

BEATRIZ COSTA E SILVA

**FEITO DE DIHIDROXIBENZENOS NA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS
E FÁRMACOS POR PROCESSOS FENTON**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de doutora em
Química

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

**Araraquara
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e Silva, Beatriz Costa e
Efeito de dihidroxibenzenos na degradação de fenóis e
fármacos por processos Fenton / Beatriz Costa e Silva. –
Araraquara : [s.n.], 2017
119 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química

Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Degradação ambiental. 2. Fármacos. 3. Fenóis.
4. Peróxido de hidrogênio. 5. Ferro. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

BEATRIZ COSTA E SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 03 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a Dr^a Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof^a Dr^a Fabíola Manhas Verbi Pereira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP


Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo
Instituto de Química – USP, São Carlos - SP


Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira
Escola Politécnica – USP, São Paulo -SP


Prof. Dr. José Ermínio Ferreira de Moraes
Escola Paulista de Engenharia Química – UNIFESP, Diadema - SP

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Beatriz Costa e Silva

Filiação: Adelson Alves da Silva e Maria Costa Pinto e Silva

Naturalidade: Bauru - SP

Nacionalidade: brasileira

Nascimento: 03/10/1987

Estado civil: casada

e-mail: beatriz.cs@gmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. BACHARELADO EM QUÍMICA

2007– 2010: Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá – PR, Brasil.

2.2. MESTRADO EM QUÍMICA

2011 – 2012: Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá - PR, Brasil, (Conceito CAPES 5). Área de concentração: Química Analítica. Orientação: Prof^o Dr^o Jesuí Vergílio Visentainer.

2.3. DOUTORADO EM QUÍMICA

2013 – 2017: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Araraquara - SP, Brasil, (Conceito CAPES 7). Área de concentração: Química Analítica. Orientação: Prof^a Dr^a Raquel Fernandes Pupo Nogueira

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1 PERINI, J. A. L; **SILVA, B. C**; NOGUEIRA, R. F. P. (2016) PHOTO-FENTON DEGRADATION OF THE PHARMACEUTICALS CIPROFLOXACIN AND FLUOXETINE AFTER ANAEROBIC PRE- TREATMENT OF HOSPITAL

EFFLUENT *Environmental Science and Pollution Research*. doi:10.1007/S11356-016-7416-4

3.2 **SILVA, B. C**; PERINI, J. A. L; NOGUEIRA, R. F. P. (2016) INFLUENCE OF DIHYDROXYBENZENES ON PARACETAMOL AND CIPROFLOXACIN DEGRADATION AND IRON(III) REDUCTION IN FENTON PROCESSES. *Environmental Science and Pollution Research*. doi: 10.1007/s11356-016-6402-1

3.3 **SILVA, B. C**; NOGUEIRA, R. F. P. (2016) CONTRIBUTION OF IRRADIATION AND DIHYDROXYBENZENES ON IRON (III) REDUCTION IN FENTON PROCESS. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 27, 7, 1195-1201.

3.4 MONTANHER, PAULA FERNANDES; **SILVA, BEATRIZ COSTA E** ; BONAFÉ, ELTON GUNTENDORFER; CARBONERA, FABIANA ; DOS SANTOS, HEVELYSE MUNISE CELESTINO; DE LIMA FIGUEIREDO, INGRID; MARUYAMA, SWAMI ARÊA; MATSUSHITA, MAKOTO; VISENTAINER, JESUÍ VERGÍLIO (2015) Effects of diet supplementation with chia (*Salvia hispanica* L.) oil and natural antioxidant extract on the omega-3 content and antioxidant capacity of Nile Tilapia fillets. *European Journal of Lipid Science and Technology*. doi: 10.1002/ejlt.201400334

3.5 BOEING, JOANA; BARIZÃO, ÉRICA; **SILVA, BEATRIZ**; MONTANHER, PAULA; DE CINQUE ALMEIDA, VITOR; VISENTAINER, JESUÍ (2014) Evaluation of solvent effect on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacities from the berries: application of principal component analysis. *Chemistry Central Journal*, 8:48-56. doi: 10.1186/s13065-014-0048-1

3.6 RIBEIRO, ALESSANDRA B.; BONAFÉ, ELTON G.; **SILVA, BEATRIZ C.**; MONTANHER, PAULA F.; SANTOS JÚNIOR, OSCAR O.; BOEING, JOANA S.; VISENTAINER, JESUÍ V. (2013) Antioxidant Capacity, Total Phenolic Content, Fatty Acids and Correlation by Principal Component Analysis of Exotic and Native Fruits from Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24:797-804. doi: 10.5935/0103-5053.20130105

3.7 SARGI, SHEISA CYLÉIA; **SILVA, BEATRIZ COSTA E**; SANTOS, HEVELYSE MUNISE CELESTINO; MONTANHER, PAULA FERNANDES; BOEING, JOANA SCHUELTER; SANTOS JÚNIOR, OSCAR OLIVEIRA; SOUZA, NILSON EVELÁZIO; VISENTAINER, JESUÍ VERGÍLIO (2013) Antioxidant capacity and chemical composition in seeds rich in omega-3: chia, flax, and perilla. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 33:541-548. Doi: 10.1590/S0101-20612013005000057

3.8 SILVA, BEATRIZ COSTA E; SANTOS, HEVELYSE MUNISE CELESTINO; MONTANHER, PAULA FERNANDES; BOEING, JOANA SCHUELTER; ALMEIDA, VITOR DE CINQUE; VISENTAINER, JESUÍ VERGÍLIO (2013) Incorporation of Omega-3 Fatty Acids in Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Fed Chia (*Salvia hispanica* L.) Bran. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91:429-437. doi: 10.1007/s11746-013-2391-0

3.9 ROSA da, E. A.; **SILVA, B. C.**; SILVA, F. M.; TANAKA, C. M. A.; PERALTA, R. M.; OLIVEIRA de, C. M. A.; KATO, L.; FERREIRA, H. D.; SILVA da, C. C. (2010) Flavonoides e atividade antioxidante em *Palicourea rigida* Kunth, Rubiaceae. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 20:484-488. Doi: 10.1590/S0102-695X2010000400004

**Aos meus pais e meu marido,
dedico com todo meu amor e carinho.
Muito obrigada por todo apoio e compreensão.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, pela capacidade, sabedoria, vontade e paciência propiciadas para eu executar este projeto.

Aos meus amados pais Adelson e Maria pela base familiar, por toda minha educação e por estarem sempre ao meu lado, me orientando e apoiando em minhas decisões.

Ao meu amado marido Bruno, por toda paciência, ajuda, compreensão, apoio, confiança, companheirismo e incentivo.

Ao meu amado irmão Guilherme e minha cunhada Bruna pelo apoio, incentivo e auxílio.

Aos meus sogros Dalva e Dolírio que sempre me incentivaram, apoiaram e confiaram em minhas escolhas profissionais.

À Raquel pelo aceite em me orientar, pela confiança depositada e por ter me ensinado a crescer pessoalmente e profissionalmente.

Agradeço a todos os meus amigos do grupo LaPOA: Dani, João, Andreza, André, Saidy, Hernan, Igrayne, Adriana, Fauller, Laís e Vitor pelo companheirismo, apoio e incentivo diário.

À Bianca pelas análises realizadas de espectrometria de massas.

Ao Acelino pelas análises realizadas de voltametria cíclica.

Agradeço o apoio dos amigos do IQ: Michele, Tiago, Dayana, Lucy e Fernandinho.

Agradeço também todos os amigos que ficaram em Bauru e Maringá (impossível listar todos) que de alguma forma sempre estiveram presentes me apoiando, aconselhando e incentivando com muito carinho.

Ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química – UNESP.

Aos membros da Banca Examinadora por aceitar o convite.

Aos funcionários da seção de Pós-Graduação e da Biblioteca.

À CAPES, pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos aqueles cujos nomes não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse desenvolvido.

”A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo” (Albert Einstein).

RESUMO

Os fármacos são detectados em ambiente aquático em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ e não são completamente removidos no tratamento convencional de águas residuais. Um dos Processos Oxidativos Avançados utilizados para a degradação de contaminantes recalcitrantes, como os fármacos, é o processo Fenton. Uma etapa limitante deste processo é a regeneração de Fe(II) em um ciclo catalítico Fe(II)/Fe(III) devido à rápida oxidação de Fe(II) a Fe(III) que se acumula em solução devido à lenta decomposição do H_2O_2 pelo Fe(III), que diminui a taxa de geração de $\cdot\text{OH}$. Estudos revelam que a presença de dihidroxibenzenos, intermediários de degradação de compostos fenólicos, pode melhorar a eficiência das reações Fenton, uma vez que facilitam a geração de Fe(II) pela formação de um complexo onde o Fe(III) é reduzido por um mecanismo na esfera de coordenação. O objetivo deste trabalho foi avaliar a contribuição de dihidroxibenzenos, adicionados ou formados como produtos de degradação de compostos fenólicos, na eficiência de degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino no escuro, em relação à eficiência da irradiação e avaliar a presença dos dihidroxibenzenos durante a redução de Fe(III) no escuro comparando com a presença da irradiação com ferro livre e complexado. A adição de catecol e hidroquinona no início das reações, acelerou significativamente a taxa de degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino com imediata detecção de Fe^{2+} , apresentando maior taxa de geração de Fe^{2+} do que sob irradiação, comprovando que os dihidroxibenzenos são capazes de reduzir o Fe^{3+} de forma mais eficiente. No entanto, sob irradiação com ferro livre ou complexado maior quantidade de COT foi removida em relação à adição dos dihidroxibenzenos. Estes compostos dihidroxibenzenos formados como intermediários de reação mudaram drasticamente a cinética de degradação de fenol e paracetamol a partir de sua detecção no escuro. Onze produtos de degradação de paracetamol di e trihidroxilados e um produto de degradação de ciprofloxacino foram detectados, confirmando o ataque do radical hidroxila ao anel aromático de ambos os fármacos com ataque também ao grupo amina do paracetamol, ocorrendo a substituição do átomo de flúor no ciprofloxacino pela hidroxila. Portanto, a presença de contaminantes que contenham grupos fenólicos em águas residuais pode afetar a cinética de degradação inicial, aumentando a eficiência do processo de tratamento.

Palavras-chave: Fenol, paracetamol, ciprofloxacino, fármacos, hidroquinona, catecol, dihidroxibenzenos, Fenton.

ABSTRACT

Drugs are detected in aquatic environments at concentrations ranging from ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$ but are not completely removed by conventional wastewater treatment. One of the Advanced Oxidation Processes used for the removal of recalcitrant contaminants, such as the drugs, is Fenton process. A limiting step of this process is the regeneration of Fe(II) in the catalytic Fe(II)/Fe(III), cycle due to the quick oxidation of Fe(II) to Fe(III), which accumulates in solution, due to the much slower reaction between Fe(III) and H_2O_2 , which decreases the generation of $\cdot\text{OH}$. Studies reported that the presence of dihydroxybenzenes, degradation intermediates of phenolic compounds, can improve the efficiency of Fenton reactions, since they facilitate Fe(II) generation by the formation of a complex where Fe(III) is reduced by a mechanism in the coordination sphere. The objective of this study was to evaluate the contribution of dihydroxybenzenes, added or formed as degradation products of phenolic compounds, at phenol, paracetamol and ciprofloxacin degradation efficiency in the dark, in relation to irradiation efficiency and to evaluate the presence of dihydroxybenzenes in the reduction of Fe(III) in the dark, comparing with the presence of irradiation with free and complexed iron. The addition of catechol and hydroquinone at the beginning of the reactions significantly increased the rate of degradation of phenol, paracetamol and ciprofloxacin at immediate detection of Fe^{2+} , showing a higher Fe^{2+} generation rate than under irradiation, proving that dihydroxybenzenes are capable to reduce Fe^{3+} more efficiently. However, under irradiation with free or complexed iron, a greater amount of TOC was removed in relation to dihydroxybenzenes addition. These dihydroxybenzene compounds formed as reaction intermediates changed dramatically a degradation kinetics of phenol and paracetamol from their detection in the dark. Ten di and trihydroxylated paracetamol degradation products and one ciprofloxacin degradation product were detected, confirming the radical hydroxyl attack on the aromatic ring of both drugs also attacking the amine group of paracetamol, with a substitution of the fluorine atom in ciprofloxacin by hydroxyl radical. Therefore, the presence of contaminants containing phenolic groups in wastewater can affect an initial degradation kinetics, increasing the efficiency of the treatment process.

Keywords: Phenol, paracetamol, ciprofloxacin, pharmaceuticals, hydroquinone, catechol, dihydroxybenzenes, Fenton.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática da fonte e destino dos fármacos no ambiente aquático (AQUINO et al., 2013) 25
- Figura 2.** Distribuição das espécies de (a) Fe(II) e (b) Fe(III) em água em função do pH ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (Fonte: MARTEL; SMITH; MOTEKAITIS, 2004)... 29
- Figura 3.** Oxidação de catecol por metais de transição ou O_2 e formação de radical $\bullet\text{OH}$ (M = Fe ou Cu). (Adaptado de AGUIAR et al., 2007). 36
- Figura 4.** Processo do ciclo redox para regeneração de Fe(II) na reação de Fenton catalisada por dihidroxibenzenos. (Adaptado de CHEN et al., 2002) Sendo HQ = hidroquinona, SQ = semiquinona e Q = quinona. ... 37
- Figura 5.** Estrutura molecular do fenol..... 38
- Figura 6.** Estrutura molecular do paracetamol..... 39
- Figura 7.** Estrutura molecular do ciprofloxacino..... 39
- Figura 8.** Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial. 42
- Figura 9.** Espectro de absorção no UV-Vis de (a) fenol, (b) catecol e (c) hidroquinona em água destilada com concentração de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ 51
- Figura 10.** Cromatograma obtido por CLAE-DAD de hidroquinona, catecol e fenol em fase móvel água acidificada com ácido acético (1%) e metanol nas proporções (a) 60:40 e (b) 75:25. Vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $40 \mu\text{L}$ de volume de injeção, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 270 nm 52
- Figura 11.** Espectro de absorção de paracetamol em água destilada com concentração de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ 53
- Figura 12.** Cromatograma obtido por CLAE-DAD de paracetamol em fase móvel água acidificada com ácido fórmico (0,1%) e acetonitrila nas proporções (a) 70:30, (b) 80:20 e (c) 85:15. Vazão $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, $20 \mu\text{L}$ de volume de injeção, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 242 nm 54
- Figura 13.** Cromatograma de (A) hidroquinona e (B) catecol nas condições cromatográficas de paracetamol na fase móvel água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (85:15)..... 55
- Figura 14.** Espectro de absorção no UV-Vis de ciprofloxacino em água destilada com concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ 55
- Figura 15.** Cromatograma de CLAE-DAD de ciprofloxacino nas fases móveis água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (A) 80:20 e

- (B) 85:15. Vazão $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, $20 \text{ }\mu\text{L}$ de volume de injeção, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 278 nm 56
- Figura 16.** Cromatograma de hidroquinona nas condições cromatográficas de ciprofloxacino na fase móvel água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (80:20). 57
- Figura 17.** Espectros de absorção de soluções contendo fenol e diferentes concentrações de ferro e catalase..... 62
- Figura 18.** Influência da irradiação na (a) oxidação, (b) remoção de COT e (c) consumo de H_2O_2 na degradação de Fenol por processo Fenton e foto-Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ 64
- Figura 19.** Cromatograma de degradação de fenol por processo Fenton de alíquotas de (a) 0 min e (b) 3 min em fase móvel ácido acético (1% v/v) e metanol (75:25). Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ 65
- Figura 20.** Influência da fonte de ferro na (a) oxidação e (b) remoção de COT durante a degradação de fenol por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$ 66
- Figura 21.** Influência da irradiação na (A) oxidação (B) mineralização do fenol (C) consumo de H_2O_2 e (D) Formação dos dihidroxibenzenos por processo Fenton e foto-Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$ 67
- Figura 22.** Cromatogramas de catecol $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (CAT) (A), hidroquinona $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (HQ) (B), espectro de absorção de CAT (C) e HQ (D) com aumento das concentrações de Fe^{3+} : 0; 0,025; 0,050; 0,075 e 0,100 mmol L , $\text{pH} 2,5$, 1,2-BQ = 1,2-benzoquinona and 1,4-BQ = 1,4-benzoquinona. Inserção: Aproximação do espectro de 300 até 450 nm. 71
- Figura 23.** Voltamogramas cíclicos de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol (A) e hidroquinona (B) em $\text{KCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Taxa de varredura: 50 mV s^{-1} 72
- Figura 24.** Influência de catecol (CAT) e hidroquinona (HQ) na (A) oxidação, (B) mineralização de fenol, (C) consumo de H_2O_2 e (D) concentração de DHB. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ácido Cítrico}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH } 2,5$. (barras de erros referem-se a desvios de experimentos em triplicata). 74
- Figura 25.** Concentração de Fe^{2+} formado durante degradação de fenol na presença e ausência de catecol, hidroquinona, irradiação e ferrocitrato. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{ácido cítrico}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$ 76

- Figura 26.** Efeito da fonte de ferro na (A) oxidação de fenol e na (B) remoção de COT na presença de catecol por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{catecol}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$ 77
- Figura 27.** Efeito da irradiação na (A) oxidação de fenol, na (B) remoção de COT e no (C) consumo de H_2O_2 na presença de catecol e hidroquinona. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{CAT}} = C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. $\text{pH}=2,5$ 79
- Figura 28.** Influência da adição de dihidroxibenzenos na (A) oxidação (B) mineralização do paracetamol (C) consumo de H_2O_2 e (D) oxidação dos dihidroxibenzenos por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$ 81
- Figura 29.** (A) Cromatograma de íons totais da alíquota de 30 min de degradação de paracetamol por processo Fenton, (B) Cromatograma de íon extraído das transições da hidroquinona (azul: 109>45 e vermelho: 109>79, íon precursor>íon fragmento) e (C) Cromatograma de íon extraído (XIC) das transições de catecol (azul: 109>91 e vermelho: 109>81, íon precursor>íon fragmento). 83
- Figura 30.** Concentração de Fe^{2+} formado durante a degradação de paracetamol na ausência e presença de radiação utilizando Fe^{3+} livre e complexado. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$; $C_{\text{HQ}} = C_{\text{CAT}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ 86
- Figura 31.** Cromatogramas de soluções de paracetamol, contendo nitrato férrico e dihidroxibenzenos: (A) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol; (B) $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona; (C) $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona; (D) $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona; (E) ausência de dihidroxibenzeno. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$. a seta indica o pico formado após a adição de catecol ou hidroquinona à solução..... 88
- Figura 32.** Efeito da fonte de ferro na (A) oxidação de paracetamol, na (B) remoção de COT e (C) no consumo de H_2O_2 na presença de catecol por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{catecol}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$ 90
- Figura 33.** Efeito da irradiação na (A) oxidação de paracetamol e na (B) remoção de COT e (C) consumo de H_2O_2 na presença de catecol e hidroquinona. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{CAT}} = C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$ 92
- Figura 34.** Proposta inicial da rota de degradação de paracetamol via processo Fenton sem adição de hidroquinona. 94

- Figura 35.** Formação e degradação dos intermediários de paracetamol via processo Fenton sem (A) e com (B) adição de hidroquinona em diferentes valores de diluição. Condições iniciais: $C_{PCT} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{Fe^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH=2,5$. e $C_{HQ} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ quando adicionada. 95
- Figura 36.** Influência da adição de hidroquinona na (A) oxidação de paracetamol e ciprofloxacina, (B) consumo de COT e (C) consumo de H_2O_2 na presença e ausência de radiação. Condições iniciais: $C_{PCT} = C_{CIP} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{Fe} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{HQ} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH=2,5$ 98
- Figura 37.** Concentração de Fe^{2+} formado durante a degradação de paracetamol e ciprofloxacino com e sem adição inicial de hidroquinona (HQ) na ausência e presença de irradiação. Condições iniciais: $C_{PCT} = C_{CIP} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{Fe} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{HQ} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH=2,5$ 99
- Figura 38.** Produto inicial de degradação de ciprofloxacino via processo Fenton com adição de hidroquinona..... 100

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Ocorrência de fármacos em diferentes compartimentos aquáticos no mundo.....23
- Tabela 2.** Potencial padrão de redução (E^0) de alguns oxidantes versus ENH. ...27
- Tabela 3.** Equação da curva analítica, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos fenólicos (CF) hidroquinona (HQ), catecol (CAT) e fenol.58
- Tabela 4.** Equação da curva analítica, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos fenólicos (CF) para paracetamol (PCT), catecol (CAT) e hidroquinona (HQ).59
- Tabela 5.** Equação da curva analítica, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos (CP) ciprofloxacino (CIP) e hidroquinona (HQ).59
- Tabela 6.** Concentração de fenol em diferentes soluções com catalase e Fe^{3+} . ..62
- Tabela 7.** Constantes de taxa de degradação de fenol (40 mg L^{-1}) no escuro na presença de catecol (CAT) e hidroquinona (HQ). $C_{Fe^{3+}} = 0,1\text{ mmol L}^{-1}$; $C_{H_2O_2} = 2,5\text{ mmol L}^{-1}$; pH 2,5.73
- Tabela 8.** Constantes de taxa de primeira ordem das degradações de paracetamol (PCT) $0,40\text{ mmol L}^{-1}$ com adição inicial de catecol (CAT) e hidroquinona (HQ) na presença de Fe^{3+} por processo Fenton.....85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAT	Catecol
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CI	Carbono inorgânico
CIP	Ciprofloxacino
CLAE-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos
LC-MS	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DHB	Dihidroxibenzenos
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EFS	Extração em fase sólida
Fecit	Ferrocitrato
FeOx	Ferrioxalato
HQ	Hidroquinona
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta / visível
PCT	Paracetamol
PHP	Produtos de higiene pessoal
POA	Processos oxidativos avançados
tr	Tempo de retenção
Vis	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

k_{obs}	Constante de taxa inicial de degradação observada
k_f	Constante de formação
k_a	Constante de ionização
λ	Comprimento de onda (nm)
λ	Frequência
Φ	Rendimento quântico
$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Rendimento quântico de geração de Fe(II)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Contaminação do ambiente aquático	21
1.2 Contaminação do ambiente aquático por fármacos	22
1.3 Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas e suas limitações	25
1.4 Processos Oxidativos Avançados	26
1.4.2 Processo foto-Fenton	30
1.4.2.1 Utilização de complexantes orgânicos	30
1.4.3 Degradação de fármacos por Processo Oxidativos Avançados.....	32
1.4.4 Efeito dos compostos fenólicos na degradação de compostos orgânicos...	33
1.5 Compostos estudados	37
1.5.1 Fenol	37
1.5.2 Paracetamol	38
1.5.3 Ciprofloxacino.....	39
2 OBJETIVO	40
2.1 Objetivo geral	40
2.2 Objetivos específicos	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Reagentes	41
3.2. Processo Fenton e foto-Fenton	41
3.2.1 Degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino.....	42
3.3. Análises Químicas	44
3.3.1 Carbono Orgânico Total	44

3.3.2 Espectros de absorção.....	44
3.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD).....	45
3.3.3.1 <i>Concentrações de fenol, paracetamol, ciprofloxacino, catecol e hidroquinona</i>	45
3.3.3.2 <i>Concentração de ácido cítrico</i>	46
3.3.4 Determinação de peróxido de hidrogênio	47
3.3.5 Determinação de Fe(II).....	47
3.3.6 Extração em fase sólida (EFS)	48
3.3.7 Determinação dos produtos de degradação de paracetamol e ciprofloxacino por LC-MS	49
3.3.8 Voltametria Cíclica.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Avaliação do método cromatográfico	50
4.2 Enzima catalase	59
4.3 Efeito da adição de dihidroxibenzenos na degradação de fenol	61
4.4 Efeito da adição de dihidroxibenzenos na degradação de paracetamol .	80
4.4.1 Principais produtos de degradação de paracetamol.....	92
4.5 Efeito da adição de dihidroxibenzenos na degradação de ciprofloxacino	95
4.5.1 Produto de degradação de ciprofloxacino	99
5 CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS	104
ANEXO	114

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contaminação do ambiente aquático

A contaminação dos recursos hídricos, do ar e de solos decorrentes do avanço tecnológico e populacional tem levado à deterioração do ambiente, pois após diversas substâncias químicas serem usadas para seus devidos fins, são muitas vezes descartadas, sendo os efluentes emitidos sem tratamento prévio, o que tem gerado uma preocupação social e ambiental estimulando ações que visem minimizar ou até reverter estas alterações no ambiente. Dentre os recursos naturais, a água ganha um maior destaque por ser indispensável a todas as formas de vida, necessária para o abastecimento público e industrial, à irrigação agrícola, produção de energia elétrica, atividades de lazer e recreação, preservação da vida aquática, entre outros.

