (1), p. 78-82, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment**. Chemical Reviews, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LIN, S.H.; LO, C.C. **Fenton process for treatment of desizing wastewater**. Water Research, 31, 2050-2056, 1997.

LONGHIN, S. R., **Estudo de degradação dos antibióticos beta-lactêmicos amoxicilina e ampicilina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade dos seus produtos**. (Doutorado no Instituto de Química) Universidade de Brasília, 154 p., 2008.

MASCOLO, G. BALEST, L., CASSANO, D., LAERA, G., LOPEZ, A., POLLICE, A., SALERMO, C., **Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment**. Bioresource Technology, v. 101, p 2585-2591, 2010.

MULROY A. 2001. **Monitoring and Analysis of Water and Wastes**. Water Environment Technology, 13 (2): 32-36.

NETO, B. de B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, R.E. (2003). **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento da ciência e na indústria**. Ed. Unicamp.1-7, 293-302.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M.M. de A.M. **Técnicas para a seleção de variáveis aplicada a separação de gases**. Química nova, 25, 27-329, (2002).

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. Journal of Hazardous Materials, v. B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., VILLA, R. D., OLIVEIRA, M. C., **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton**. Química Nova, v. 30, n 2, p. 400-408, 2007.

ONESIOS, K. M., YU, J. T., BOUWER, E. J., **Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review**. Biodegradation, v. 20, p. 441-466, 2009.

PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** Curitiba, 2004. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MacKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, n. 6, p. 1-84, 2006.

REIS, F. R. W., BARREIRO J. C., VIEIRA E.M., CASS Q. B. **Fármacos, ETEs e Corpos hídricos.** Revista Ambiente e Água, 2 (3): 54-61, 2007.

SANZ, J., LOMBRANA, J. I., DE LUIS, A. M., ORTUETA, M., VERONA, F., **Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater.** Environmental Chemistry, v. 1, p. 45-50, 2003

TANG, W.; TASSOS, S. **Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent.** Water Research, v. 31, 1117-1125, 1997.

TAVARES, W. **Manual de antibióticos para o estudante de medicina.** 3. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1986. p. 255-265.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. C.. **Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial.** Quimica Nova, 29(2), 338-350, 2006.

TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R., MALATO, S., **Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process e Chemical and toxicological assessment.** Water Research v. 45, p. 1394-1402, 2011.

USP. 32^a ed, **United States Pharmacopeial Convention.** Rockville, 2009.

YOO, H.; CHO, S.; KO, S. **Modification of coagulation and Fenton oxidation processes for cost-effective leachate treatment.** Journal Environmental Science Health A. V. 36, p. 39-44, 2001.

YOON, J.; CHO, S.; CHO, Y.; KIM, S. **The characteristics of coagulation of Fenton reaction in the removal of landfill leachate organics.** Water Science Technology. V. 38, p.209 - 211, 1998.