Normalmente, os problemas com a qualidade das águas subterrâneas são grandes na área rural devido à infiltração de biocidas e fertilizantes. No meio urbano, esta contaminação se dá principalmente por lixiviados de aterros municipais, depósitos de descarte de lixo industrial e vazamento de combustíveis de tanques de armazenamento. As águas superficiais geralmente recebem muitos contaminantes, como esgotos municipais, efluentes industriais, lixo, além dos defensivos agrícolas e descarte de dejetos orgânicos proveniente da criação de animais.

Nos últimos vinte anos foram publicados trabalhos que abrangem os aspectos dos contaminantes emergentes, como: ocorrência, tratamento, efeitos ecológicos e ecotoxicológicos (SANTOS et al., 2010; KLEYWEGT et al., 2011; CABEZA et al., 2012; MARTÍN et al., 2012; DONE; HALDEN, 2015; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). Estes contaminantes incluem os produtos de origem antropogênica como fármacos, produtos para cuidados pessoais, drogas ilícitas, nanomateriais artificiais, entre outros, são nomeados de interesse emergente,

pois ainda não foram legislados e assim, não são comumente monitorados no ambiente.

Estes contaminantes são hoje um assunto de grande interesse ambiental e de saúde pública, tendo em vista uma gama de compostos orgânicos sintéticos que são utilizados pela sociedade em grandes quantidades para uma série de finalidades. Portanto, são introduzidos diariamente no ambiente aquático pela população. Desta forma, o uso consciente da água, bem como a substituição de matérias-primas tóxicas, a minimização da geração de resíduos e o tratamento adequado de efluentes são ações importantes para a preservação de sua qualidade.

O constante monitoramento dos ambientes aquáticos juntamente com o avanço na sensibilidade das técnicas analíticas, na década de 90, tem permitido a detecção de resíduos nos ambientes aquáticos em concentrações cada vez mais baixas. As técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência e a cromatografia gasosa acopladas à espectrometria de massas tornaram possível a detecção de contaminantes orgânicos presentes no ambiente aquático em baixas concentrações (ng a $\mu\text{g L}^{-1}$) (BACALONI et al., 2005; ZUCCATO et al., 2006; GONZÁLEZ; BARCELÓ; PETROVIC, 2007; VAICUNAS et al., 2013; ZHANG et al., 2013; CARLSON et al., 2013).

1.2 Contaminação do ambiente aquático por fármacos

Os fármacos são princípios ativos dos analgésicos, antibióticos, antidepressivos, antidiabéticos, contraceptivos, reguladores de crescimento, tranquilizantes entre outros, e ocupam lugar de destaque como contaminantes por serem usados diariamente em larga escala pela população e não serem totalmente removidos em estações de tratamento de efluentes (MELO et al., 2009; KLEYWEGT et al., 2011; LOCATELLI et al., 2011; SUN et al., 2014; BATT

et al., 2016.) como consta na Tabela 1, a concentração dos fármacos após o tratamento diminui, no entanto, não é totalmente removida.

Tabela 1. Ocorrência de fármacos em diferentes compartimentos aquáticos no mundo.

Fármaco	Concentração (ng L ⁻¹)	Matriz/País	Referência
Ácido acetilsalicílico	619-1036	Água de rio/Brasil	MONTAGNER; JARDIM, 2011.
Bezafibrato	40-130	Efluente de ETE/Espanha	BUENO et al., 2009.
Atenolol (β-bloqueador)	738-2883	Afluente de ETE/Taiwan	LIN; YU; LATEEF, 2009.
Carbamazepina	152-749 37-601	Lagos/Canadá Água de consumo/Canadá	KLEYWEGT et al., 2011. KLEYWEGT et al., 2011.
Ciprofloxacino	119 418,8-667,1 100,8-309,2 0,05 0,04-0,14 0,05-0,21	Água de rio/Brasil Afluente de ETE/Portugal Efluente de ETE/Portugal Águas residuais Efluente de ETE/EUA Afluente de ETE/EUA	LOCATELLI et al, 2011 SEIFRTOVÁ et al., 2008 SEIFRTOVÁ et al., 2008 KARTHIKEYAN e MEYER, 2006 KARTHIKEYAN e MEYER, 2006 KARTHIKEYAN e MEYER, 2006
Paracetamol	95-298 ND-17 2964 111,3	Lagos/Canadá Água de consumo/Canadá Efluente de ETE/China Água superficial/EUA	KLEYWEGT et al., 2011. KLEYWEGT et al., 2011. SUN et al, 2014. BATT et al, 2016.
Tetraciclina	4-35 11-15	Lagos/Canadá Água de consumo/Canadá	KLEYWEGT et al., 2011. KLEYWEGT et al., 2011.
Cetoprofeno	95	Afluente de ETE/China	SUN et al, 2014.
Ibuprofeno	48,6	Afluente de ETE/China	SUN et al, 2014.
Fluoxetina	24,8 31	Água superficial/EUA Efluente de ETE/EUA	BATT et al, 2016. BATT et al, 2016.
Ranitidina	21 1400	Água superficial/EUA Efluente de ETE/EUA	BATT et al, 2016. BATT et al, 2016.

*ND = não determinado, abaixo do limite de detecção.

Estes compostos orgânicos considerados de interesse emergente apesar de serem encontrados em baixas concentrações (ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$) são introduzidos continuamente nas águas e são substâncias biologicamente ativas podendo ocasionar uma toxicidade crônica além de outros efeitos ainda não totalmente esclarecidos como alterações citológicas, redução de fertilidade, feminilização de peixes, entre outros efeitos às espécies aquáticas. Podendo também relacionar-se aos efeitos carcinogênicos, mutagênicos e alterações na reprodução dos seres humanos (PETROVIC; BARCELÓ, 2006; SANTOS et al., 2010; NARVAEZ; JIMENEZ, 2012).

Na década de 70, Garrison e colaboradores (GARRISON et al., 1976) e Hignite e Azarnoff (HIGNITE; AZARNOFF, 1977), realizaram os primeiros estudos sobre a ocorrência de fármacos no ambiente aquático. No Brasil, os primeiros trabalhos foram publicados por Stumpf e colaboradores em 1999 (STUMPF et al., 1999).

Os fármacos, quando consumidos, não são completamente absorvidos pelo organismo, sendo uma grande parte é excretada via urina e fezes, pouco metabolizados ou até mesmo sem sofrer transformação, como é o caso dos marcadores radiológicos (HEBERER, 2002). Após serem excretados passam por uma estação de tratamento de esgoto (ETE), no caso das cidades que as possuem ou são lançados nos ambientes aquáticos (Figura 1).

Em regiões com déficit na infra-estrutura de saneamento básico, o lançamento de esgoto doméstico em cursos d' água é a principal rota de aporte dos fármacos, devido à excreção metabólica humana e animal. No Brasil mais da metade da população não tem tratamento de esgoto. Mais de 3,5 milhões de brasileiros residentes nas 100 maiores cidades do Brasil despejam esgoto irregularmente, mesmo tendo redes coletoras disponíveis. Apenas 10 das maiores cidades brasileiras tratam acima de 80% de seus esgotos. No Brasil, cerca de 40% do esgoto é tratado, sendo a região Sudeste responsável por quase 44% do tratamento do esgoto (SNIS, 2014). Também devem ser levados em consideração os efluentes de indústrias farmacêuticas, efluentes rurais, a existência de fármacos no esterco animal utilizado na adubação e o descarte inadequado de

fármacos após o vencimento do prazo de validade (Figura 1) (AQUINO et al., 2013).

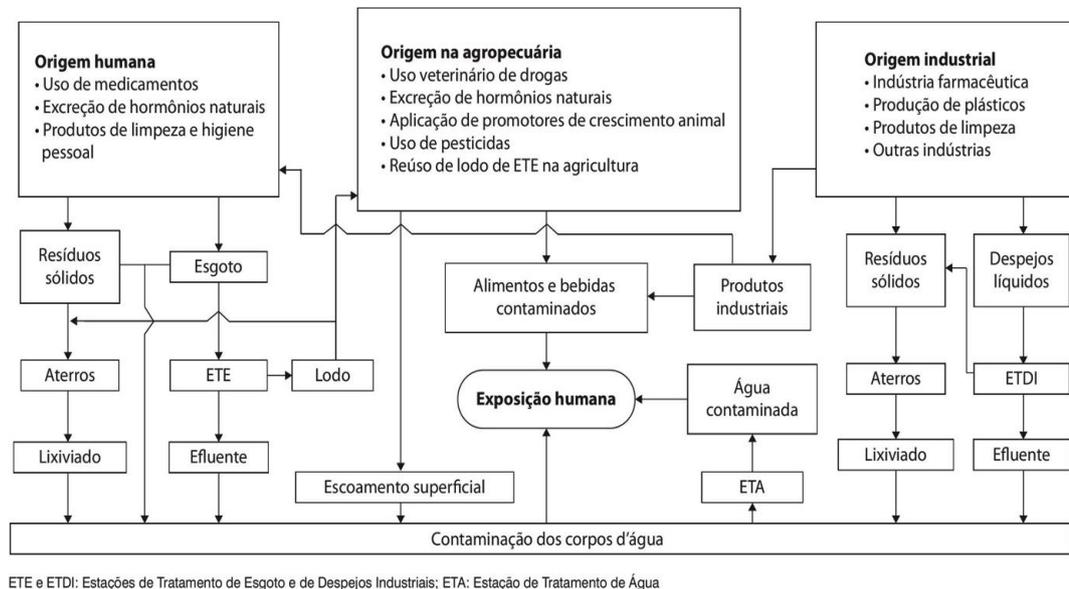


Figura 1. Representação esquemática da fonte e destino dos fármacos no ambiente aquático (AQUINO et al., 2013)

1.3 Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas e suas limitações

As estações de tratamento de esgoto (ETE) são planejadas para tratar águas residuárias urbanas e a eficiência dessas estações é normalmente medida por parâmetros como remoção de nitrogênio, fosfato, patógenos, demanda bioquímica de oxigênio, material particulado e íons metálicos. Nas localidades que possuem uma ETE, o esgoto bruto que chega à estação é submetido aos processos convencionais de tratamento físicos, químicos e biológicos. No entanto, estes são ineficientes na remoção completa de fármacos como anti-inflamatórios, analgésicos, antibióticos, anti-epiléticos, visto que a maioria das substâncias encontradas nos afluentes é também verificada nos efluentes de ETE (Tabela 1)(FENT et al., 2006; GOMEZ et al., 2007; ZORITA et al., 2009).

Nas ETE da região metropolitana de São Paulo, o método utilizado é por lodo ativado, onde há uma fase líquida e outra sólida. O método foi desenvolvido na Inglaterra em 1914 e é amplamente utilizado para tratamento de esgotos domésticos e industriais. O tratamento consiste num sistema no qual uma massa biológica cresce, forma flocos e é continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica sempre com a presença de oxigênio (aeróbio). Esgoto e lodo são misturados, agitados e aerados. O lodo é enviado ao decantador secundário e a parte sólida é separada do esgoto tratado, o lodo sedimentado retorna ao tanque de aeração ou é retirado para tratamento (SABESP, 2016).

1.4 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo estudados para possível aplicação como complemento aos tratamentos convencionais pela eficiência na mineralização de uma variedade de compostos orgânicos (MELO et al., 2009; CRUZ et al, 2013). Os POA são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente extremamente oxidante ($E^{\circ} = 2,73 \text{ V}$ versus eletrodo normal de hidrogênio, Tabela 2) que reage com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos que são posteriormente oxidados a CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos. Os $\cdot\text{OH}$ são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , tendo sua eficiência aumentada na presença de radiação ultravioleta ou visível, ou de catalisadores como íons metálicos e semicondutores (GOGATE; PANDIT, 2004).

Tabela 2. Potencial padrão de redução (E^0) de alguns oxidantes *versus* ENH.

Espécie	E^0 (V)
$F_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 HF$	3,08
$HO^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,73
$O_{(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	2,43
$O_{3(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,08
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,76
$MnO_4 + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
$HClO + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1,63
$Cl_{2(g)} + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$ClO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$	1,28
$\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	1,23

Fonte: BRATSCH, 1989

Nos processos heterogêneos são utilizados catalisadores sólidos sendo o mais comum o TiO_2 , porém, outros podem ser utilizados como CdS, ZnS e ZnO.

Os POA podem ser aplicados isoladamente ou ainda podem ser combinados com outro processo para a degradação de contaminantes. Em associação com outro processo, o POA pode ser utilizado visando uma degradação parcial, que resulte apenas em transformação oxidativa de compostos recalcitrantes a compostos mais biodegradáveis, permitindo a combinação a um tratamento biológico (FARRÉ; DOMEÉNECH; PERAL, 2007; LAPERTOT et al., 2007).

A oxidação dos compostos orgânicos pelo radical hidroxila ocorre basicamente por três mecanismos dependendo de sua estrutura (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993):

- Abstração de átomo de hidrogênio: geralmente com hidrocarbonetos alifáticos e promovendo a formação de radicais orgânicos (Eq. 1).



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



- Transferência eletrônica: geralmente com hidrocarbonetos halogenados (Eq. 3).



Reações radiculares como a recombinação entre radicais hidroxila podem ocorrer com a geração de peróxido de hidrogênio, porém, esta reação não é desejável, devido à diminuição da eficiência do processo.

1.4.1 Processo Fenton

A reação de Fenton é conhecida desde o final do século XIX quando Henry J. Fenton observou a rápida oxidação de compostos orgânicos na presença de Fe(II) e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894). O poder oxidante desta reação é atribuído aos $\cdot\text{OH}$ provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (Eq.4) (HABER; WEISS, 1934):

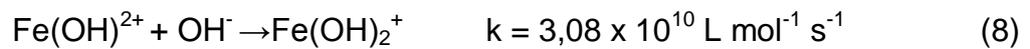
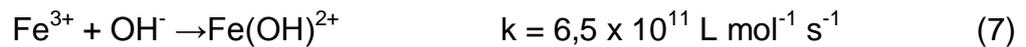


A concentração de Fe(II) diminui rapidamente devido à alta taxa da reação de Fenton, e conseqüentemente a taxa de degradação diminui, devido à decomposição de H_2O_2 por Fe(III) ser muito mais lenta em relação à decomposição de H_2O_2 na presença de Fe(II) (Eq.5 e 6) (NOGUEIRA et al., 2007).





Em soluções aquosas as espécies de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) existem na forma de aquo/hidroxo complexos, cuja proporção depende do pH que influencia o equilíbrio ácido base, formando espécies hidroxiladas. A fração de espécies de ferro estão representadas de forma simplificada com omissão das águas coordenadas (Eq. 7 e 8).



Em valores de pH abaixo de 2, a espécie de Fe(III) com a maior fração molar é $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, enquanto que abaixo de pH 8 a espécie predominante de Fe(II) é da $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Figura 2). Com o aumento do pH, espécies mais hidroxiladas tanto de Fe(II) como de Fe(III) são formadas, como $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ (MARTEL; SMITH; MOTEKAITIS, 2004).

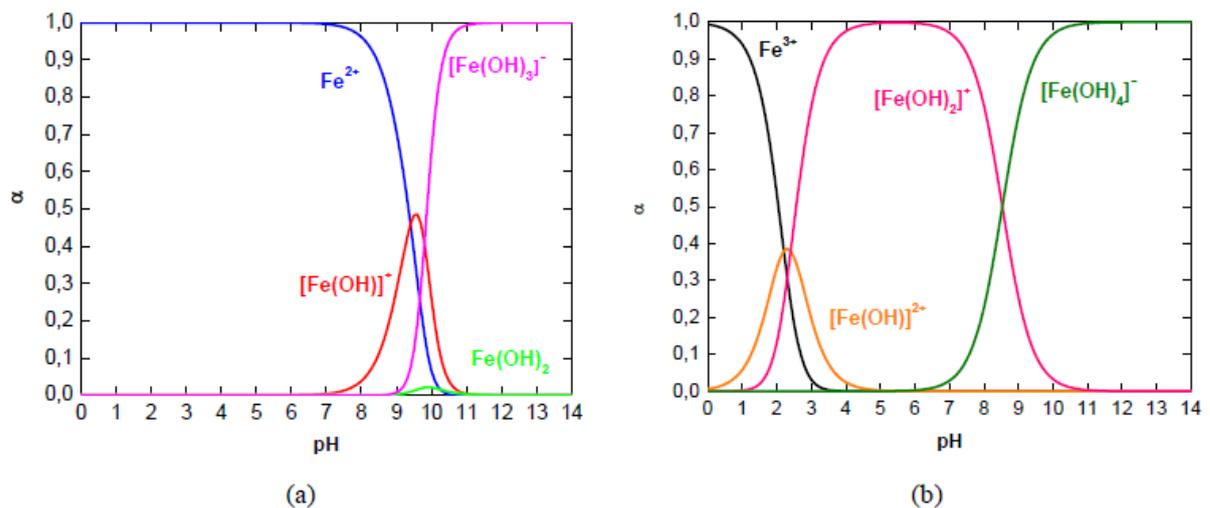


Figura 2. Distribuição das espécies de (a) Fe(II) e (b) Fe(III) em água em função do pH ($\mu\text{mol L}^{-1}$) (Fonte: MARTEL; SMITH; MOTEKAITIS, 2004).

1.4.2 Processo foto-Fenton

A incidência de radiação UV-Vis nos aquo/hidroxo complexos, denominado processo foto-Fenton, pode acelerar fortemente a degradação de compostos orgânicos. A irradiação promove um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, resultando na redução de Fe(III) e oxidação do ligante aumentando a eficiência da oxidação pela regeneração do Fe(II) que dá continuidade à reação de Fenton reagindo com H₂O₂, além de produzir radicais hidroxila (Eq. 9) (ANDREOZZI et al., 1999):



Entre os POA o processo foto-Fenton solar é o que apresenta o menor custo operacional (BAUER; FALLMAN, 1997), tendo como vantagens a sua simplicidade e a abundância e baixa toxicidade do ferro utilizado como catalisador. O principal limitante deste processo é a estreita faixa de pH que resulta em máxima eficiência de degradação, que varia de 2,5 a 3,0. Um pH acima de 3,0 leva à precipitação do hidróxido de Fe(III), diminuindo a interação com o peróxido de hidrogênio e assim, a produção de $\bullet\text{OH}$. Em um pH inferior a 2,5, as altas concentrações do íon hidrônio sequestram radicais hidroxila (SPINKS, 1990). Outra desvantagem se refere a alguns íons inorgânicos como fosfato, sulfato, fluoreto, brometo e cloreto que, dependendo da concentração, podem complexar fortemente com os íons ferro ou ainda sequestrar radicais hidroxila (PIGNATELLO, 1992).

1.4.2.1 Utilização de complexantes orgânicos

A utilização de complexantes orgânicos para o ferro tem demonstrado aumentar a eficiência na degradação de compostos orgânicos sob irradiação considerando a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação

à ausência de complexantes (SAFARZADEH-AMIRI, BOLTON; CATER, 1996; SAFARZADEH-AMIRI, BOLTON; CATER, 1997). Como mencionado, o pH ótimo para as reações Fenton é em torno de 3 e o processo é limitado a valores de pH acima de 3-4. O uso de complexantes permite que o Fe(III) permaneça solúvel em valores de pH próximos à neutralidade e com maior absorção da radiação na região do visível em relação ao ferro livre, ou seja, ferro complexado por moléculas d'água (SILVA, TROVÓ; NOGUEIRA, 2007; BATISTA; NOGUEIRA, 2012; BATISTA; COTTRELL; NOGUEIRA, 2014). A irradiação de complexos orgânicos de Fe(III) em meio aquoso induz a transferência de elétrons do ligante para o metal. Esta transferência reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} com formação do radical hidroxila e oxidação do ligante (FAUST; HOIGNÉ, 1990; KAWAGUCHI; INAGAKI, 1993). Devido à formação de espécies reativas de oxigênio, o ciclo redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pode ser usado para a degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas (FENG, 2000).

O ferrioxalato de potássio (FeOx) possui rendimento quântico de formação de Fe^{2+} ($\phi_{\text{Fe(II)}}$ = medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica definido como o número de mols de um produto formado ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos) de 1,24 em 300 nm, enquanto que com a irradiação de hidroxo complexos o rendimento é de 0,14 em 313 nm (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996; FENG; NANSHENG, 2000; DOMÈNECH, 2001).

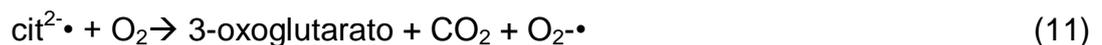
Bautitz e Nogueira (2010) compararam os sistemas $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ durante a foto-degradação de lincomicina e diazepam. Na presença do complexante orgânico, os fármacos foram mais rapidamente degradados em relação ao sistema com ferro livre. Apesar do maior teor orgânico quando utilizado o FeOx devido à contribuição do oxalato, houve a mesma concentração de carbono orgânico total (COT) residual no final do experimento.

Silva e colaboradores (SILVA et al., 2010) relataram uma maior produção de Fe(II) quando uma solução de pesticida tebutiuron $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ foi irradiada na presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeOx em relação à $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe(NO}_3)_3$.

A possibilidade de utilização de citrato de ferro(III) (Fecit) em reações foto-Fenton para tratamento de efluentes foi apontada por Zepp e colaboradores (ZEPP et al., 1992). Em relação ao oxalato, sua vantagem está no fato de ser menos tóxico, possibilitar a reação em altos valores de pH (até pH = 9) e pelo ácido cítrico ser bastante disponível.

Trovó e Nogueira (2011) obtiveram degradação total de diclofenaco e 77% de remoção de COT após 45 e 150 minutos, respectivamente, em pH 7 na presença de Fecit. No entanto, nem sempre a presença de complexantes orgânicos aumenta a eficiência de degradação, algumas vezes pode prejudicar, como no caso da degradação de clorofenol na presença de irradiação, a presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi mais eficiente na degradação do organoclorado em relação ao FeOx , provavelmente pela reciclagem de Fe^{2+} (NOGUEIRA et al., 2005).

A fotólise do ferrocitrato (Eq. 10 a 14) em solução ácida gera CO_2 e íons Fe^{2+} livres que reagem com o H_2O_2 dando continuidade à reação de Fenton. A fotólise das espécies $\text{Fe}(\text{OH})(\text{Cit})^-$ e ferrocitrato pode produzir oxidantes mais eficientemente do que FeOH^{2+} (GUO et al., 2011).



1.4.3 Degradação de fármacos por Processo Oxidativos Avançados

Como descrito anteriormente, as ETE não são eficientes na remoção completa dos resíduos de fármacos e seus metabólitos durante o processo de

tratamento e acabam lançando-os diretamente no ambiente. Assim sendo, a concentração em que estas substâncias são encontradas pode causar efeitos tóxicos ao ecossistema e também para o homem. Portanto, processos Fenton e foto-Fenton e outros POA podem ser aplicados como um tratamento complementar aos já empregados nas ETE para eliminação destes resíduos.

Sob o ponto de vista operacional, os POA podem ser aplicados tanto na saída das ETE, evitando a contaminação dos corpos d'água, como em etapas iniciais do processo de tratamento de água, garantindo que esses resíduos sejam eliminados da água potável. A aplicação de POA na saída da ETE é uma opção mais adequada uma vez que se evita que os resíduos cheguem às águas superficiais e assim, os efeitos para os organismos aquáticos seriam minimizados e a água captada para abastecimento público também estaria menos contaminada.

1.4.4 Efeito dos compostos fenólicos na degradação de compostos orgânicos

O processo Fenton apresentam um elevado poder de oxidação de compostos orgânicos. No entanto, uma etapa limitante do processo é a regeneração de Fe(II) em um ciclo catalítico Fe(II)/Fe(III) devido à rápida oxidação de Fe(II) a Fe(III) que se acumula em solução devido à lenta decomposição do H_2O_2 pelo Fe(III) diminuindo a taxa de geração de $\cdot OH$ (Eq. 4 e 5). A concentração estequiométrica de $\cdot OH$ formada depende da concentração de Fe(II). No entanto, a utilização de altas concentrações de Fe(II) não é vantajosa, pois leva à formação de lama de hidróxidos de Fe(III). Desta forma, deve-se utilizar quantidades catalíticas de íons Fe.

No processo Fenton, a redução das espécies de Fe(III) depende do potencial redox do meio e pode ser significativamente afetada pela presença de espécies orgânicas redutoras como intermediários semiquinonas formados pela oxidação de fenol que são fortes redutores. Além disso, a maioria dos compostos

aromáticos são hidroxilados nas etapas iniciais de degradação, produzindo compostos orto e para-substituídos, por exemplo, catecol e hidroquinona na degradação de fenol, capazes de reduzir Fe(III) (DU et al., 2006; NICHELA et al., 2015). A formação dos intermediários hidroxilados na posição meta, caso do resorcinol, não é favorecida sendo incapaz de ser oxidado a quinona. No entanto, o resorcinol pode sofrer ataque do radical hidroxila nas reações Fenton e gerar intermediários orto e para-dihidroxilados que contribuirão na redução de Fe(III).

O primeiro estágio da degradação dos compostos fenólicos é a hidroxilação do anel aromático que ocorre pela adição eletrofílica do radical hidroxila com a geração de intermediários dihidroxilados, assim como trihidroxilados que também podem contribuir para a redução das espécies de Fe(III) (NICHELA et al., 2015; CHEN; PIGNATELLO, 1997; DEVI et al., 2011).

Os complexos de Fe(III) com derivados de fenóis, ácido benzoico, ácido fenilacético com substituintes cloro, hidroxí e nitro, entre outros, vêm sendo estudados por melhorar a eficiência das reações Fenton e foto-Fenton devido à capacidade destes compostos em reduzir Fe³⁺ e assim, produzir $\cdot\text{OH}$ pela reação com H₂O₂ (PARRA et al., 1998; RODRÍGUEZ et al., 1999; RIVAS et al., 2001; CHEN et al., 2002; NICHELA et al., 2010; HADDOU et al., 2010; DEVI et al., 2011). A eficiência na degradação pode variar dependendo das posições dos ligantes no anel e da formação de intermediários que pode ser favorecida, pela formação de intermediários como os dihidroxibenzenos, ou desfavorecida, pela formação de derivados alifáticos como ácido fórmico e oxálico que formam complexos altamente estáveis com o Fe³⁺ no escuro (DU et al., 2006; DEVI et al., 2011).

Estudos revelam que a presença de dihidroxibenzenos pode aumentar a taxa das reações Fenton, uma vez que facilitam a formação de Fe(II) (CONTRERAS et al., 2007; NICHELA et al., 2010; CONTRERAS et al., 2011). Estes compostos podem ser adicionados no meio reacional a fim de aumentar a taxa de degradação como no estudo da adição do ácido 2,3-hidroxibenzoico, ácido 3,4-hidroxibenzoico e catecol em que avaliou-se a degradação e remoção de toxicidade de compostos organoclorados provenientes de efluente de indústria

de celulose e foi verificado o aumento da eficiência no processo pela presença dos derivados de ácido benzoico (RODRÍGUEZ et al., 1999). A adição de catecol na degradação de dimetil-ftalato foi avaliada em diferentes valores de pH (3,0 até 9,0) mostrando que devido à relação de coordenação na formação do complexo entre o Fe(III) e o catecol aumentar com o aumento do pH, a precipitação do Fe^{3+} é inibida em pH acima de 3,0 (XIAO et al., 2016). Além da adição de compostos dihidroxibenzenos no meio reacional para aumentar a taxa de degradação, a formação destes compostos como intermediários de reação também está sendo estudada, devido à hipótese da degradação ser catalisada por estes compostos dihidroxilados conforme sugerido por Trovó e colaboradores (2012) durante a degradação de paracetamol.

A cinética e o mecanismo de reação entre o ácido 2,3-dihidroxibenzeno e Fe(III) foram propostos por Xu e Jordan (1988) que descreveram a redução reversível do Fe(III) em dois estágios através da transferência de elétron tendo uma quinona como produto. O Fe(III) é estabilizado em solução pelos DHB (dihidroxibenzenos) formando um complexo onde o Fe(III) é reduzido por um mecanismo na esfera de coordenação, representado com o catecol (Figura 3). Os DHB, catecol ou hidroquinona, são oxidados a semiquinonas pela transferência de um elétron que reduz um íon Fe^{3+} . Em uma segunda etapa, as semiquinonas, derivadas da hidroquinona, são oxidadas a quinonas pela redução de outro íon Fe^{3+} (Eq. 15 a 17) (CONTRERAS et al., 2007). Os complexos se formam quando o ferro está livre na solução e não se formam quando o metal está complexado de forma estável com ligantes como oxalato (INCZEDY, 1976). O O_2 também pode atuar como um aceptor de elétrons, sendo reduzido pelo radical semiquinona aos radicais $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{HO}_2^{\cdot}$, que podem ser convertidos em H_2O_2 (AGUIAR et al., 2007).

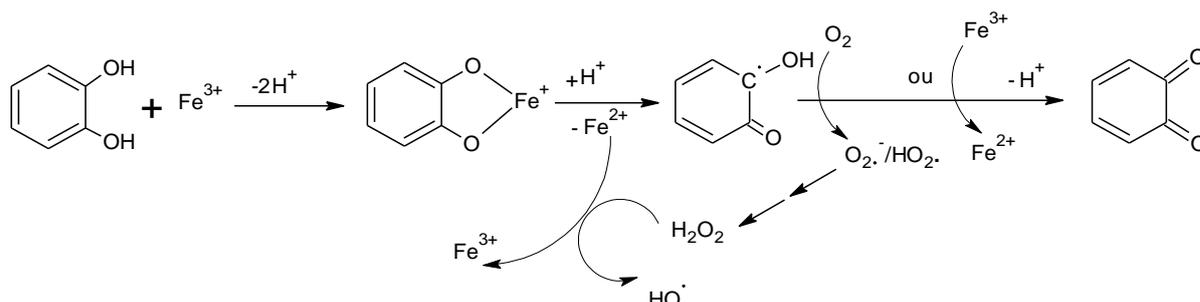
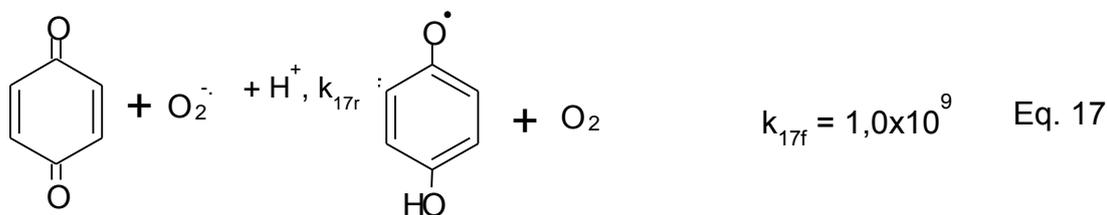
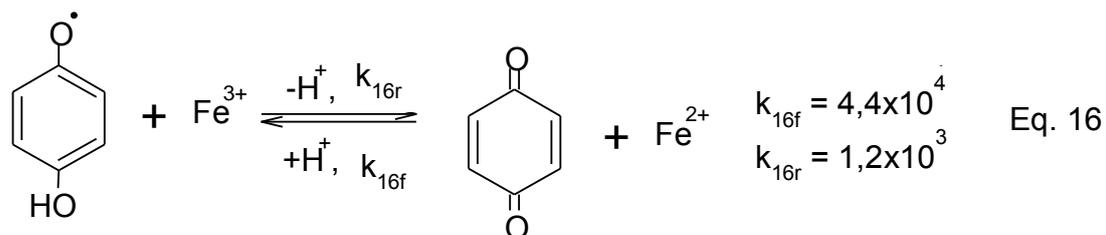
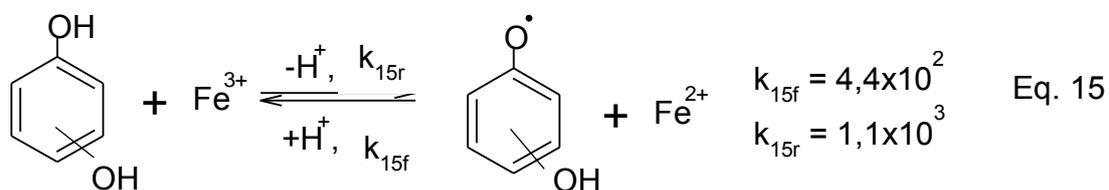


Figura 3. Oxidação de catecol por metais de transição ou O₂ e formação de radical [•]OH (M = Fe ou Cu). (Adaptado de AGUIAR et al., 2007).



Vários autores têm sugerido que catecol ou hidroquinona podem ser regenerados a partir das correspondentes quinonas, formando um ciclo redox catalítico para o processo de oxidação (CHEN et al., 2002; CONTRERAS et al., 2007; MA et al., 2006). O mecanismo simples de ciclo redox foi proposto por Chen e colaboradores (2002) (Figura 4). Estes autores mostram que a capacidade de um DHB promover a reação de Fenton está diretamente relacionado com a viabilidade e a facilidade da transformação em quinona (através da semiquinona).

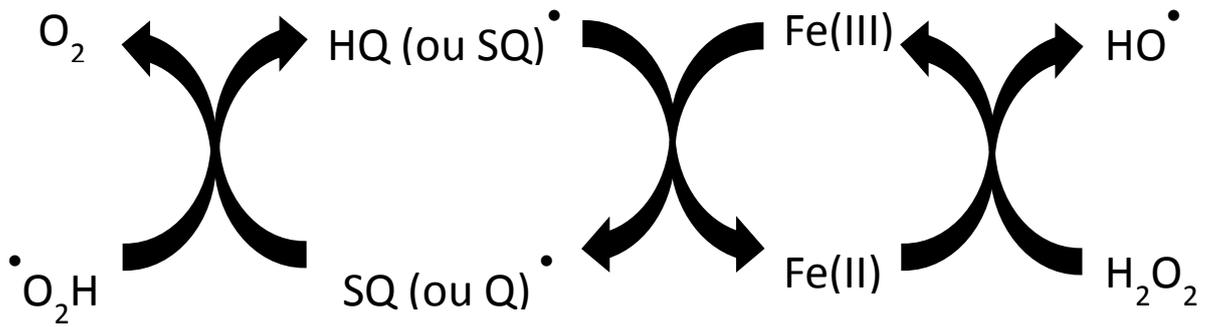


Figura 4. Processo do ciclo redox para regeneração de Fe(II) na reação de Fenton catalisada por dihidroxibenzenos. (Adaptado de CHEN et al., 2002) Sendo HQ = hidroquinona, SQ = semiquinona e Q = quinona.

1.5 Compostos estudados

Neste trabalho foi avaliado o efeito da presença de dihidroxibenzenos, intermediários de degradação de compostos fenólicos, na eficiência de degradação. Inicialmente escolheu-se o fenol como composto modelo por ser um composto fenólico de estrutura simples. Em seguida, resolveu-se aplicar o estudo para um fármaco que também continha o grupo fenólico, mas uma estrutura mais complexa em relação ao fenol, o paracetamol. Em contrapartida, o ciprofloxacino foi escolhido por não apresentar o grupo fenólico em sua estrutura e assim, comparar se os dihidroxibenzenos seriam formados ou quando adicionados à degradação, verificar sua eficiência.

1.5.1 Fenol

Fenol (Figura 5) é um composto extremamente tóxico ao ambiente e atinge os corpos d'água a partir de sua utilização e de seus derivados em refinarias de

petróleo, indústrias farmacêuticas, têxteis, de corantes, de pesticidas, entre outras. Devido à sua toxicidade e resistência o tratamento é considerado importante para proteção ambiental. Os tratamentos utilizados são: adsorção, oxidação química, tratamento biológico, entre outros, no entanto não são capazes de remover totalmente e desta forma, pode afetar a vida aquática (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2012; SU et al., 2012; AHMAD et al., 2012).

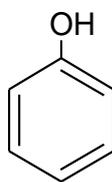


Figura 5. Estrutura molecular do fenol.

1.5.2 Paracetamol

O paracetamol (Figura 6), também conhecido como 4-hidroxiacetanilida é pertencente à classe dos derivados dos *p*-aminofenol e é muito utilizado como analgésico-antipirético. Os analgésicos são um grupo de medicamentos utilizados para aliviar a dor pela ação nos sistema nervoso periférico e central (FELIS; MIKSCH, 2009). A ocorrência no ambiente pode ser explicada pelo seu uso popular, como tratar sintomas de resfriados. Atualmente, o paracetamol é componente de mais de cem medicamentos e é princípio ativo do Tylenol®, analgésico vendido em todo o mundo. Sua ingestão não causa irritação gástrica, mas se ingerido em excesso ou com álcool propicia danos ao fígado podendo levar à morte (MOCTEZUMA et al., 2012). Sua toxicidade é atribuída à produção do metabólito N-acetil-*p*-benzoquinona imina, formado pela oxidação enzimática no fígado.

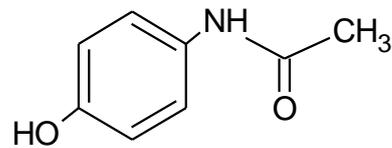


Figura 6. Estrutura molecular do paracetamol

1.5.3 Ciprofloxacino

Milhares de toneladas de antibióticos são usadas na medicina humana e veterinária, como na aquicultura, bem como na agricultura e os resíduos são descartados nas águas superficiais e solo e portanto tem se tornado uma preocupação ambiental (JALIL et. al, 2015). O ciprofloxacino (Figura 7) é um antibiótico do grupo das fluoroquinolonas utilizado no tratamento de infecções bacterianas pela medicina humana e veterinária. Sua presença foi verificada em águas residuárias, solos e efluentes hospitalares em concentrações da ordem de 0,04 a 0,21 ng L⁻¹ (KARTHIKEYAN; MEYER, 2006; GITHINJI et al., 2011). Considerando a baixa biodegradabilidade de ciprofloxacino, a remoção relativamente elevada em estações de tratamento de efluentes (ETE) é atribuída principalmente à sorção no lodo, e não à degradação (AL-AHMAD et al., 1999; LINDBERG et al., 2006).

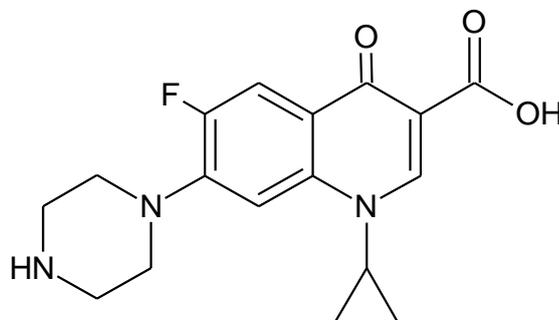


Figura 7. Estrutura molecular do ciprofloxacino.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Avaliar a contribuição de dihidroxibenzenos, adicionados ou formados como produtos de degradação de compostos fenólicos, na eficiência de degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino e na redução de Fe(III) no escuro comparando com as degradações na presença de irradiação na presença e ausência de complexos orgânicos de ferro.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os principais parâmetros que influenciam a eficiência do processo Fenton na degradação dos compostos estudados, como concentração de peróxido de hidrogênio, ferro livre e complexado;
- Comparar o efeito da irradiação, na eficiência das degradações de fenol, paracetamol e ciprofloxacino, na presença e ausência de complexos de ferro, com o efeito da presença dos dihidroxibenzenos, formados como intermediários e adicionados no meio reacional, no escuro;
- Avaliar a eficiência dos dihidroxibenzenos, formados e adicionados, na redução de Fe(III) no escuro com o efeito da irradiação na redução de Fe(III), na presença e ausência de complexos de ferro;
- Identificar os principais produtos da degradação de paracetamol e ciprofloxacino pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Acetonitrila (grau HPLC)	J.T. Baker	>99%
Ácido acético	Chemis	>99%
Ácido fórmico	Tedia	96%
Ácido sulfúrico	Chemis	95-98%
Catalase bovina	Sigma-Aldrich	2300 unidades mg ⁻¹
Catecol	Sigma-Aldrich	>99%
Ciprofloxacino: 1-ciclopropil- 6-fluoro- 1,4dihidro-4 oxo-7-(1-piperazinil)-3-ácido quinolinecarboxílico	Farma Nostra	98%
Fenol	Vetec	99%
Hidroquinona	CAAL	99%
Hidróxido de sódio	Chemis	97%
Metanol (grau HPLC)	J.T. Baker	>99%
Nitrato Férrico nonahidratado	Mallinckrodt	>99%
Paracetamol: N-(4-hidroxifenil)etanamida	Farma Nostra	100,29%
Peróxido de hidrogênio	Synth	29% (m/m)
Sulfato Ferroso heptahidratado	Fmaia	99%

3.2. Processo Fenton e foto-Fenton

Os experimentos Fenton e foto-Fenton foram realizados em um reator descrito anteriormente (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000). No processo Fenton a lâmpada permaneceu desligada. O reator consiste em um cilindro de vidro com 3,8 cm de diâmetro interno, 42 cm de altura e volume irradiado de 280 mL (Figura 8). O reator opera em modo de recirculação usando uma bomba peristáltica

(Masterflex 7518-12) e vazão de 80 mL min^{-1} . A fonte de irradiação é uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência, com emissão máxima no comprimento de onda em 365 nm .

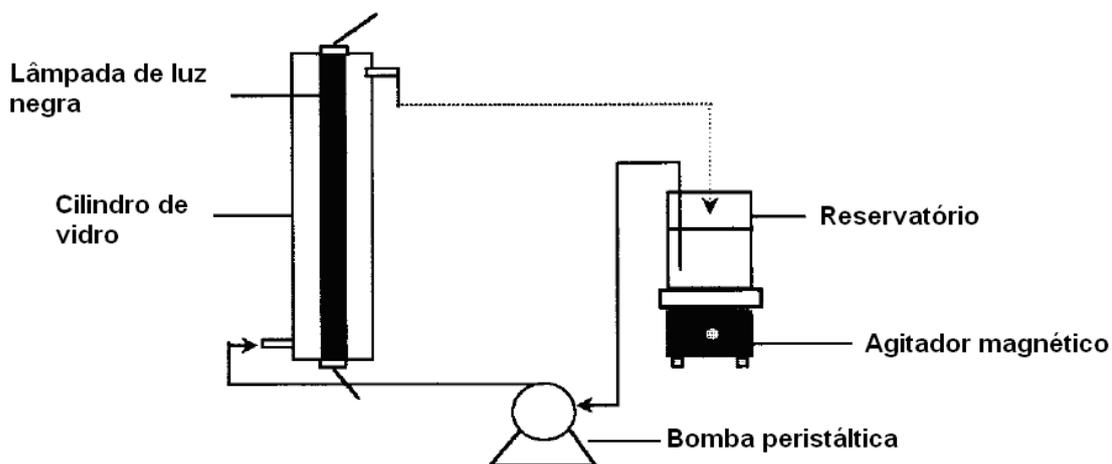


Figura 8. Esquema do reator fotocatalítico utilizando irradiação artificial.

3.2.1 Degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino

A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada nas degradações por processo Fenton e foto-Fenton variou entre $2,5$ e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ realizando-se testes para verificar a melhor concentração para os estudos. As concentrações de ferro utilizadas foram entre $0,1$ e $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, concentrações abaixo do limite para descarte de ferro em efluente, de 15 mg L^{-1} o que corresponde a $0,27 \text{ mmol L}^{-1}$ segundo a resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011). As concentrações iniciais foram escolhidas a partir de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa.

Todas as soluções foram preparadas a partir da dissolução de fenol, paracetamol e ciprofloxacino em 500 mL de água destilada, a concentração de fenol variou entre 20 e 40 mg L^{-1} ($0,2$ e $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$) para verificar qual seria a melhor para o estudo e a concentração de paracetamol e ciprofloxacino foi de $0,4$

mmol L⁻¹. Após a adição de 200 µL de uma solução 0,25 mol L⁻¹ de Fe(NO₃)₃ ou FeSO₄ ao volume total e o pH foi ajustado para 2,5 com H₂SO₄ (3,0 mol L⁻¹). O início da reação aconteceu com a adição de peróxido de hidrogênio.

O complexo ferrocitrato foi utilizado como fonte de ferro na degradação de fenol e paracetamol para comparar a eficiência do ferro livre ou complexado em solução. Após a adição de fenol ou paracetamol e de Fe³⁺ foi adicionado o ácido cítrico obtendo uma concentração final em solução igual à de Fe³⁺ (proporção de 1:1) formando o ferrocitrato *in situ* e então, adicionou-se o H₂O₂ para início do experimento. A concentração inicial de 0,1 mmol L⁻¹ de citrato foi confirmada por CLAE-DAD.

Para verificar a eficiência dos dihidroxibenzenos nas degradações, catecol e hidroquinona foram adicionados no início dos experimentos às soluções de fenol em concentrações entre 0,05 a 1,5 mmol L⁻¹. Às soluções de paracetamol, as concentrações adicionadas de hidroquinona foram de 0,05 a 1,5 mmol L⁻¹ e de 0,05 mmol L⁻¹ de catecol. Na degradação de ciprofloxacino, a concentração adicionada de hidroquinona foi de 0,10 mmol L⁻¹.

Nos experimentos por processo foto-Fenton, realizou-se o mesmo procedimento que para o processo Fenton e, quando o reator foi completamente preenchido pela solução, o peróxido de hidrogênio foi adicionado, a lâmpada foi ligada e o tempo do experimento foi cronometrado.

Alíquotas de 5,0 mL foram retiradas da reação, em tempos pré-estabelecidos, para determinação do carbono orgânico total e de peróxido de hidrogênio. Outra alíquota de mesmo volume foi retirada, o pH ajustado para 6-7 com adição de NaOH (0,1 mmol L⁻¹) e foram adicionados 35 µL de catalase (0,1 g L⁻¹) deixando em agitação por 10 min, a fim de interromper a reação de Fenton pela decomposição do peróxido de hidrogênio pela enzima e precipitação do ferro em forma de hidróxido de ferro (III) para quantificação dos compostos. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Millipore) (0,45 µm de poro, 17 mm de diâmetro) e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

3.3. Análises Químicas

3.3.1 Carbono Orgânico Total

A eficiência do processo de mineralização, a conversão do carbono orgânico proveniente dos compostos a CO_2 e H_2O , foi avaliada pela medida do decaimento da concentração do carbono orgânico total (COT), utilizando um analisador de carbono orgânico (TOC-5000A-Shimadzu). O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) em água. O COT é dado pela diferença entre CT e CI. O carbono orgânico total é proveniente, além do composto alvo, dos produtos de degradação formados, bem como da contribuição dos ligantes, quando foram utilizados.

As determinações foram feitas logo após a retirada de alíquotas de 4,00 mL da solução, sem qualquer tratamento prévio.

3.3.2 Espectros de absorção

Os espectros de absorção de fenol, catecol e hidroquinona foram obtidos em espectrofotômetro (Shimadzu UV mini-1240) para verificar o comprimento de onda na absorção máxima para posterior utilização nas análises de CLAE-DAD. Também foi verificado o comprimento de onda máximo de fenol na ausência e presença de ferro, enzima catalase assim como na adição de várias concentrações de ferro na presença de catecol e hidroquinona.

3.3.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD)

3.3.3.1 Concentrações de fenol, paracetamol, ciprofloxacino, catecol e hidroquinona

As concentrações de fenol, paracetamol e ciprofloxacino foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa acoplada a detector de arranjos de diodos. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, coluna Gemini 5 μm C-18 fase reversa (150 x 4,6 mm) (Phenomenex).

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação de fenol, catecol e hidroquinona em uma mesma corrida foram:

- Fase móvel: água acidificada com ácido acético (1% v/v) e metanol (75:25).
- Vazão: 1,0 mL min⁻¹.
- Temperatura do forno da coluna: 40 °C.
- Comprimento de onda de detecção: 270 nm para fenol, 276 nm para catecol e 289 nm para hidroquinona.

Nos experimentos de degradação de paracetamol as condições cromatográficas utilizadas para a determinação do fármaco, de catecol e hidroquinona em uma mesma corrida foram:

- Fase móvel: água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (85:15).
- Vazão: 0,4 mL min⁻¹.

- Temperatura do forno da coluna: 40 °C.
- Comprimento de onda de detecção: 242 nm para paracetamol, 276 nm para catecol e 289 nm para hidroquinona.

No experimento de degradação de ciprofloxacino as condições cromatográficas utilizadas para a determinação do fármaco e hidroquinona em uma mesma corrida foram:

- Fase móvel: água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (80:20).
- Vazão: 0,4 mL min⁻¹.
- Temperatura do forno da coluna: 40 °C.
- Comprimento de onda de detecção: 278 nm para ciprofloxacino e 289 nm para hidroquinona.

3.3.3.2 *Concentração de ácido cítrico*

A concentração de ácido cítrico foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa acoplada a detector de arranjos de diodos. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, coluna Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8%) (300 x 7,8 mm) (Phenomenex).

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação de ácido cítrico foram:

- Fase móvel: 2,5 mmol L⁻¹ H₂SO₄
- Vazão: 0,5 mL min⁻¹.
- Volume de injeção: 40 µL

- Temperatura do forno da coluna: 40 °C.
- Comprimento de onda de detecção: 210 nm.

3.3.4 Determinação de peróxido de hidrogênio

A concentração do peróxido de hidrogênio residual durante a degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino é de extrema importância, portanto é necessário verificar sua concentração para avaliar quando é necessário fazer uma nova adição de H₂O₂. A decomposição do H₂O₂ foi monitorada espectrofotometricamente (Shimadzu UV mini-1240) pela geração de peroxovanádio em reação com metavanadato de amônio (Eq. 17) (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005):



A solução de vanadato foi preparada pela mistura de ácido sulfúrico (9 mol L⁻¹) adicionado lentamente à solução de metavanadato de amônio (NH₄VO₃ 0,06 mol L⁻¹), sob agitação magnética a 50 °C até completa dissolução (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Para análise, foram adicionados 5,00 mL da amostra a 1,00 mL de metavanadato de amônio e o volume restante completado com água deionizada para 10,00 mL e a absorbância foi lida em 450 nm.

3.3.5 Determinação de Fe(II)

A quantificação do íon ferroso durante a degradação foi monitorada pelo método espectrofotométrico baseado na reação com 1,10-ortofenantrolina, originando como produto desta reação um complexo de cor vermelha muito estável com absorção em 510 nm (SANDELL, 1995). Para análise, foi adicionada

uma alíquota de 1,0 mL de amostra em 1,0 mL de acetato de sódio $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,0 mL de 1,10-ortofenantrolina $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, completando o volume com água deionizada para 10,00 mL. A absorvância foi medida após 10 min para a completa reação.

As fontes de ferro utilizadas foram os sais FeSO_4 e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ para as degradações por processo Fenton e foto-Fenton, nas concentrações de 0,2 e 0,1 mmol L^{-1} .

3.3.6 Extração em fase sólida (EFS)

As extrações em fase sólida foram feitas antes das análises de CLAE-MS/MS. Cartuchos Sep-Pak-C18 (360 mg) e Oasis HLB (60 mg) (Waters, Milford, MA, USA) foram utilizados para as extrações de PCT e CIP, respectivamente.

Os cartuchos Sep-Pak-C18 (360 mg) para as análises de PCT foram previamente condicionados com 5 mL de metanol seguidos de 5 mL de água com vazão de 5 mL min^{-1} , sugerida pelo fabricante. Em seguida, eluiu-se 5,0 mL da amostra, descartando a fase aquosa e, os compostos retidos foram eluídos em 5 mL de metanol na mesma vazão de condicionamento.

Os cartuchos Oasis HLB (60 mg) para as análises de CIP foram previamente condicionados com 1 mL de metanol seguidos de 1 mL de água com vazão de 1 mL min^{-1} , sugerida pelo fabricante. Em seguida, eluiu-se 1 mL da amostra, descartando a fase aquosa e, os compostos retidos foram eluídos em 1 mL de metanol / ácido fórmico 0,1% (50:50) na mesma vazão de condicionamento.

3.3.7 Determinação dos produtos de degradação de paracetamol e ciprofloxacino por LC-MS

Para a identificação dos produtos de degradação de paracetamol e ciprofloxacino foram feitas análises por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-ESI/MS-MS QTrap; - Agilent Technologies). O sistema cromatográfico estava conectado à um espectrômetro de massas ion trap linear (QTrap; Applied Biosystems) equipado com um TurbolonSpray. Para obtenção dos dados espectrais, a temperatura do vaporizador foi de 500 °C e a voltagem de 4,5 kV no TurbolonSpray foi aplicada no modo de ionização positivo e negativo para identificar mais produtos de degradação. O potencial de dessolvatação foi ajustado para 50 V e N₂ foi usado como gás de colisão.

As análises de SRM (select reaction monitoring), foram realizadas por serem análises sensíveis que permitem a detecção (via transição mais intensa de cada composto) e confirmação (através da segunda transição), mesmo que em baixas concentrações referente ao íon precursor>íon fragmento.

3.3.8 Voltametria Cíclica

Análises de voltametria cíclica foram feitas para verificar a formação de um complexo entre os DHB e o Fe³⁺ usando um Autolab PGSTAT-30 potenciostato/galvanostato controlado por software “General Purpose Eletroquímica System” (GPES) (EcoChemie BV) equipado com uma célula de três eletrodos convencionais à temperatura ambiente. Um eletrodo de Carbono Vítreo com uma área de 0,070 cm², um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) e um eletrodo de fio de platina (3,0 x 0,1 cm), foram utilizados como eletrodo de trabalho, referência e eletrodo auxiliar, respectivamente. Antes dos experimentos eletroquímicos, a célula eletroquímica foi saturada com N₂ durante 5 min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do método cromatográfico

As condições cromatográficas como vazão e composição da fase móvel e volume de injeção para determinação de fenol foram baseadas nas condições relatadas por Nogueira e Modé (2002) com algumas modificações devido ao menor comprimento da coluna cromatográfica utilizada neste trabalho (150 mm). Como catecol e hidroquinona também foram monitorados, uma solução padrão de cada DHB foi injetada a partir das condições de fenol para verificar o tempo de retenção.

Os espectros de absorção no UV-Vis de fenol, catecol e hidroquinona foram registrados, primeiramente, para verificar o comprimento de onda na absorção máxima em água, solvente utilizado nas degradações, os quais foram utilizados posteriormente para detecção nas análises por cromatografia líquida. Os valores dos comprimentos de onda para absorção máxima foram 270, 276 e 289 nm (Figura 9), respectivamente.

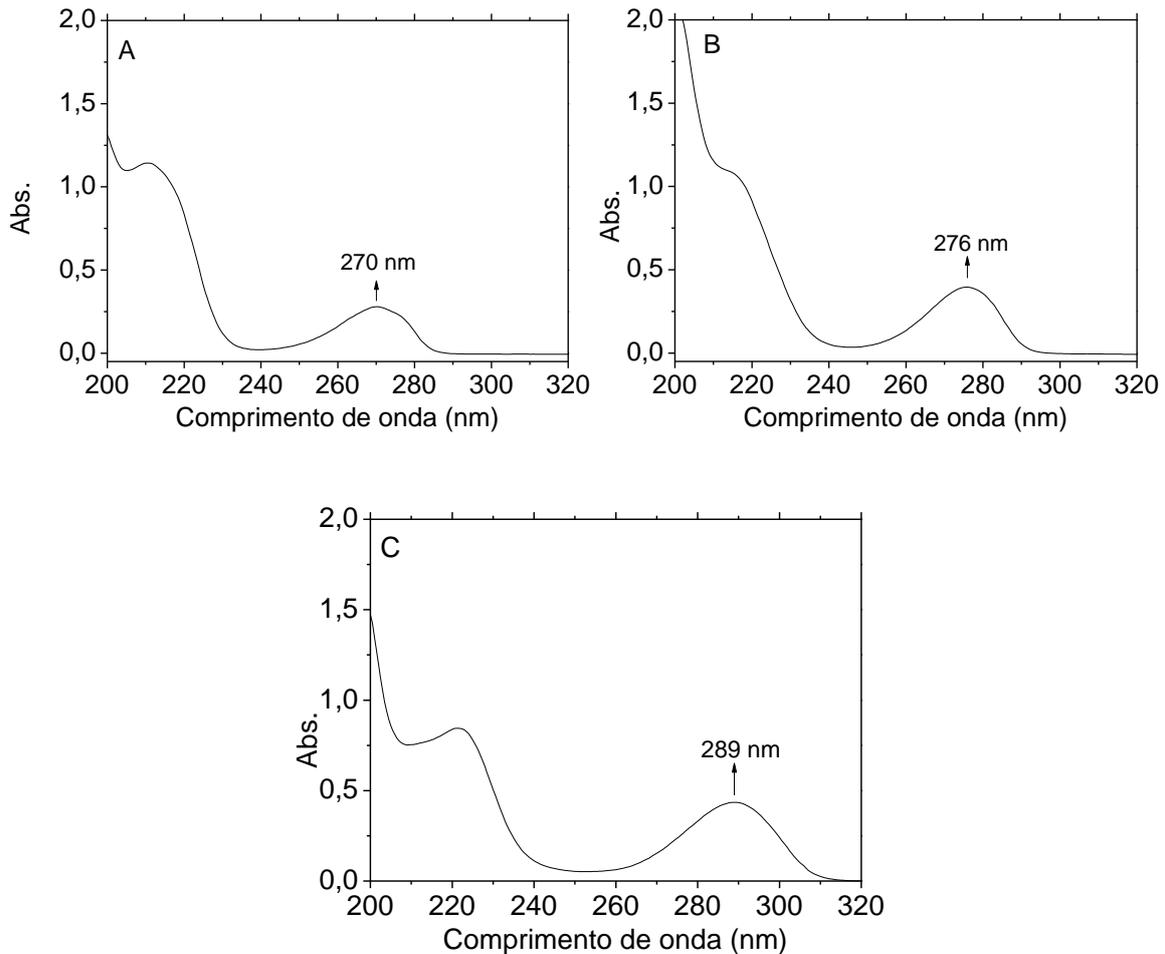


Figura 9. Espectro de absorção no UV-Vis de (a) fenol, (b) catecol e (c) hidroquinona em água destilada com concentração de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$.

As fases móveis testadas foram água acidificada com ácido acético (1% v/v) e metanol na proporção 60:40 e 75:25 com vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. A Figura 10A apresenta o cromatograma em 270 nm obtido para a proporção 60:40 da fase móvel apresentando os picos de hidroquinona, catecol e fenol nos tempos de retenção de 2,2 min e 3,1 min e 4,7 min, respectivamente. Para a proporção 75:25 da fase móvel (Figura 10B), os tempo de retenção foram de 2,6 min, 4,6 min e 8,3 min para hidroquinona, catecol e fenol, respectivamente. Os picos minoritários presentes no cromatograma referente à Figura 10B podem estar relacionados às impurezas nas soluções de catecol e hidroquinona que com a proximidade dos tempos de retenção na Figura 10A, aparecem próximos aos

picos dos compostos fenólicos. Utilizando menor proporção de metanol, a interação dos fenóis que são polares, com a fase móvel foi diminuída. Desta forma, a fase móvel 75:25 foi adotada para a identificação dos intermediários formados no processo de degradação.

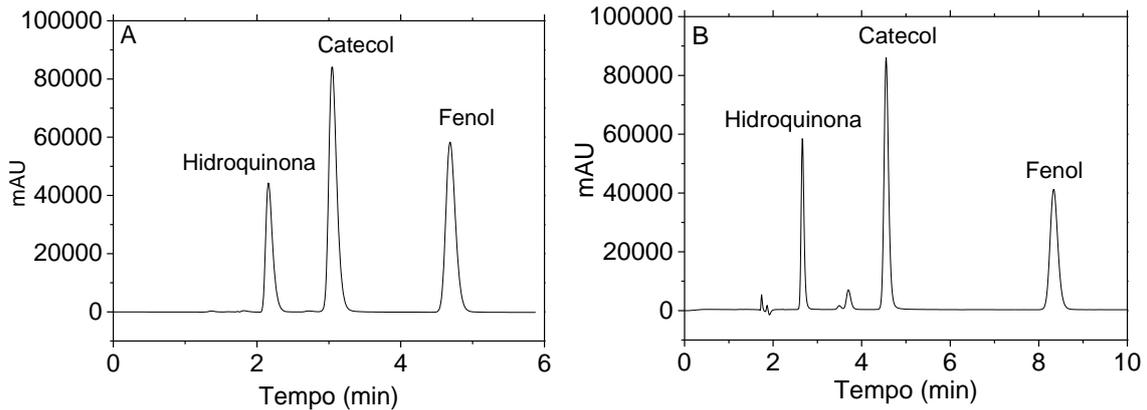


Figura 10. Cromatograma obtido por CLAE-DAD de hidroquinona, catecol e fenol em fase móvel água acidificada com ácido acético (1%) e metanol nas proporções (a) 60:40 e (b) 75:25. Vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $40 \mu\text{L}$ de volume de injeção, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 270 nm

As condições cromatográficas para paracetamol foram baseadas nas condições relatadas por Trovó e colaboradores (2012) com algumas modificações. Um padrão de catecol e hidroquinona também foi monitorado para verificar o tempo de retenção.

O comprimento de onda com absorção máxima para a solução aquosa de paracetamol $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ foi de 242 nm como pode ser verificado na Figura 11.

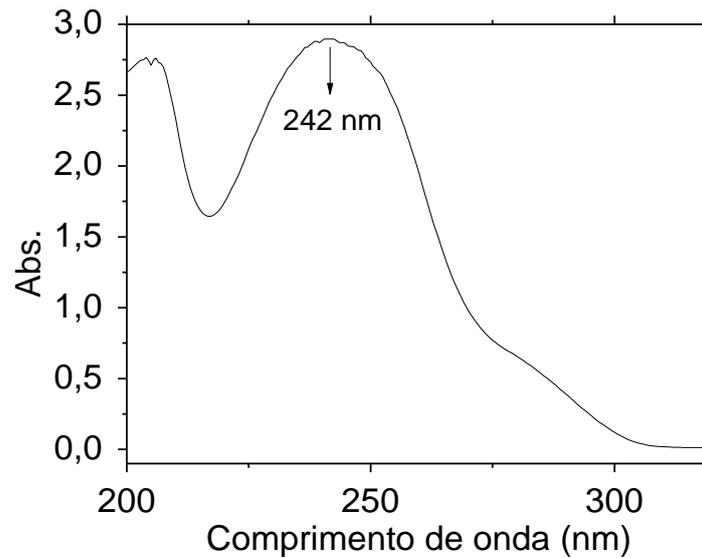


Figura 11. Espectro de absorção de paracetamol em água destilada com concentração de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$.

As fases móveis testadas para a detecção de paracetamol foram água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila na proporção 70:30, 80:20 e 85:15 com vazão de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e $20 \mu\text{L}$ de volume de injeção. A Figura 12A apresenta o cromatograma em 242 nm obtido quando utilizada a fase móvel ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila na proporção de 70:30 apresentando o pico de paracetamol no tempo de retenção de 4,9 min. Na proporção 80:20 (Figura 12B) o tempo de retenção foi de 5,4 min e na proporção 85:15 (Figura 12C), o tempo de retenção foi de 7,9 min. Utilizando menor quantidade de acetonitrila a interação do paracetamol com a fase móvel foi diminuída, aumentando o tempo de retenção. Desta forma, preferiu-se a fase móvel 85:15 que resultou em maiores tempos de retenção para facilitar a detecção dos intermediários formados no processo de degradação do paracetamol que, normalmente, são mais polares.

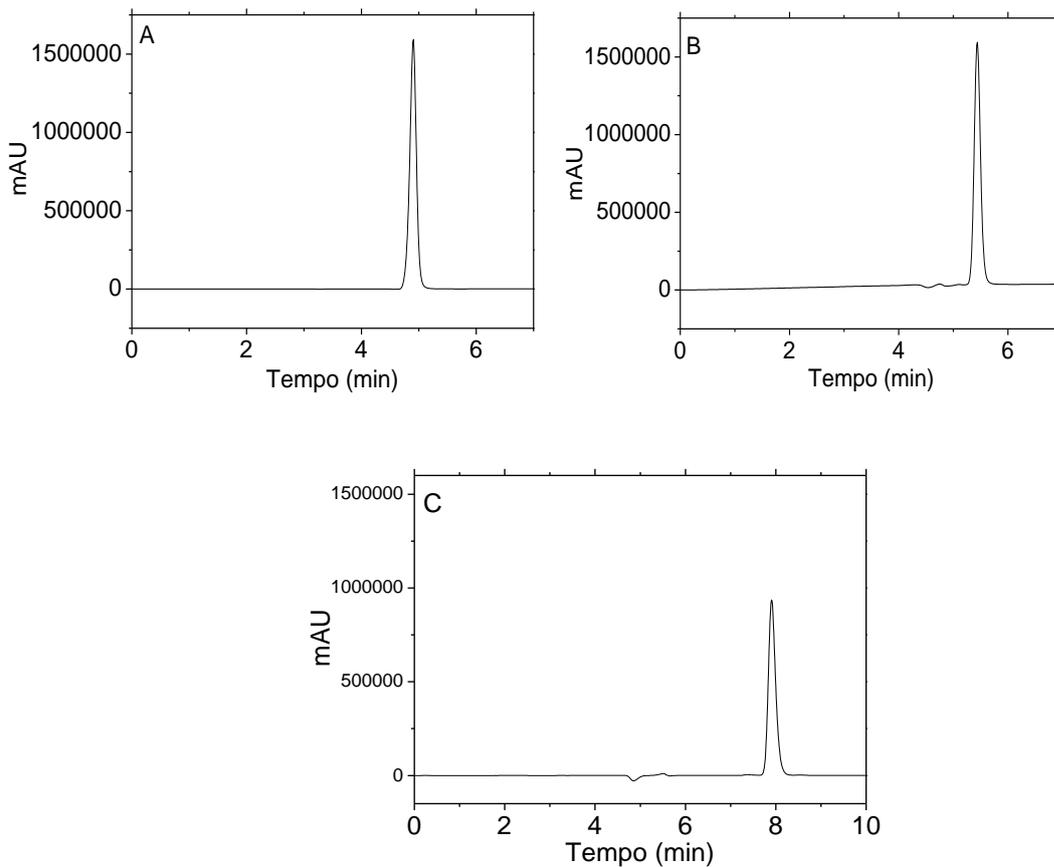


Figura 12. Cromatograma obtido por CLAE-DAD de paracetamol em fase móvel água acidificada com ácido fórmico (0,1%) e acetonitrila nas proporções (a) 70:30, (b) 80:20 e (c) 85:15. Vazão $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, $20 \mu\text{L}$ de volume de injeção, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 242 nm .

Como o objetivo do estudo é verificar a formação de dihidroxibenzenos, injetou-se uma solução de hidroquinona e catecol nas mesmas condições cromatográficas escolhidas do paracetamol para verificar seus tempos de retenção que foram de 7,9 e 13,0 min, respectivamente (Figura 13).

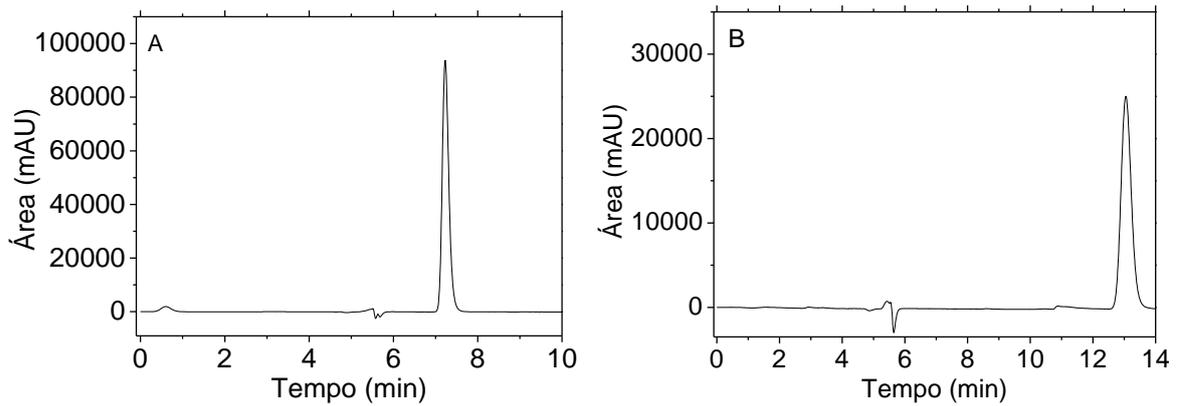


Figura 13. Cromatograma de (A) hidroquinona e (B) catecol nas condições cromatográficas de paracetamol na fase móvel água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (85:15).

As condições cromatográficas para ciprofloxacino foram baseadas nas condições relatadas por Perini e colaboradores (2013) com algumas modificações.

O comprimento de onda com absorção máxima para a solução aquosa de ciprofloxacino $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ foi de 278 nm como pode ser verificado na Figura 14.

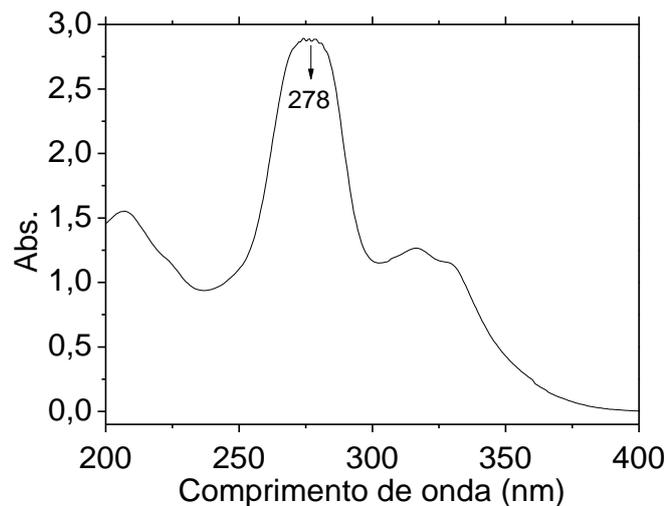


Figura 14. Espectro de absorção no UV-Vis de ciprofloxacino em água destilada com concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

As fases móveis testadas para a detecção de ciprofloxacino foram água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila nas proporções 80:20 e 85:15 com vazão de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e $20 \text{ }\mu\text{L}$ de volume de injeção (Figura 15) resultaram no pico de ciprofloxacino nos tempos de retenção de 5,2 e 8,9 min, respectivamente. A proporção de fase móvel escolhida foi 80:20 por apresentar melhor simetria de pico e picos mais estreitos que na proporção 85:15.

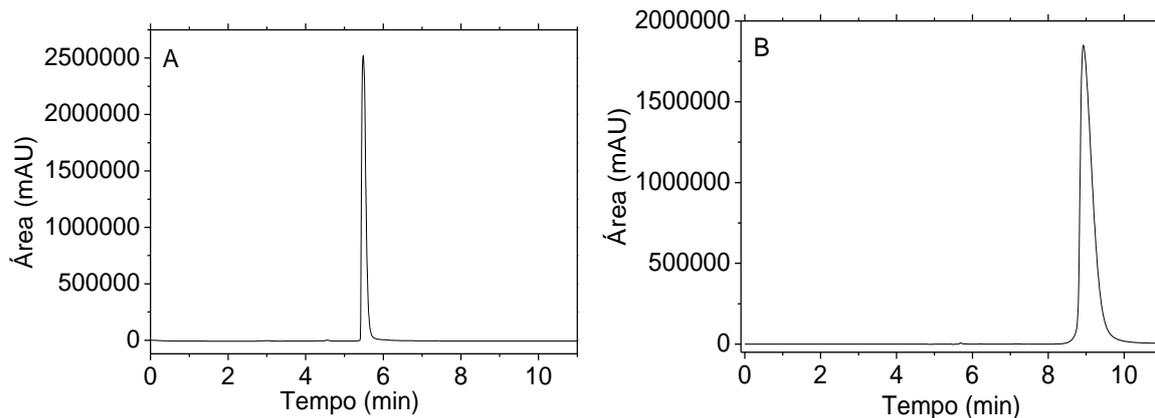


Figura 15. Cromatograma de CLAE-DAD de ciprofloxacino nas fases móveis água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (A) 80:20 e (B) 85:15. Vazão $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, $20 \text{ }\mu\text{L}$ de volume de injeção, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e 278 nm .

Como o objetivo do estudo é verificar a eficiência de hidroquinona na degradação de ciprofloxacino, injetou-se uma solução padrão nas mesmas condições cromatográficas e o tempo de retenção foi de 6,4 min (Figura 16).

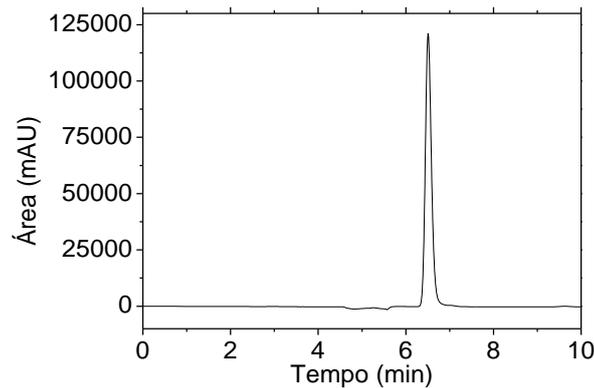


Figura 16. Cromatograma de hidroquinona nas condições cromatográficas de ciprofloxacino na fase móvel água acidificada com ácido fórmico (0,1% v/v) e acetonitrila (80:20).

As soluções-estoque de fenol, paracetamol, catecol e hidroquinona e ciprofloxacino para a curva analítica foram preparadas em água destilada, mesmo solvente utilizado no experimento de degradação. As injeções foram feitas em triplicata, sendo o tempo do volume morto de 1,24 min para as condições cromatográficas de fenol e 3,11 min para as condições cromatográficas paracetamol e ciprofloxacino.

O cálculo do limite de detecção (LD), que é a mínima concentração do analito detectada pelo equipamento, foi calculada conforme RIBANI et al., 2004 utilizando-se os dados da curva analítica.

$$LD = 3 \times s/S \quad (17)$$

em que, s é a estimativa do desvio-padrão da curva e S é o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LQ), que é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada com confiabilidade, corresponde a 3,3 vezes o LD.

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (18)$$

As Tabelas 3 - 5 apresentam os tempos de retenção, as equações das curvas analíticas, linearidade, coeficientes de determinação, limites de detecção e de quantificação para fenol, paracetamol e ciprofloxacino, catecol e hidroquinona para as diferentes condições de fase móvel usadas.

Segundo Ribani e colaboradores (2004), a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados proporcionais à concentração do fármaco, dentro de uma determinada faixa de concentração de trabalho. A linearidade foi calculada a partir da representação gráfica da relação do sinal analítico/concentração do fármaco *versus* a concentração para diferentes níveis de concentração admitindo-se uma variação entre 95 e 105%.

Tabela 3. Equação da curva analítica, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos fenólicos (CF) hidroquinona (HQ), catecol (CAT) e fenol.

CF	t_r (min)	Curva analítica*	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
HQ	2,6	$A = 5 \times 10^6 \times C - 4642,60$	0,5 - 150	0,999	2,78	9,17
CAT	4,6	$A = 5 \times 10^6 \times C + 865,74$	0,25 - 150	0,999	0,71	2,13
Fenol	8,3	$A = 3 \times 10^6 \times C - 945,72$	1,25 - 420	0,999	1,02	3,36

*A = área e C = concentração

Tabela 4. Equação da curva analítica, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos fenólicos (CF) para paracetamol (PCT), catecol (CAT) e hidroquinona (HQ).

CF	t_r (min)	Curva analítica*	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
HQ	7,2	$A = 5 \times 10^6 \times C - 18064$	20 - 200	0,999	8,58	28,31
PCT	7,9	$A = 3 \times 10^7 \times C - 12319$	2,5 - 500	0,999	0,87	2,86
CAT	13,0	$A = 5 \times 10^6 \times C - 3421$	5,0 - 200	0,999	1,00	3,30

A = área e C = concentração

Tabela 5. Equação da curva analítica, faixa linear, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os compostos (CP) ciprofloxacino (CIP) e hidroquinona (HQ).

CP	t_r (min)	Curva analítica*	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
CIP	5,2	$A = 4 \times 10^7 \times C + 4 \times 10^6$	300 - 600	0,995	46,8	154,32
		$A = 1 \times 10^8 \times C + 1 \times 10^5$	10 - 200	0,999	3,49	11,50
HQ	6,4	$A = 7 \times 10^6 \times C - 5 \times 10^3$	10 - 200	0,999	1,04	3,42

*A = área e C = concentração

4.2 Enzima catalase

A enzima catalase foi utilizada para interromper a reação de Fenton, pois é capaz de promover a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (MALATO et al., 2002; ARSLAN-ALATON, 2007). Este procedimento foi

utilizado para eliminar o H₂O₂ residual das amostras provenientes de degradação por processo Fenton e foto-Fenton monitoradas por cromatografia líquida de alta eficiência e conseqüentemente interromper a reação de Fenton que ocorre no escuro. Sem esta interrupção, as amostras não seriam representativas no momento da análise.

Um teste foi realizado durante a degradação de fenol 20 mg L⁻¹ com adição de 2,5 mmol L⁻¹ de H₂O₂ para verificar a eficiência da enzima catalase em interromper a reação pelo consumo de H₂O₂.

A enzima catalase utilizada contém 2300 unidades mg⁻¹, sendo que 1 unidade decompõe 1 μmol de H₂O₂ por minuto, convertendo-o a água e oxigênio molecular (Eq. 19).



Na degradação estudada, retirou-se uma alíquota de 5,0 mL contendo 2,5 mmol L⁻¹ de H₂O₂. Portanto, a quantidade de H₂O₂ presente é:

$$2,5 \text{ mmol L}^{-1} \times 0,005 \text{ L} \times 1000 \text{ } \mu\text{mol mmol}^{-1} = \mathbf{12,5 \text{ } \mu\text{mol de H}_2\text{O}_2$$

Foi adicionado um volume de 35 μL de catalase, na concentração de 0,1 g L⁻¹ com prévio ajuste de pH (6-7).

$$0,035 \text{ mL catalase} \times 0,1 \text{ g L}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 1000 \text{ mL}^{-1} \times 1000 \text{ mg g}^{-1} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mg catalase}$$

A enzima catalase utilizada possui 2300 unidades por mg. Portanto, em 3,5 x10⁻³ mg de catalase tem-se:

$$3,5 \times 10^{-3} \text{ mg de catalase} \times 2300 \text{ unidades mg}^{-1} = 8,05 \text{ unidades}$$

A solução contendo a enzima foi agitada por 10 min, assim as 8,05 unidades decompõem:

$$8,05 \text{ unidades de catalase} \times 1 \text{ } \mu\text{mol unidade}^{-1} \text{ de H}_2\text{O}_2 \times 10 \text{ min} = \mathbf{80,5 \text{ } \mu\text{mol de H}_2\text{O}_2$$

Portanto, foi adicionada quantidade de catalase mais de 6 vezes maior que a necessária para eliminar o H_2O_2 presente nas amostras.

Para avaliar a eficiência da enzima catalase na interrupção da reação de Fenton injetou-se uma amostra retirada após 3 min de degradação Fenton e foto-Fenton e comparou-as injetando novamente após 20 dias de armazenamento sob refrigeração. A concentração de fenol variou de 1,80 e 1,82 mg L⁻¹, respectivamente e pelo processo foto-Fenton de 2,44 e 2,45 mg L⁻¹, respectivamente, o que mostra a eficiência para interromper a reação de Fenton, sendo um método simples e de fácil execução, para a preservação da amostra.

4.3 Efeito da adição de dihidroxibenzenos na degradação de fenol

O fenol foi estudado primeiramente como um composto-modelo, para verificar o efeito dos dihidroxibenzenos em sua taxa de degradação. Como previamente observado, catecol e hidroquinona são isômeros formados como produtos de degradação devido ao ataque do radical hidroxila (SCHECK, 1995; CHEN; PIGNATELLO, 1997).

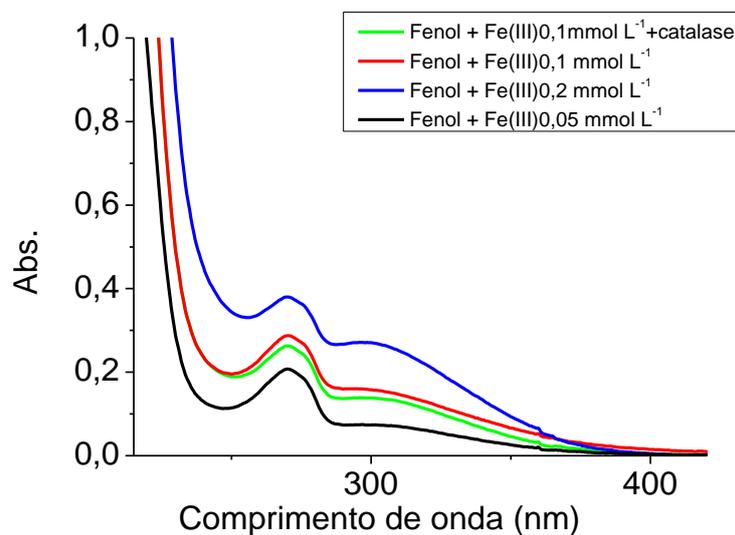
Para verificar se havia interferência da catalase ou ferro na determinação da concentração de fenol, realizou-se uma comparação entre as diferentes soluções: fenol, fenol com catecol, fenol com Fe(III) 0,1 mmol L⁻¹ com catalase. É possível verificar que a concentração de fenóis nas soluções não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) (Tabela 7).

Tabela 6. Concentração de fenol em diferentes soluções com catalase e Fe^{3+} .

Soluções	Concentração fenol (mg L^{-1})
Fenol	$12,75^a \pm 0,01$
Fenol + Catalase	$12,77^a \pm 0,02$
Fenol + Catalase + Fe^{3+} $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$	$13,04^a \pm 0,02$

Letras iguais indicam que não há diferença significativa (teste t; pareado, $n = 3$, $t_{\text{tab}} = 2,78$, $p = 0,05$).

Para verificar se a presença do Fe(III) deslocaria o comprimento de onda na absorção máxima de fenol caso ocorresse a formação de um complexo, obteve-se o espectro de absorção no UV-Vis das soluções contendo Fe(III) em diferentes concentrações e na presença da enzima catalase (Figura 17). O comprimento de onda permaneceu em 270 nm para todas as soluções de fenol, confirmando que não houve formação de um complexo entre Fe(III) e fenol o que permitiu a utilização deste comprimento de onda nas análises por CLAE.

**Figura 17.** Espectros de absorção de soluções contendo fenol e diferentes concentrações de ferro e catalase.

A concentração inicial de fenol para avaliar sua degradação foi de 20 mg L^{-1} utilizando $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 pelo processo Fenton e foto-Fenton. A concentração de fenol foi reduzida em 98%, ficando abaixo do limite de quantificação após 5 min devido à rápida oxidação do composto nestas condições (Figura 18). A remoção de COT pelo processo Fenton foi de 36%, restando $1,13 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 após 90 min de tratamento. No processo foto-Fenton a degradação foi mais rápida, com remoção completa de COT em 45 min de reação restando $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 após os 60 min de degradação. Em ambos os processos o fenol foi oxidado. No entanto, na presença de irradiação os intermediários de reação formados também oxidaram, o que não ocorreu pelo processo Fenton.

A concentração de H_2O_2 utilizada em ambos os processos foi suficiente para a degradação de fenol, pois mesmo após total oxidação havia H_2O_2 residual. No processo foto-Fenton, o consumo de H_2O_2 foi superior devido à sua reação constante com Fe^{2+} que é regenerado pela irradiação.

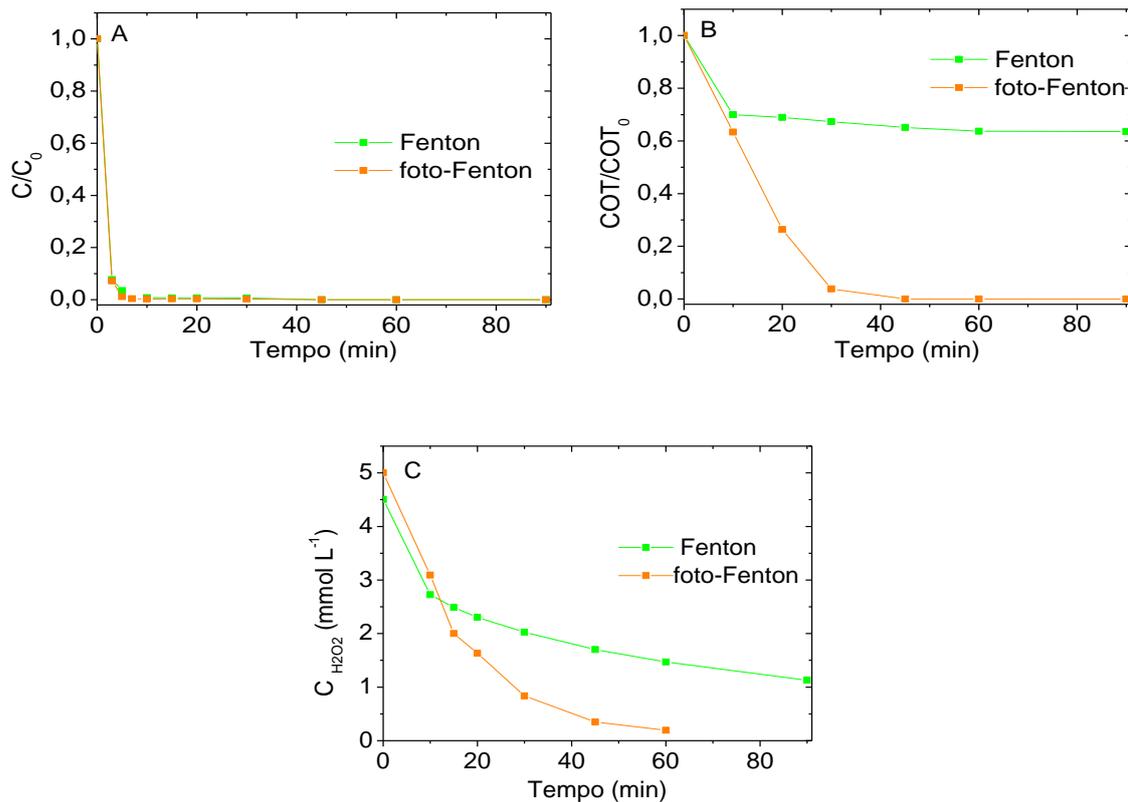


Figura 18. Influência da irradiação na (A) oxidação, (B) remoção de COT e (C) consumo de H_2O_2 na degradação de Fenol por processo Fenton e foto-Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$.

A concentração elevada dos reagentes Fe^{2+} e H_2O_2 fez com que a degradação de fenol fosse rápida, não sendo possível a detecção e quantificação dos intermediários formados nem acompanhar a cinética de degradação de fenol. Desta forma, realizou-se um experimento com concentrações inferiores dos reagentes, $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} e mantendo a concentração de fenol em 20 mg L^{-1} .

Nestas condições, a degradação de fenol pelo processo Fenton foi superior a 98% após 20 min, tempo 15 min maior quando comparado com a degradação obtida com o dobro da concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} . Desta forma, foi possível

acompanhar a cinética de degradação e a formação de intermediários como catecol e hidroquinona (Figura 19).

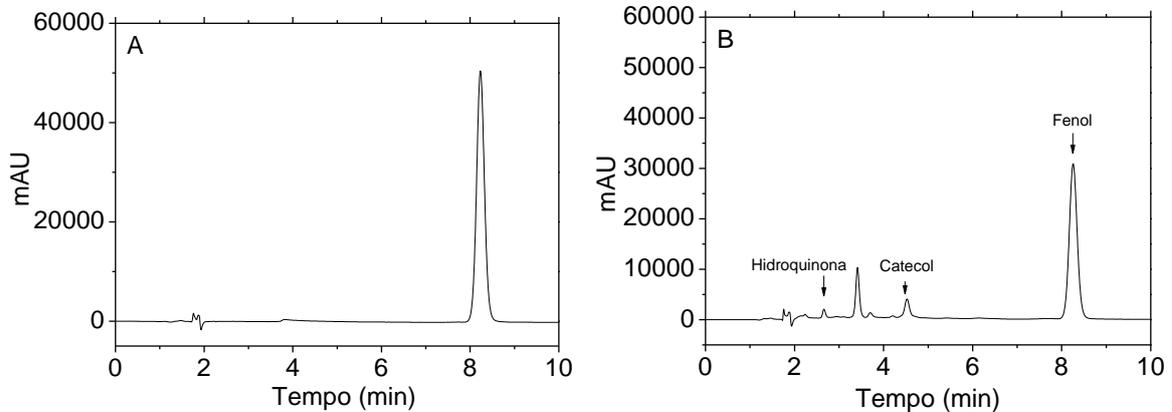


Figura 19. Cromatograma de degradação de fenol por processo Fenton de alíquotas de (A) 0 min e (B) 3 min em fase móvel água acidificada com ácido acético (1% v/v) e metanol (75:25). Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$.

Como o objetivo deste trabalho é avaliar a contribuição de dihidroxibenzenos na redução de Fe(III) e na eficiência de degradação de fenóis, realizou-se uma degradação pelo processo Fenton utilizando Fe(III) no lugar de Fe(II), em concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 em 20 mg L^{-1} de uma solução de fenol. A oxidação de fenol na presença de Fe^{2+} foi superior em relação ao Fe^{3+} , pois o Fe^{2+} reage diretamente com o H_2O_2 , enquanto que o Fe^{3+} precisa ser reduzido a Fe^{2+} primeiramente. Após 90 min de degradação, o fenol foi removido em cerca de 30% e a remoção de COT foi de 22% restando $0,77 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 após 90 min de tratamento (Figura 20).

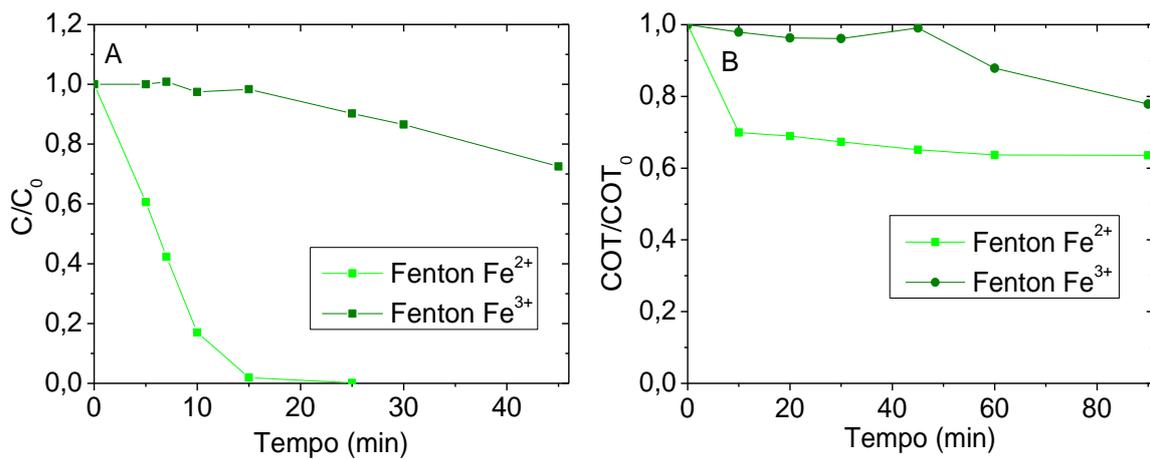


Figura 20. Influência da fonte de ferro na (A) oxidação e (B) remoção de COT durante a degradação de fenol por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,5$.

A diminuição da concentração de ferro e H_2O_2 fez com que a degradação de fenol fosse mais lenta em relação aos experimentos iniciais com o dobro da concentração o que permitiu acompanhar a cinética da degradação. No entanto, não foi detectado intermediários durante o experimento utilizando Fe^{3+} , não sendo possível avaliar a contribuição dos DHB na degradação. Portanto, decidiu-se dobrar a concentração de fenol (40 mg L^{-1}).

Foram realizados nove experimentos-controle da degradação de fenol 40 mg L^{-1} : 1) na presença apenas de irradiação (fotólise), 2) apenas de H_2O_2 , 3) apenas de Fe^{2+} , 4) apenas de Fe^{3+} , 5) irradiação com Fe^{2+} , 6) irradiação com Fe^{3+} , 7) irradiação com H_2O_2 , 8) catecol com Fe^{3+} e 9) catecol com Fe^{2+} . O experimento com irradiação e Fe^{2+} resultou em 10% de oxidação de fenol em 90 min e o experimento na presença de catecol e Fe^{3+} em 8%. Nenhum experimento resultou em mineralização de fenol. Inicialmente, foram discutidos os resultados sem adição de catecol e hidroquinona e posteriormente, os resultados com adição dos dihidroxibenzenos foram comparados.

A degradação de fenol (40 mg L^{-1}) no escuro na presença de Fe^{2+} ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$) iniciou-se com baixa taxa resultando em uma

oxidação de $0,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ nos primeiros 10 min. No entanto, a partir de 15 min ocorreu um aumento na taxa de degradação (calculada pela tangente da porção linear inicial da curva de concentração em função do tempo de reação) de cerca de 3 vezes atingindo $2,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Um comportamento similar foi observado na presença de irradiação com Fe^{2+} , porém com uma taxa inicial de degradação superior à ausência de irradiação devido à constante regeneração de Fe^{2+} , atingindo $1,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ após 7 min e $3,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ após 15 min. Em ambos os casos mais de 98% do fenol foi degradado após 30 min tanto no escuro quanto na presença de irradiação (Figura 21A).

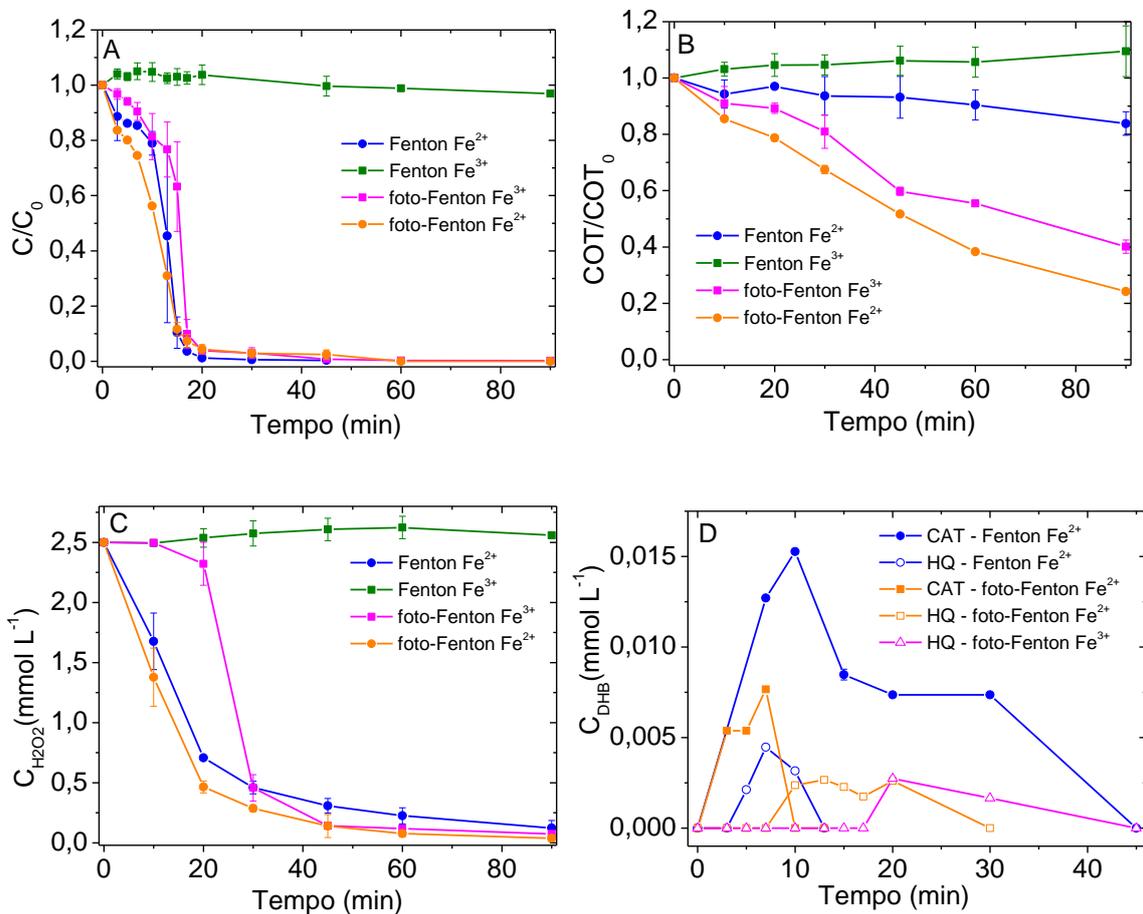


Figura 21. Influência da irradiação na (A) oxidação (B) mineralização do fenol (C) consumo de H_2O_2 e (D) Formação dos dihidroxibenzenos por processo Fenton e foto-Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

A degradação de fenol na presença de Fe^{3+} e H_2O_2 sob irradiação iniciou-se também com uma baixa taxa até 13 min, atingindo $0,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, enquanto que após 20 min a taxa aumentou para $3,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Portanto, podemos diferenciar três fases durante a degradação de fenol: fase inicial, quando a degradação ainda é lenta, a fase rápida, quando o fenol é rapidamente oxidado e a fase de terminação no final da degradação. Este mesmo comportamento na degradação de fenol foi observado anteriormente (Du et al., 2006). No entanto, no escuro não ocorreu degradação de fenol na presença de Fe^{3+} devido à lenta decomposição de H_2O_2 pelo Fe^{3+} em relação ao Fe^{2+} (Figura 21A). Um comportamento similar foi observado durante o mesmo tempo de experimento iniciando com 2 mmol L^{-1} (192 mg L^{-1}) de fenol (CHEN; PIGNATELLO, 1997).

Com relação à remoção de COT, um comportamento diferente foi observado na ausência e presença de irradiação com Fe^{2+} . Na ausência, 16% de remoção foi atingido após 90 min devido à total conversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} que decompõe lentamente o H_2O_2 para formar $\cdot\text{OH}$. Por outro lado, a remoção de COT na presença de irradiação atingiu 76% e 60% após 90 min utilizando Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente (Figura 21B). A presença da irradiação durante todo o experimento fez com que o Fe^{3+} fosse constantemente reduzido dando continuidade à reação de Fenton e assim, à mineralização dos compostos orgânicos.

O consumo de H_2O_2 apresentou comportamento similar quando comparado com a oxidação de fenol (Figura 21C). No entanto, o consumo relativo de H_2O_2 (mol de H_2O_2 consumido por mol de fenol oxidado) quando o Fe^{2+} foi utilizado na presença de irradiação é levemente maior (5 vezes) em relação ao escuro (4,3 vezes) após 20 min. Isto indica que na presença de irradiação parte do H_2O_2 foi termicamente decomposta sem a geração do radical hidroxila.

Catecol (CAT) e hidroquinona (HQ) foram monitorados durante a degradação de fenol para investigar se a geração destes produtos em solução poderia estar relacionada com a mudança na taxa de degradação de fenol (Figura

20A). Quando o Fe^{2+} foi utilizado no escuro, a HQ foi primeiramente detectada após 5 min atingindo um máximo de concentração ($4,5 \text{ mmol L}^{-1}$) após 7 min, enquanto que o CAT atingiu $0,015 \text{ mmol L}^{-1}$ depois de 10 min (Figura 21D). A concentração de CAT corresponde a aproximadamente 4% da conversão de fenol. Na presença de irradiação e Fe^{2+} , CAT foi detectado após 3 min atingindo um máximo de concentração em 7 min ($0,0077 \text{ mmol L}^{-1}$) e depois de 10 min a HQ foi detectada atingindo $0,0027 \text{ mmol L}^{-1}$ após 13 min. É importante mencionar que CAT e HQ podem ser formados e degradados continuamente.

Na presença de irradiação com adição inicial de Fe^{3+} , apenas HQ foi detectada como intermediário atingindo $0,0027 \text{ mmol L}^{-1}$ após 20 min e assim, aumentando a taxa de degradação de fenol até 30 min quando a hidroquinona começou a ser degradada. Pode ser observado que após o máximo de concentração de CAT e HQ ser atingido, a taxa de degradação de fenol aumentou, sugerindo que os dihidroxibenzenos influenciam fortemente a degradação de fenol, provavelmente pela regeneração de Fe^{2+} (Figura 21A). Na presença inicial de Fe^{3+} o processo foi mais lento, pois inicialmente o Fe^{3+} precisa ser reduzido pela irradiação para a decomposição do H_2O_2 , e assim, a formação da HQ ocorreu somente em 20 min.

Considerando que a detecção de CAT e HQ durante a degradação de fenol indicam suas influências no aumento da taxa de degradação de fenol, o efeito da adição destes dihidroxibenzenos na solução inicial de fenol foi avaliado em concentrações que variaram entre $0,05$ e $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Após a adição de CAT e HQ na solução de fenol, outros picos foram detectados nas análises cromatográficas imediatamente após a adição dos DHB, com tempo de retenção de 3,4 min e de 3,7 min, respectivamente (Figura 22A e B indicado por uma seta), sendo que sua área aumentava com o aumento da concentração de Fe^{3+} adicionada. Ademais, a área referente ao pico do catecol ($t_r = 4,5 \text{ min}$) ou hidroquinona ($t_r = 2,6 \text{ min}$) não correspondia à concentração adicionada inicialmente à solução.

Espectros de absorção no UV-Vis de soluções de catecol e hidroquinona com diferentes concentrações de Fe^{3+} (0,025 – 0,100 mmol L⁻¹) mostraram um aumento da absorbância em 380 nm e 246 nm, respectivamente, e uma diminuição da absorbância em 276 nm e 289 nm, (Figura 22C e D), indicando menores concentrações de catecol e hidroquinona do que foi adicionado inicialmente. De acordo com o site do NIST (National Institute of Standards and Technology) os espectros de absorção de 1,2-benzoquinona e 1,4-benzoquinona apresentam bandas de absorção máxima com comprimentos de ondas de 386 e 246 nm, respectivamente, sugerindo a oxidação dos DHB às correspondentes quinonas no escuro e na ausência de H_2O_2 , pois o espectro de absorção de 1,2-benzoquinona e 1,4-benzoquinona apresenta banda com máximo de absorção nos comprimentos de onda de 385 nm e 248 nm, respectivamente (Figura 22C e D). Por outro lado, as bandas características de catecol (276 nm) e hidroquinona (289 nm) diminuíram (Figura 22C e D) indicando menores concentrações de catecol e hidroquinona, o que está de acordo com as menores áreas nos cromatogramas.

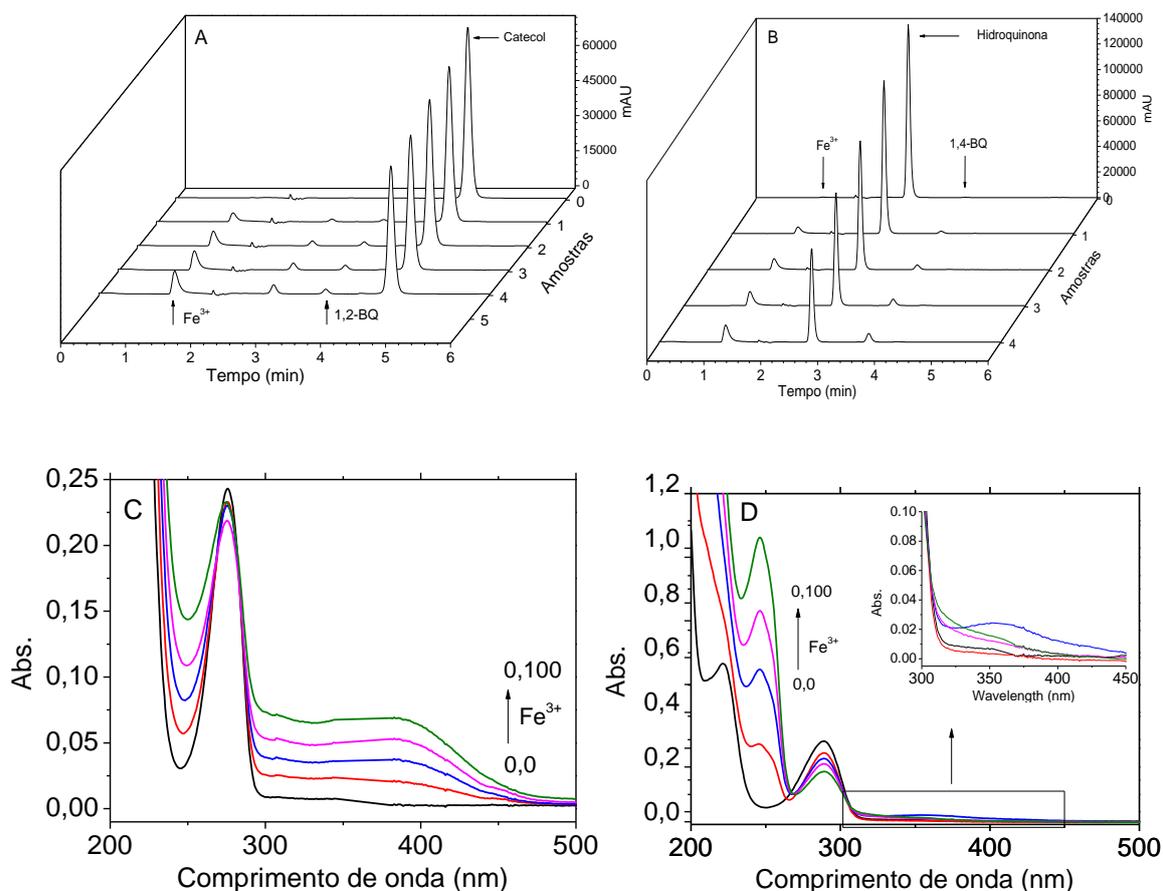


Figura 22. Cromatogramas de catecol 0,1 mmol L⁻¹ (CAT) (A), hidroquinona 0,1 mmol L⁻¹ (HQ) (B), espectro de absorção de CAT (C) e HQ (D) com aumento das concentrações de Fe³⁺: 0; 0,025; 0,050; 0,075 e 0,100 mmol L⁻¹, pH 2,5, 1,2-BQ = 1,2-benzoquinona e 1,4-BQ = 1,4-benzoquinona. Inserção: Aproximação do espectro de 300 até 450 nm.

Estes resultados indicam que os DHB foram oxidados às respectivas quinonas com a adição de Fe³⁺. Portanto, possivelmente ocorreu a formação do complexo entre o dihidroxibenzeno e Fe(III). Assim, medidas por voltametria cíclica foram realizadas para verificar a formação de um complexo (Figura 23).

O comportamento voltamétrico do catecol e hidroquinona mostrou um par de picos quase reversíveis correspondentes à transferência de dois elétrons oxidando os grupos fenólicos à semiquinona e quinona (SHAROKHIAN e

HAMZEHLOEI, 2003). A adição de Fe^{3+} provocou um aumento nas correntes anódicas e catódicas da hidroquinona, indicando um efeito catalítico na oxidação (Figura 23). Na varredura anódica observou-se que o par de picos na presença do Fe^{3+} sofreu um deslocamento para valores maiores de potencial no caso do catecol, e para valores menores no caso da hidroquinona, referindo-se à formação de complexo entre catecol ou hidroquinona com o Fe^{3+} (ZANTA et al., 2010). A quinona pode ser formada pela oxidação dos grupos fenólicos de catecol ou hidroquinona por dois mecanismos: na superfície do eletrodo pela transferência de dois elétrons ou ainda por íons Fe^{3+} , onde são reduzidos a Fe^{2+} .

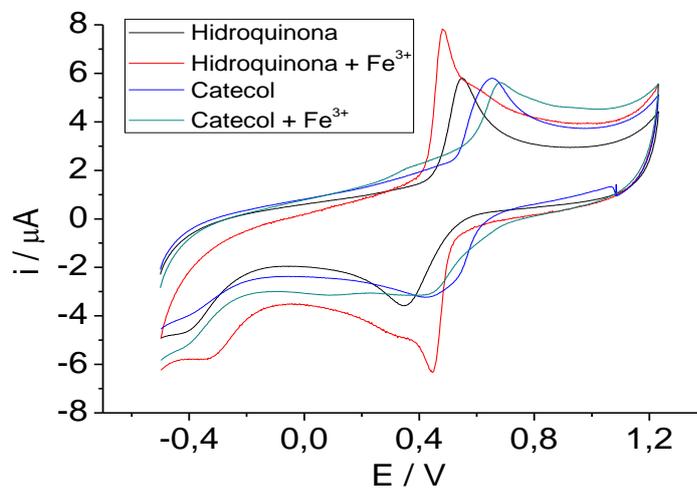


Figura 23. Voltamogramas cíclicos de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol e hidroquinona em $\text{KCl } 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . Taxa de varredura: 50 mV s^{-1} .

A degradação de fenol com a adição inicial de catecol e hidroquinona na presença de Fe^{3+} seguiu cinética de primeira ordem e as constantes de taxa calculadas indicaram que a adição de $0,05$; $0,10$ e $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ aumentou a taxa de oxidação de fenol independentemente da concentração de DHB adicionada no início da degradação (Tabela 7).

Tabela 7. Constantes de taxa de degradação de fenol (40 mg L^{-1}) no escuro na presença de catecol (CAT) e hidroquinona (HQ). $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 2,5.

DHB	Concentração (mmol L^{-1})	Constante de taxa (min^{-1})	Coefficiente de determinação (r^2)
	0,05	$0,18 \pm 0,10$	0,991
CAT	0,10	$0,32 \pm 0,04$	0,999
	0,15	$0,31 \pm 0,02$	0,991
	0,05	$0,31 \pm 0,05$	0,991
HQ	0,10	$0,34 \pm 0,01$	0,998
	0,15	$0,34 \pm 0,02$	0,999

A adição de CAT e HQ resultou em uma oxidação acima de 95% após 13 min e 20 min, respectivamente (Figura 24A). Com adição dos DHB no início do experimento, a fase inicial que é mais lenta na ausência dos DHB não ocorre e já se inicia a fase rápida. Durante esta fase lenta, o H_2O_2 reage com o Fe^{2+} , que é reduzido a Fe^{2+} e ocorre a formação de $\cdot\text{OH}$ que irá oxidar o fenol e formar os intermediários hidroxilados. A partir da geração destes produtos de degradação hidroxilados, como o catecol e hidroquinona, o Fe^{3+} é rapidamente reduzido e volta a ocorrer a reação de Fenton com a degradação de fenol e formação de outros intermediários (DU et al., 2006).

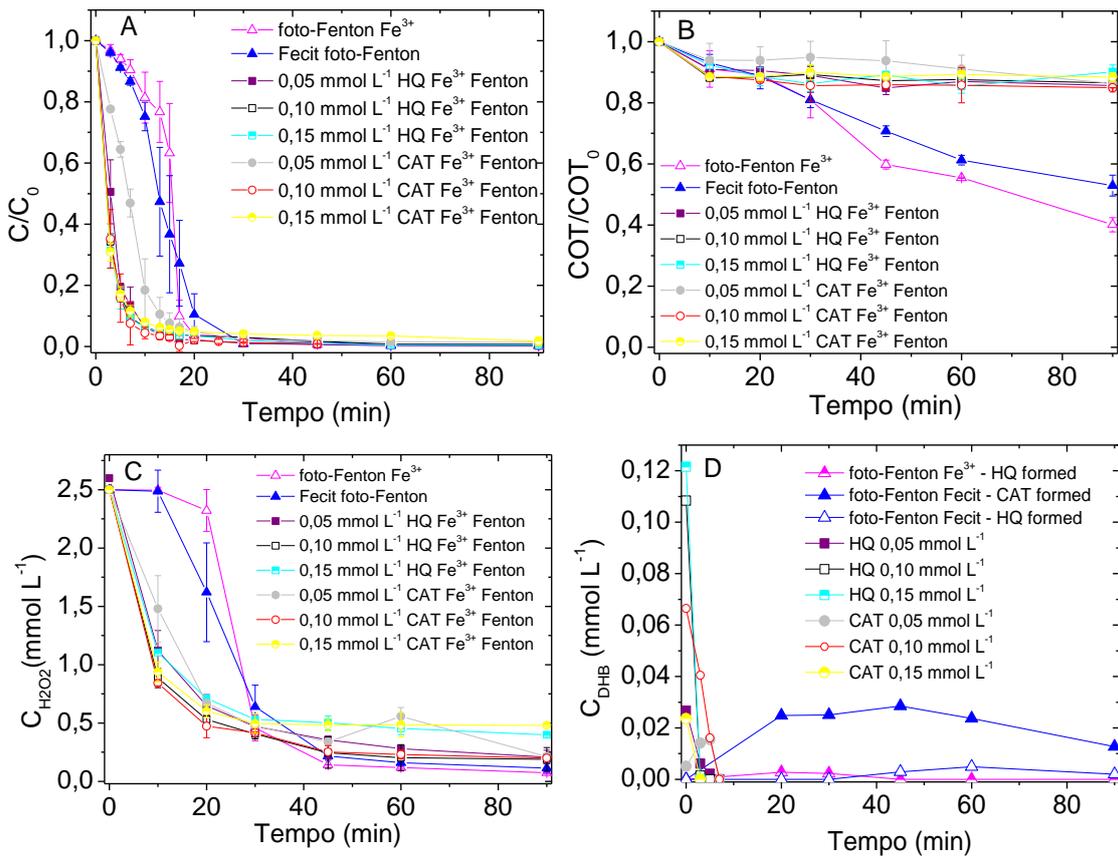


Figura 24. Influência de catecol (CAT) e hidroquinona (HQ) na (A) oxidação, (B) mineralização de fenol, (C) consumo de H_2O_2 e (D) concentração de DHB. Condições iniciais: $C_{fenol} = 40 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{Fe^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{Ácido Cítrico}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{H_2O_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; pH 2,5. (barras de erros referem-se a desvios de experimentos em triplicata).

O complexo ferrocitrato foi utilizado como fonte de ferro para comparar a eficiência na redução de Fe^{3+} quando este está livre em solução ou complexado e para verificar se a presença do ferro complexado afeta a formação dos DHB. A degradação de fenol na presença de ferrocitrato e irradiação iniciou com baixa taxa de degradação nos primeiros 7 min atingindo $0,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, porém após 20 min atingiu $2,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, maior taxa de degradação em relação ao Fe^{3+} livre, no entanto, menor em relação a adição dos DHB (Figura 24A).

Na presença de citrato, CAT foi detectado apenas após 20 min, atingindo $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ indicando que a formação de CAT iniciou-se depois da degradação parcial de citrato, como pode ser observado pela concentração do COT (Figura 24D).

Com relação à remoção de COT, resultados similares foram observados na presença tanto de CAT quanto de HQ (Figura 24B). Cerca de 10 e 15% de remoção do COT foram observados para CAT e HQ depois de 10 min, não ocorrendo mais mineralização provavelmente devido à total conversão desses compostos a outros que não reduzem o Fe(III) (Figura 24D).

O consumo de H_2O_2 apresentou comportamento similar à oxidação de fenol (Figura 24C). A degradação de compostos orgânicos na presença de citrato e irradiação em $\text{pH } 2,5 \pm 0,2$ pode ser atribuído à formação de complexos como Fe(III)-citrato e Fe(III)H-citrato, que representam 80% e 5% do total de espécies de ferro, respectivamente (calculado pelo programa Visual Minteq 3.1). Na presença de citrato, o Fe(III) é reduzido na presença de irradiação pela transferência de carga do ligante para o metal com alta atividade fotocatalítica para produzir $\cdot\text{OH}$ na presença de irradiação em relação a ausência de citrato (GUO et al., 2011).

A concentração de Fe^{2+} foi determinada durante a degradação de fenol para comparar a redução de Fe^{3+} sob irradiação, com ferro livre e complexado, e no escuro na presença de DHB. Os experimentos foram realizados na ausência de H_2O_2 para não ocorrer a oxidação de Fe^{2+} (Figura 25). O Fe^{3+} presente inicialmente foi completamente e imediatamente reduzido depois da adição dos DHB formando Fe^{2+} como previamente observado (DU et al., 2006; JIANG et al., 2013). Sob irradiação o Fe^{3+} livre ou complexado também foi reduzido, no entanto, em uma taxa inferior em relação à presença dos DHB. A irradiação do ferrocitrato resultou em uma maior taxa de geração de Fe^{2+} quando comparada ao ferro livre. Estes resultados evidenciam uma maior habilidade de CAT e HQ em converter Fe^{3+} em Fe^{2+} no escuro quando comparado à presença de irradiação.

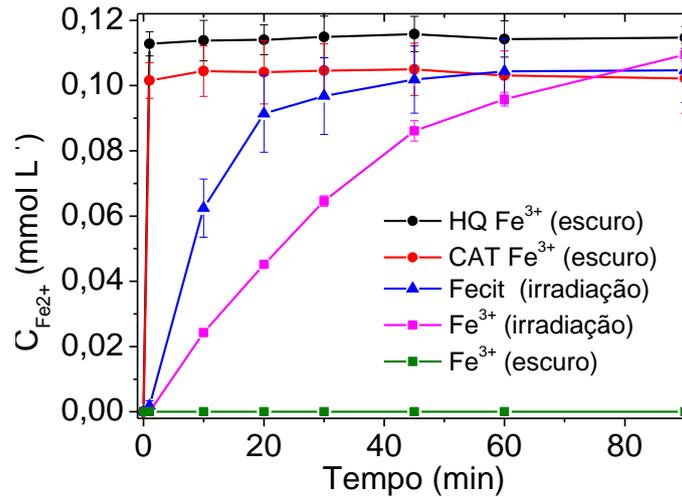


Figura 25. Concentração de Fe^{2+} formado durante degradação de fenol na presença e ausência de catecol, hidroquinona, irradiação e ferrocitrato. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{CAT}} = C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{ácido cítrico}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

Uma comparação entre as espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} foi feita na presença de catecol durante a degradação de fenol com adição inicial de H_2O_2 para verificar se o mesmo efeito catalítico observado na presença de Fe^{3+} também ocorreria na presença de Fe^{2+} .

A degradação de fenol no escuro na presença de Fe^{2+} iniciou-se com menor taxa de degradação em relação ao mesmo experimento na presença de catecol, assim como ocorreu na presença de Fe^{3+} e catecol. No entanto, após 15 min ocorreu um aumento na taxa de degradação e mais de 95% da concentração inicial de fenol foi oxidada após 20 min na ausência de catecol (Figura 26A).

A taxa de degradação inicial de fenol foi maior ($4,10 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) na presença de CAT e Fe^{3+} em relação a CAT e Fe^{2+} ($2,61 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) até 13 min resultando em uma oxidação de fenol acima de 95% e 86%, respectivamente (Figura 26A).

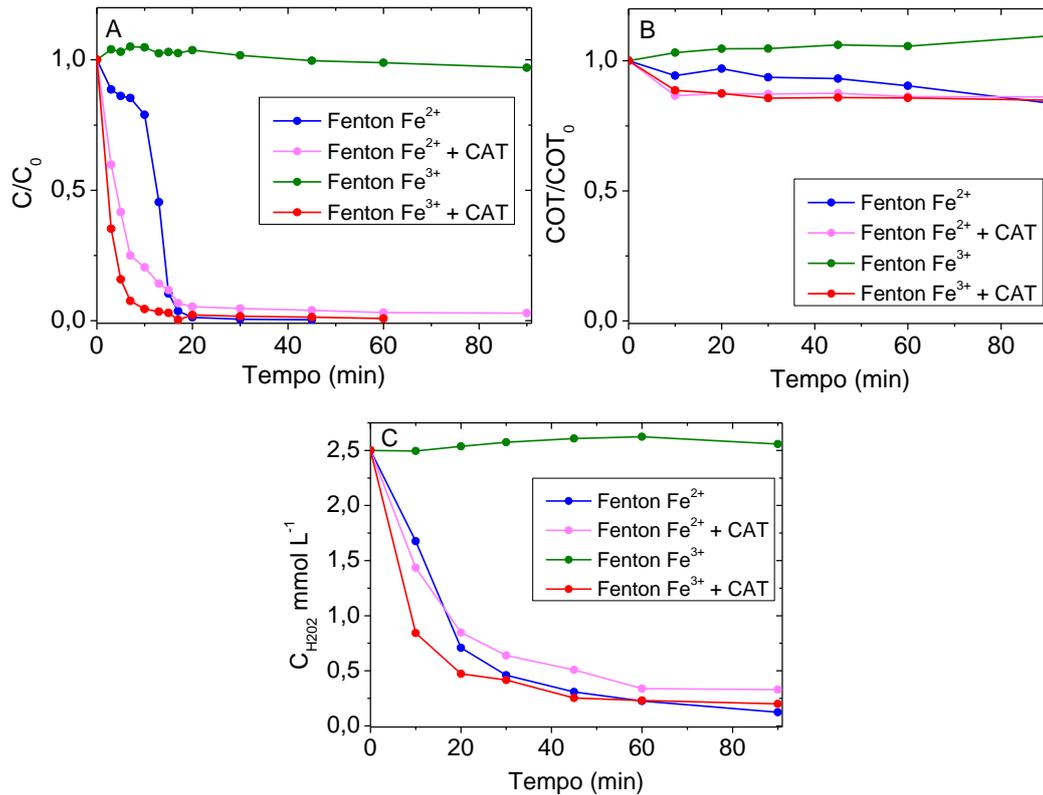


Figura 26. Efeito da fonte de ferro na (A) oxidação de fenol e na (B) remoção de COT na presença de catecol por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{CAT}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

Cerca de 11% de remoção do COT (Figura 26B) foram observados na presença de Fe³⁺ e Fe²⁺ com CAT nos primeiros 10 min, sendo que a adição de CAT agregou COT inicialmente. No entanto, após este período não ocorreu mais mineralização provavelmente devido à total conversão de CAT. Na presença de Fe²⁺ e ausência de CAT, a remoção de COT foi cerca de 16% após 90 min. Portanto, a adição de CAT não contribuiu para uma maior remoção de COT em relação à sua ausência inicial.

O consumo de peróxido de hidrogênio seguiu, aproximadamente, o mesmo comportamento da oxidação de fenol, sendo que na presença de CAT com Fe³⁺ e Fe²⁺ o consumo foi superior (66 e 43%, respectivamente) à ausência de CAT na presença de Fe²⁺ (33%) nos primeiros 10 min (Figura 26C). O catecol reduz o Fe³⁺ inicialmente adicionado ou que foi formado a partir da oxidação de Fe²⁺, decompondo o H₂O₂. Após este período, devido à conversão do CAT, o Fe³⁺ não

foi mais reduzido e o consumo de H_2O_2 diminuiu. Na ausência de CAT o Fe^{3+} não foi reduzido e assim, o H_2O_2 não foi decomposto.

Uma comparação entre a ausência e a presença de irradiação com a adição inicial de catecol e hidroquinona foi realizada para verificar se ocorreria um efeito sinérgico pelo efeito da presença de ambos na degradação de fenol.

As degradações de fenol na presença de Fe^{3+} e do DHB, na presença ou ausência de irradiação apresentaram comportamento similar (Figura 27A). Iniciaram com alta taxa de degradação e mais de 95% de fenol foi oxidado em 17 min. A alta taxa de degradação de fenol na presença dos DHB ocorre devido à formação do complexo entre os DHB e Fe(III) que reduz o Fe(III) a Fe(II) decompondo o H_2O_2 , o que não permite verificar o efeito adicional da irradiação na taxa de degradação. No entanto, como já apresentado, comparando-se a presença de DHB e da irradiação na degradação de fenol, separadamente, a presença dos DHB no escuro levou a uma maior taxa de degradação de fenol em relação à irradiação. O Fe(III) é reduzido a Fe(II) de forma eficiente e assim, o fenol é oxidado acima dos 95% até a degradação dos DHB, não sendo necessária a presença de irradiação para a redução de ferro.

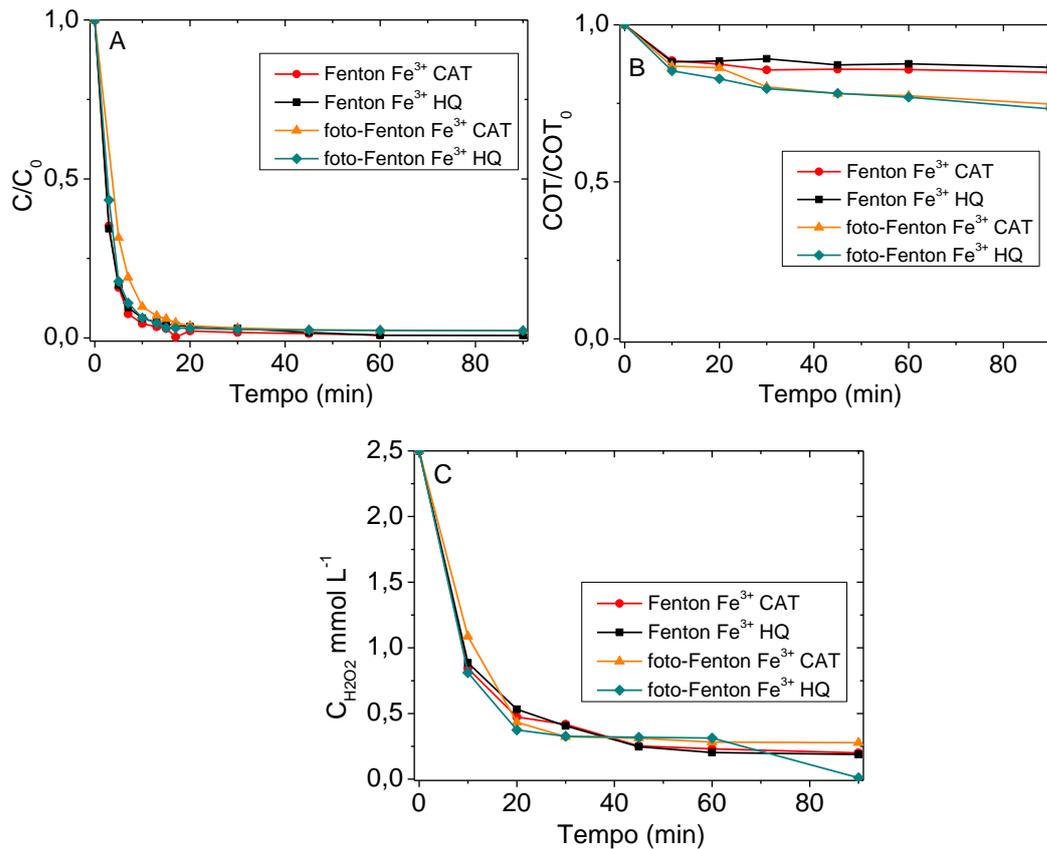


Figura 27. Efeito da irradiação na (A) oxidação de fenol, na (B) remoção de COT e no (C) consumo de H₂O₂ na presença de catecol e hidroquinona. Condições iniciais: $C_{\text{fenol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{CAT}} = C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. pH=2,5.

Com relação à remoção de COT, foi possível observar um comportamento diferente com e sem irradiação (Figura 27B). Na ausência de irradiação, a remoção de COT foi cerca de 13% com HQ ou CAT até 10 min, não ocorrendo mais mineralização após o período provavelmente devido à total conversão dos DHB. No entanto, na presença de irradiação a remoção de COT foi maior durante todo o experimento devido à contínua redução de Fe³⁺ com decomposição do H₂O₂ e formação do $\cdot\text{OH}$. Assim sendo, após 90 min cerca de 25% de COT foi removido na presença de CAT e HQ. A remoção de COT não foi maior de 90%, como na oxidação de fenol devido à formação dos intermediários, que contribuem na carga orgânica total.

O consumo de H_2O_2 apresentou comportamento similar quando comparado com a oxidação de fenol (Figura 27C). Tanto na presença quanto ausência de irradiação, acima de 78% de H_2O_2 foram consumidos após 10 min na presença de CAT ou HQ, uma vez que os DHB reduzem o Fe^{3+} mais rapidamente que a irradiação, e então o Fe^{2+} decompõe o H_2O_2 .

4.4 Efeito da adição de dihidroxibenzenos na degradação de paracetamol

O paracetamol foi escolhido para estudo para verificar o efeito da formação de produtos dihidroxilados na taxa de degradação, uma vez que intermediários hidroxilados são formados na reação (TROVÓ et al., 2012; MOCTEZUMA et al., 2012). Inicialmente, foram discutidos os resultados sem adição de catecol e hidroquinona verificando a formação dos intermediários de reação e posteriormente, os resultados com adição dos dihidroxibenzenos foram comparados.

Os experimentos controle da degradação de paracetamol foram realizados: 1) na presença apenas de irradiação, 2) na presença de irradiação e Fe^{3+} , 3) na presença apenas de Fe^{3+} , 4) na presença de catecol e Fe^{2+} e 5) na presença de catecol e Fe^{3+} . O experimento na presença de catecol e Fe^{3+} resultou em uma oxidação de 2% de PCT após 90 min e o experimento na presença de irradiação e Fe^{3+} resultou em 7% de oxidação de paracetamol não ocorrendo mineralização.

O ferrocitrato foi usado como fonte de ferro na presença de irradiação para comparar com o efeito da HQ e de CAT na redução de Fe(III) no escuro.

Na ausência de DHB, uma fase lenta de degradação de PCT sob irradiação é observada até 20 min tanto com adição inicial de Fe^{3+} livre quanto com ferrocitrato resultando em uma taxa de 0,042 e 0,064 $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectivamente, sendo ambas maior do que a taxa de degradação no escuro com adição de Fe^{3+} inicialmente (0,013 $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) (Figura 28A). No entanto, a taxa de degradação no escuro com Fe^{3+} começou a aumentar, atingindo 0,019

$\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ após 60 min de reação, cerca de 1,5 vezes maior, degradando mais de 99% de PCT, assim como na presença de irradiação.

Na presença de Fe^{2+} , a degradação de paracetamol iniciou com uma alta taxa nos primeiros 3 min atingindo $17,4 \text{ mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$, sendo superior em relação à presença inicial de Fe^{3+} , pois a reação de Fe^{2+} com o H_2O_2 é mais rápida. Em 20 min ocorreu um aumento na taxa de degradação atingindo mais de 99% de degradação de paracetamol após 90 min (Figura 28A).

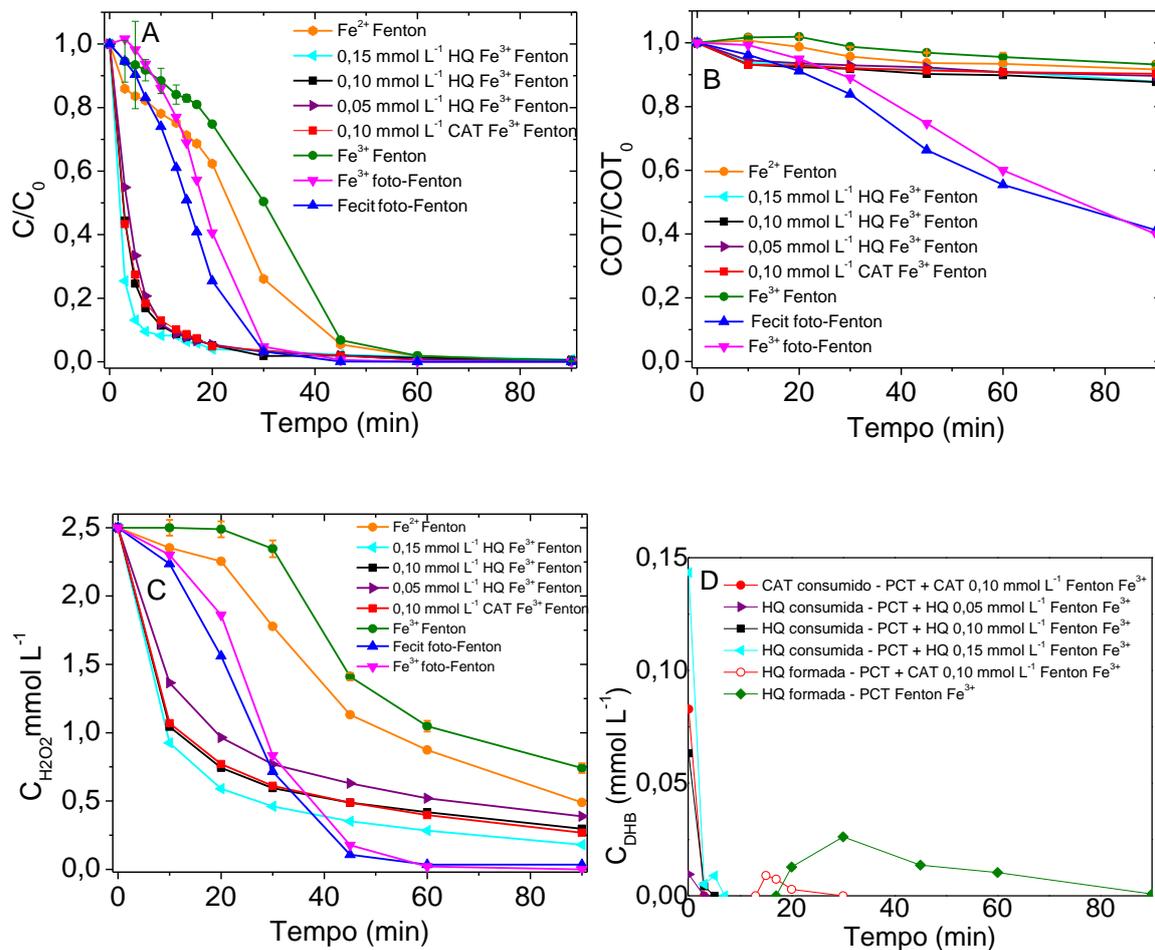


Figura 28. Influência da adição de dihidroxibenzenos na (A) oxidação (B) mineralização do paracetamol (C) consumo de H_2O_2 e (D) oxidação dos dihidroxibenzenos por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

O aumento da taxa de degradação de PCT no escuro com Fe^{3+} depois de 20 min ocorreu provavelmente pela formação de HQ (Figura 28D), que é capaz de reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} que decompõe H_2O_2 formando $\cdot\text{OH}$. Devi e colaboradores (DEVI et al., 2011) também relataram que a formação de intermediários como os álcoois aromáticos aumentaram a taxa de degradação do corante amarantho, porém os intermediários álcoois alifáticos não produziram o mesmo efeito. A geração de intermediários DHB, como a HQ, foi previamente observada durante a oxidação de PCT e fenol pelo processo Fenton e influenciaram a taxa de degradação (MOCTEZUMA et al. 2012; VILLOTA et al., 2016).

Para confirmar qual intermediário foi formado, hidroquinona ou catecol, experimentos de LC-MS foram realizados. Como ambos os DHB possuem a mesma massa molar, foram feitas otimizações das condições de fragmentação e ionização por infusão direta de uma amostra com o padrão de cada DHB. Após a obtenção de todos os potenciais para a hidroquinona e catecol, partiu-se para as análises de SRM (selected reaction monitoring), pois são análises mais sensíveis que permitem a detecção (via transição mais intensa de cada composto) e confirmação (através da segunda transição), mesmo que em baixas concentrações. As transições obtidas para a hidroquinona foram 109>45 e 109>79 e para o catecol de 109>91 e 109>81 referente ao íon precursor>íon fragmento. A Figura 29 apresenta os cromatogramas de íons totais e de íons extraídos para hidroquinona e catecol da amostra de 30 min por apresentar maior concentração de HQ formada como produto de degradação. É possível verificar que apenas a HQ foi detectada como intermediário de reação na amostra (Figura 29B) pela presença das transições que são ausentes no cromatograma de catecol (Figura 29C).

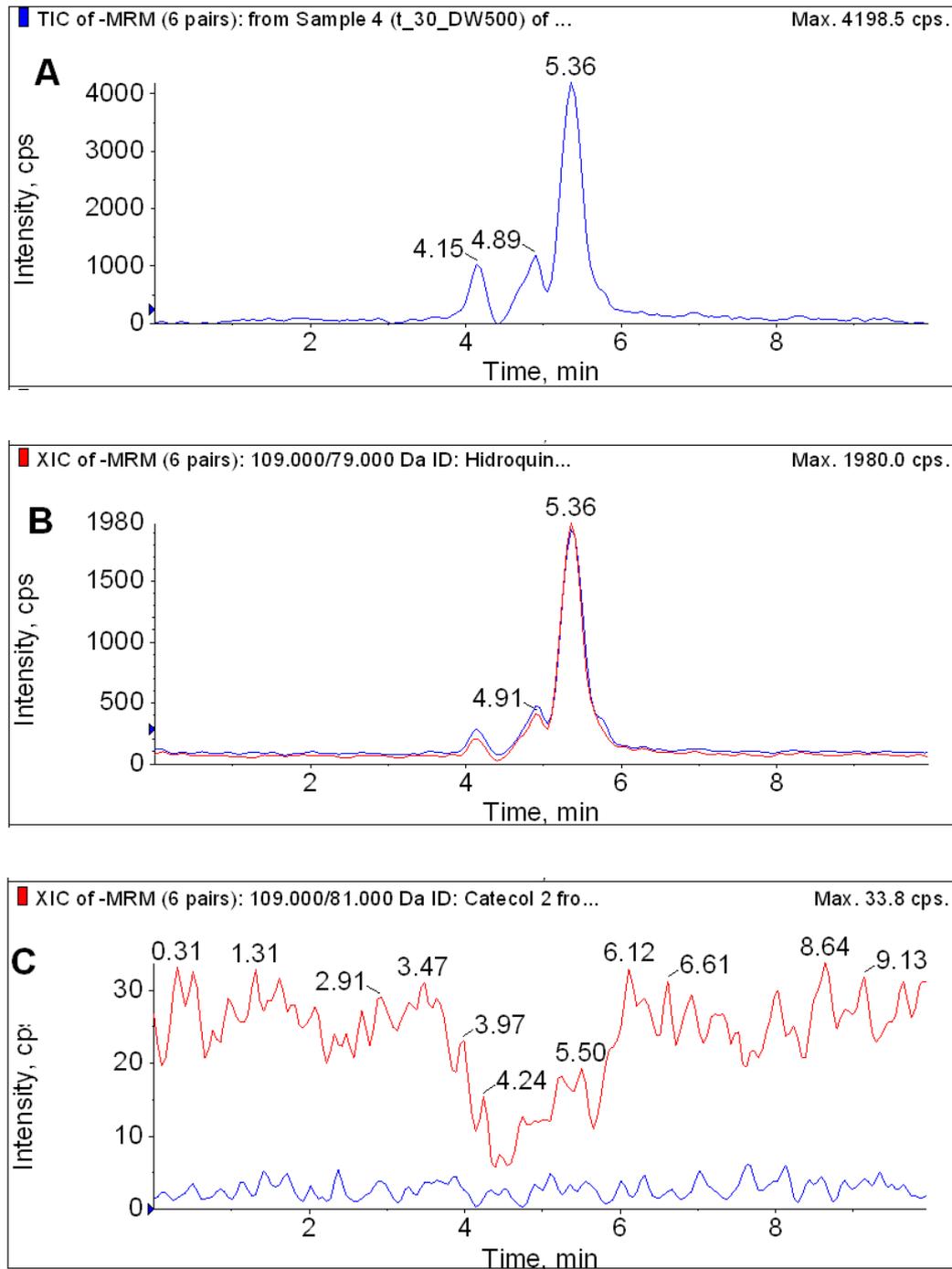


Figura 29. (A) Cromatograma de íons totais da alíquota de 30 min de degradação de paracetamol por processo Fenton, (B) Cromatograma de íon extraído das transições da hidroquinona (azul: 109>45 e vermelho: 109>79, íon precursor>íon fragmento) e (C) Cromatograma de íon extraído (XIC) das transições de catecol (azul: 109>91 e vermelho: 109>81, íon precursor>íon fragmento).

Para verificar a eficiência dos dihidroxibenzenos na degradação de paracetamol a partir da redução de Fe^{3+} , o catecol foi adicionado à solução na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, pois foi a que apresentou maior constante de taxa no experimento de degradação de fenol. Em outro experimento, a hidroquinona também foi adicionada para avaliar o efeito de sua concentração na degradação de PCT, nas concentrações de $0,05$ a $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 28).

Na degradação de PCT no escuro com adição inicial de CAT e HQ, a taxa de degradação aumentou significativamente seguindo cinética de primeira ordem, independentemente da concentração de DHB adicionada (Tabela 8). Como resultado, mais de 96% de PCT foram oxidados na presença de DHB após 30 min. O aumento na taxa de degradação de PCT na presença de DHB em relação à ausência confirma o efeito catalítico dos DHB na oxidação de PCT. Além disso, a taxa de degradação na presença de DHB é maior em relação à presença de irradiação com ferro livre ou complexado, indicando sua alta contribuição na redução de Fe^{3+} em relação à irradiação. No entanto, este efeito foi restrito ao início da reação, pois em 7 min os DHB começaram a ser também degradados e sua concentração em solução diminuiu para valores inferiores ao limite de detecção, $8,56 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e $1,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para HQ e CAT, respectivamente (Figura 28D).

Tabela 8. Constantes de taxa de primeira ordem das degradações de paracetamol (PCT) $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ com adição inicial de catecol (CAT) e hidroquinona (HQ) na presença de Fe^{3+} por processo Fenton.

Solução	Constante de taxa (min^{-1})	Coefficiente de determinação (r^2)
$0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de CAT	0,22	0,994
$0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de HQ	0,22	0,997
$0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ de HQ	0,26	0,994
$0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de HQ	0,34	0,991

Em relação à remoção de COT, a irradiação teve um efeito positivo independentemente do ferro estar livre ou complexado, atingindo 59% de remoção após 90 min de reação (Figura 28B). Por outro lado, apesar da presença de CAT e HQ aumentarem significativamente a degradação de PCT no escuro, a remoção de COT atingiu 7% após 10 min e 12% após 90 min, provavelmente devido à conversão destes compostos depois de 7 min. Na presença de Fe^{2+} a remoção de COT foi de 8% após 90 min devido à oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} que decompõe de forma mais lenta o H_2O_2 produzindo menos $\cdot\text{OH}$. Apesar da oxidação de PCT ser superior a 95% em todos os processos, a remoção de COT não foi superior a 60% pela formação dos intermediários que também contribuem no somatório da carga orgânica total.

Baixo consumo de H_2O_2 (1%) foi observado durante a degradação de PCT no escuro com Fe^{3+} até 20 min sem adição dos DHB (Figura 28C). No entanto, quando a HQ começou a ser formada como intermediário de degradação, o consumo de H_2O_2 aumentou significativamente sugerindo que a HQ contribuiu para a formação de Fe^{2+} que decompôs 70% do H_2O_2 após 90 min. Na presença de Fe^{2+} , como a reação é mais rápida com o H_2O_2 o consumo após 90 min foi de 80%. Na presença de irradiação, acima de 96% de PCT foi decomposto após 45 min independentemente da fonte de ferro (livre ou complexado), consumo muito maior em relação à degradação no escuro devido à continua redução de Fe^{3+} pela

irradiação. Neste caso, a detecção de CAT e HQ no meio reacional promoveu a redução de Fe^{3+} mais eficientemente em relação à irradiação. Quando DHB foram adicionados à reação, o consumo de H_2O_2 entre 0 e 20 min foi muito maior comparado à irradiação, resultado de uma significativa redução de Fe^{3+} e decomposição de H_2O_2 .

As determinações da concentração de Fe^{2+} foram realizadas durante a degradação de PCT para comparar o efeito da irradiação, com ferro livre (Fe^{3+}) e complexado (ferrocitrato), com o efeito da adição de CAT e HQ na redução de Fe^{2+} (Figura 30). Os experimentos foram realizados na ausência de H_2O_2 para não ocorrer a oxidação de Fe^{2+} . É possível observar que na presença de DHB, a redução de Fe^{3+} ocorreu imediatamente, gerando quantidades estequiométricas de Fe^{2+} . A irradiação de Fe^{3+} e ferrocitrato também reduziu Fe^{3+} , no entanto, a uma taxa inferior. Quando se compara o ferro complexado com o ferro livre, uma maior taxa de formação de Fe^{2+} é observada na presença de ferrocitrato, mas que atinge um patamar devido à degradação de citrato, que atinge 85% em 10 min, decaindo até abaixo do limite de detecção após 90 min, enquanto que a geração de Fe^{2+} na presença de Fe^{3+} é mais lenta, porém contínua.

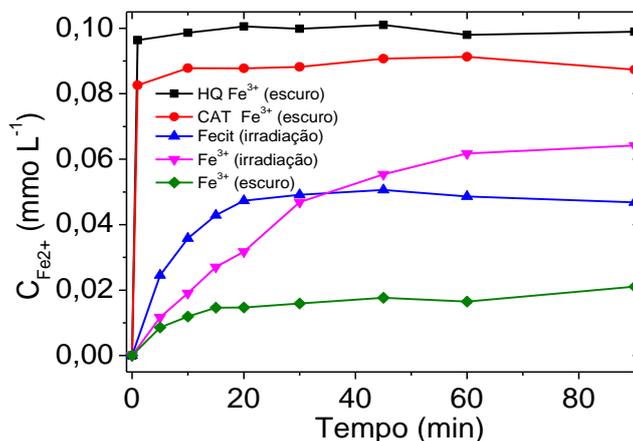


Figura 30. Concentração de Fe^{2+} formado durante a degradação de paracetamol na ausência e presença de radiação utilizando Fe^{3+} livre e complexado. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$; $C_{\text{HQ}} = C_{\text{CAT}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

A geração de Fe^{2+} no escuro com adição inicial de Fe^{3+} atingiu $0,021 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 30) devido à formação da hidroquinona como intermediário de reação que reduziu o ferro. Um comportamento diferente do observado na degradação de fenol com Fe^{3+} , quando não foi gerado Fe^{2+} no escuro, pois não foram detectados intermediários dihidroxilados de reação para contribuir com a redução de Fe^{3+} . Este resultado sugere que intermediários dihidroxibenzenos da degradação de PCT tenham contribuído para a redução de ferro.

Nas degradações de PCT com adição inicial de DHB, assim como na degradação do fenol, além dos picos referentes ao catecol e hidroquinona, foi verificado o aparecimento de um pico com tempo de retenção de 11,2 min (Figura 31 indicado por uma seta). A diferença no tempo de retenção de catecol e hidroquinona em relação aos observados nos experimentos de degradação de fenol e paracetamol é devida às diferentes condições cromatográficas utilizadas na determinação de fenol e paracetamol. Como descrito anteriormente, esses picos cromatográficos referem-se às correspondentes quinonas, produto da oxidação de catecol e hidroquinona no escuro na presença de Fe^{3+} e na ausência de H_2O_2 .

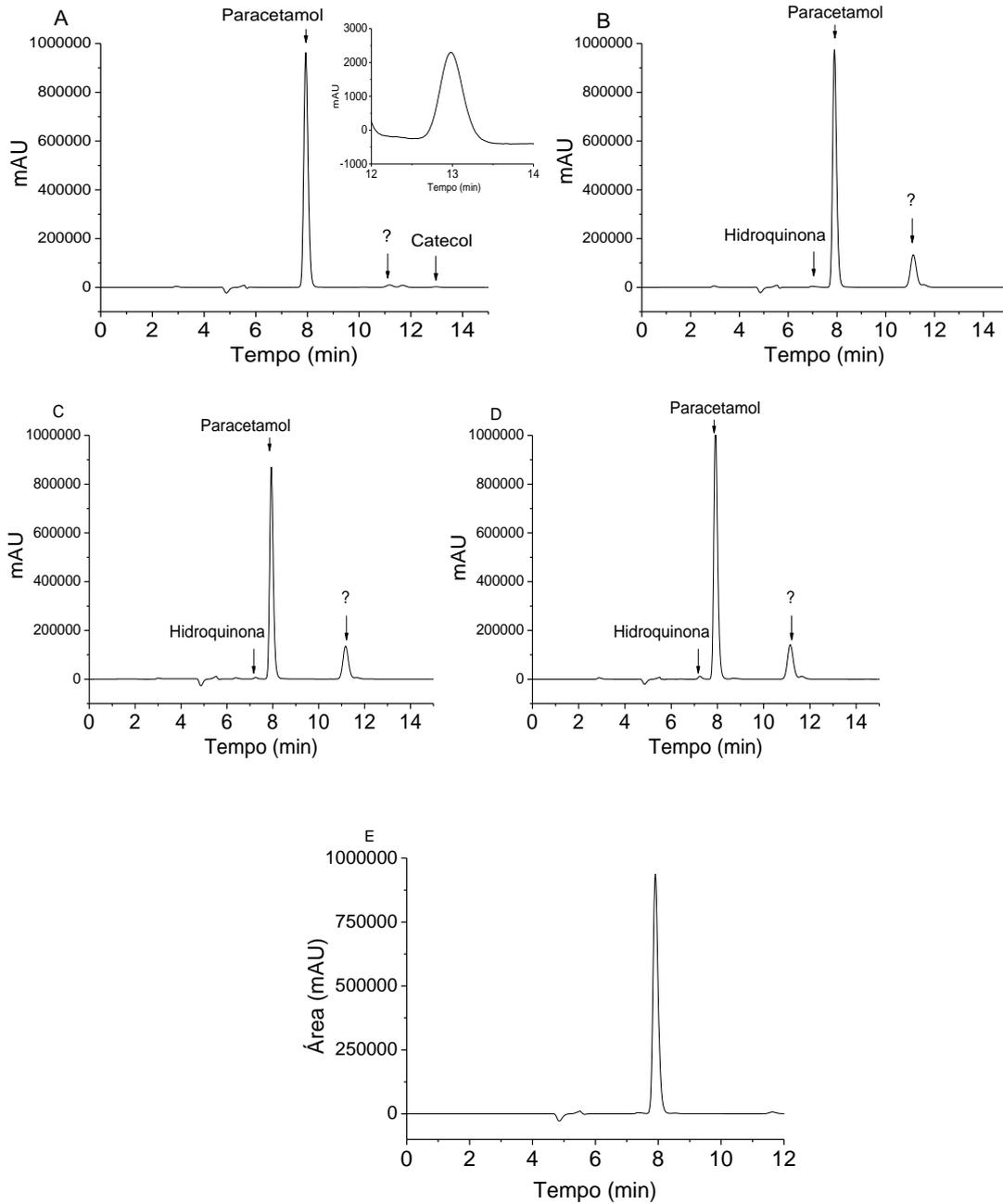


Figura 31. Cromatogramas de soluções de paracetamol, contendo nitrato férrico e dihidroxibenzenos: (A) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de catecol; (B) $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona; (C) $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona; (D) $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de hidroquinona; (E) ausência de dihidroxibenzeno. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$. a seta indica o pico formado após a adição de catecol ou hidroquinona à solução.

A comparação entre as espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} na presença de catecol também foi feita durante a degradação de paracetamol para verificar se o mesmo efeito catalítico observado na presença de Fe^{3+} também ocorreria na presença de Fe^{2+} , comparando os resultados com a degradação de fenol.

As degradações de PCT no escuro na presença tanto de Fe^{2+} como de Fe^{3+} tiveram um comportamento similar, pois, iniciaram com baixa taxa de degradação ($0,007$ e $0,002 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente) em relação à presença de CAT ($0,018$ e $0,017 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente) até 20 min (Figura 32A). Como discutido anteriormente, a presença de CAT aumenta a taxa de degradação em relação a sua ausência. Após 20 min, ocorreu um aumento na taxa de degradação no experimento na ausência de CAT e o PCT foi oxidado acima de 98% após 60 min mesmo valor observado na presença de catecol, possivelmente pela formação de intermediários dihidroxilados que contribuem para a degradação de paracetamol (Figura 28D e 35). A maior taxa de degradação inicial de PCT ocorreu na presença de CAT não ocorrendo diferença entre as fontes de ferro, que apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, Fe(III) e Fe(II) são estabilizados pelo CAT, e após 20 min 95% do PCT foi oxidado.

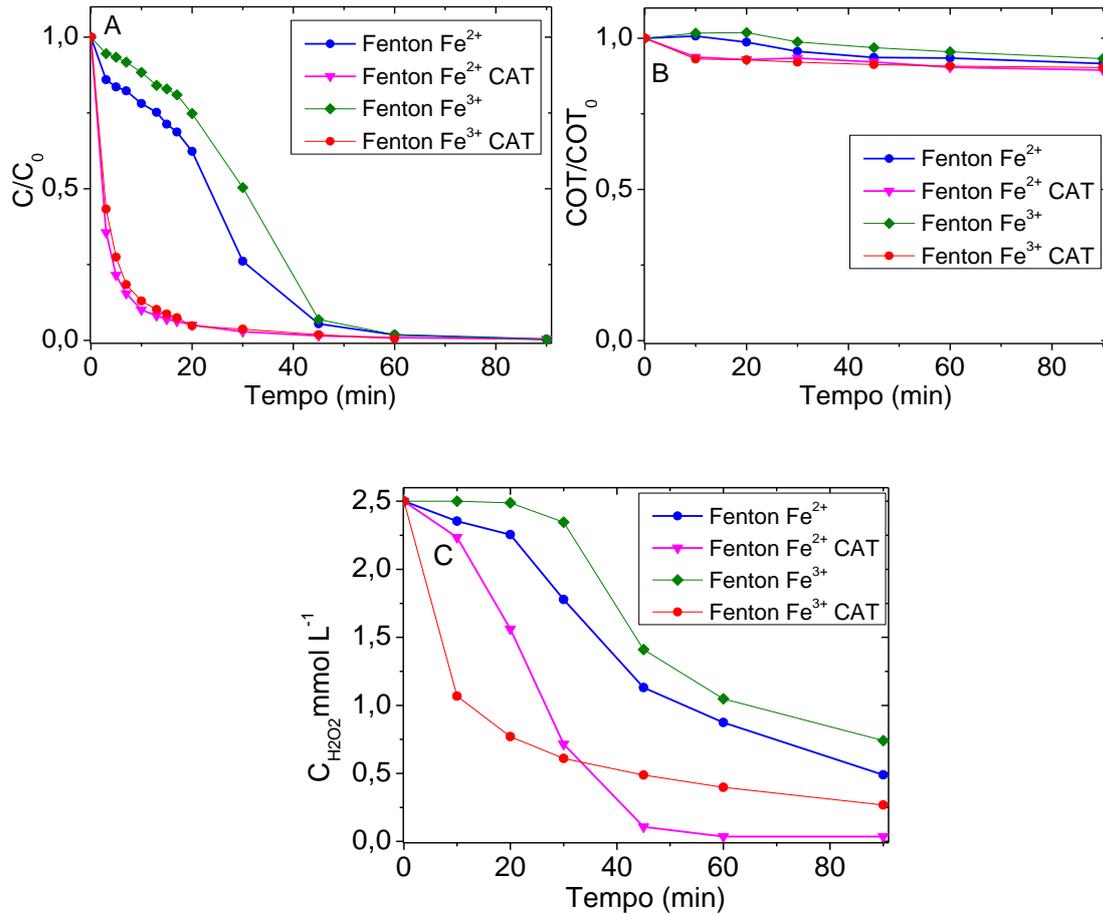


Figura 32. Efeito da fonte de ferro na (A) oxidação de paracetamol, na (B) remoção de COT e (C) no consumo de H_2O_2 na presença de catecol por processo Fenton. Condições iniciais: $C_{\text{paracetamol}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_{\text{catecol}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

A remoção do COT (Figura 32B) também apresentou um comportamento similar entre as fontes de ferro na ausência de CAT e entre as fontes de ferro na presença de CAT. Na presença do DHB o valor de COT inicial é maior devido à sua contribuição, resultando em 7% de remoção de COT até 10 min sem mineralização posterior, provavelmente devido à total conversão do CAT, verificado nos cromatogramas. Na ausência de CAT, a remoção de COT ocorreu lentamente durante os 90 min atingindo cerca de 7% na presença de Fe^{3+} e Fe^{2+} , mesma proporção na presença de CAT. A presença do DHB não contribuiu para uma maior mineralização.

A remoção de H_2O_2 na presença de CAT foi superior ao consumo na sua ausência (Figura 32C). O consumo de H_2O_2 na presença de CAT e Fe^{3+} (57%) foi superior ao de Fe^{2+} (10%) nos primeiros 10 min, mas em 30 min o consumo praticamente se igualou, devido à decomposição do catecol que não mais reduz o Fe(III). Na ausência de CAT o consumo de H_2O_2 foi superior na presença de Fe^{2+} , pois decompõe o H_2O_2 imediatamente, em relação à presença de Fe^{3+} , que decompõe o H_2O_2 mais lentamente.

O efeito da irradiação na presença dos DHB também foi realizada durante a degradação de PCT para verificar se haveria um efeito sinérgico pela contribuição dos DHB e da irradiação.

A degradação de PCT na presença de Fe^{3+} e CAT ou HQ, no escuro ou sob irradiação apresentou comportamento similar (Figura 33A), com alta taxa no início atingindo acima de 90% de oxidação de PCT em 15 min. Portanto, como a taxa de degradação de PCT na presença dos DHB foi rápida, não foi possível verificar o efeito da contribuição da irradiação.

Com relação à remoção de COT (Figura 33B), foi possível observar um comportamento diferente na presença e ausência de irradiação. Na ausência de irradiação, a remoção de COT ocorreu até 10 min. No entanto, na presença de irradiação a remoção de COT ocorreu durante todo o experimento devido à redução de Fe^{3+} dando continuidade à reação de Fenton com remoção de COT pela degradação de PCT e dos intermediários formados atingindo após 90 min 58% e 46% de remoção na presença de CAT e HQ, respectivamente.

O consumo de H_2O_2 na presença de irradiação e CAT ou HQ foi superior (acima de 97%) quando comparado ao consumo de H_2O_2 no escuro (88%) também na presença dos DHB após 90 min (Figura 33C). No entanto, o consumo até 10 min foi de 57% na presença dos DHB tanto na presença quanto ausência de irradiação. Esta diferença ocorreu após 10 min, devido aos DHB serem degradados, mas a presença de irradiação permanece reduzindo o Fe^{3+} a Fe^{2+} mantendo o consumo de H_2O_2 .

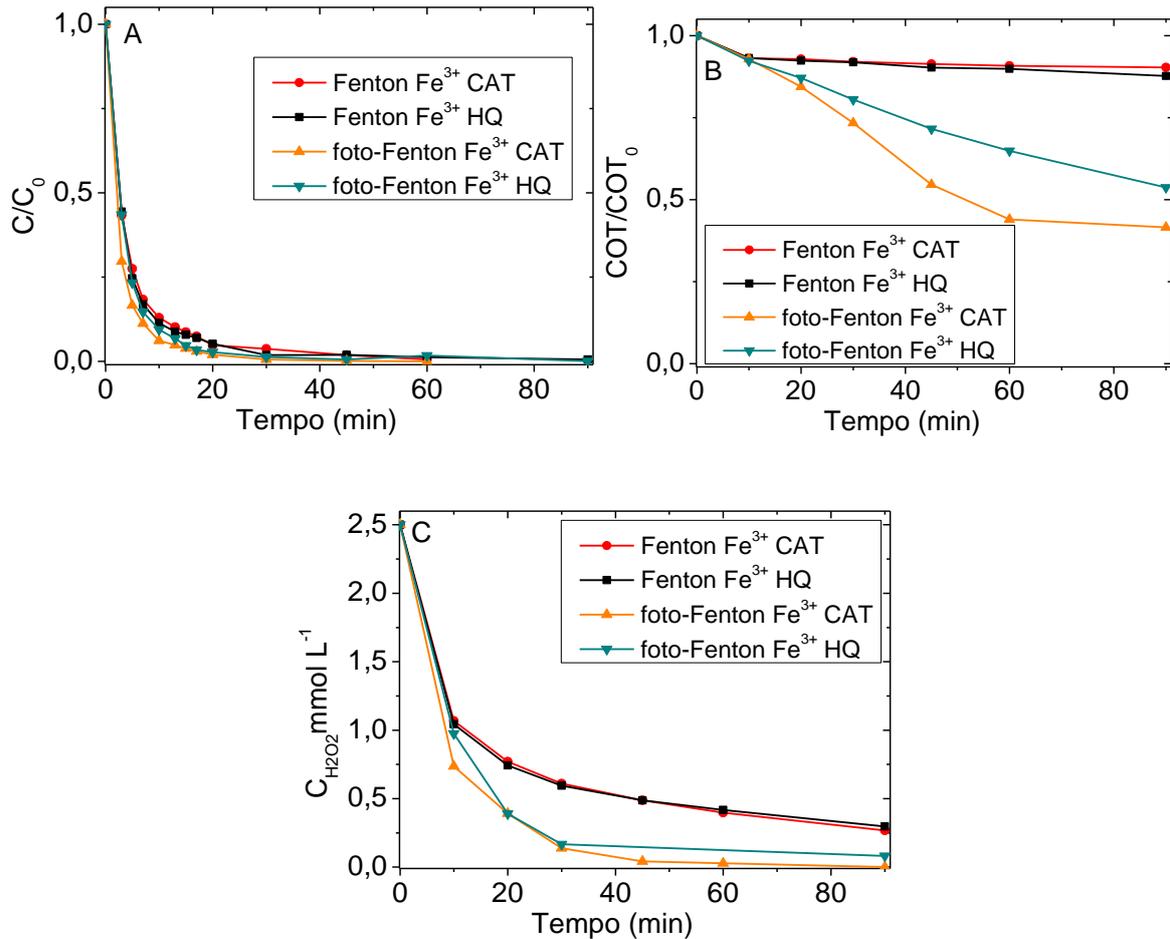


Figura 33. Efeito da irradiação na (A) oxidação de paracetamol e na (B) remoção de COT e (C) consumo de H_2O_2 na presença de catecol e hidroquinona. Condições iniciais: $C_{\text{PCT}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{CAT}} = C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

4.4.1 Principais produtos de degradação de paracetamol

As análises de LC-MS/MS do PCT detectaram um íon de razão massa carga (m/z) 150 ($[\text{M}-\text{H}]^-$) quando analisado no modo negativo e 152 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) no modo positivo. Os experimentos de MS/MS de m/z 150 e 152 foram realizados para avaliar a fragmentação do composto inicial. Um fragmento de m/z 134 foi

detectado referente à perda de água e um de m/z 110 referente à perda de cetona ($-\text{CH}_2\text{CO}$).

Três isômeros de m/z 168 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) foram detectados por análises de LC-MS/MS durante a degradação de PCT na ausência de hidroquinona, com tempos de retenção de 4,74; 6,37 e 6,85 min nas alíquotas de 20, 30 e 45 min e nas alíquotas a partir de 5 min com adição de hidroquinona, formados devido ao ataque do radical hidroxila no anel benzênico nas posições orto e meta e pelo ataque no grupo amina. O experimento de MS/MS para m/z 168 mostrou um fragmento de m/z 126 que corresponde à perda de cetona ($-\text{CH}_2\text{CO}$) confirmando a estrutura do intermediário. Dois isômeros com m/z 168 foram previamente relatados na degradação de PCT pelo processos foto-Fenton, fotocatalise com TiO_2 e ozonização (ANDREOZZI et al. 2003; TROVÓ et al. 2012; MOCTEZUMA et al. 2012; VILLOTA, 2016).

Quatro isômeros com m/z 154 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) também foram detectados nos tempos de retenção de 4,49; 5,75; 7,45 e 10,09 min, nas alíquotas de 20, 30 e 45 min na ausência de hidroquinona referente à eliminação de $-\text{CH}_2$ a partir do fragmento m/z 168. Nos experimentos com adição de hidroquinona não foram detectados possivelmente pela maior taxa de degradação de paracetamol. O experimento de MS/MS para m/z 154 mostrou um fragmento de m/z 126 que corresponde à perda de CO, confirmando a estrutura do intermediário.

Um fragmento m/z 164 ($[\text{M}-\text{H}]$) correspondente a um produto de degradação foi detectado apenas na ausência de hidroquinona nas alíquotas de 30 e 45 min referente a duas hidroxilações a partir do m/z 168. O experimento de MS/MS para m/z 164 mostrou um fragmento de m/z 149 que corresponde à perda do grupo metil ($-\text{CH}_3$), confirmando a estrutura do intermediário.

Dois isômeros de m/z 198 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) foram detectados nas alíquotas a partir de 5 min com tempos de retenção 7,37 min e 8,88 min apenas na ausência de hidroquinona referente às duas hidroxilações a partir do fragmento m/z 164. A Figura 34 apresenta uma proposta para a rota de degradação de paracetamol via processo Fenton sem adição de hidroquinona. A Figura 35 apresenta a formação

e degradação dos intermediários de paracetamol via processo Fenton na ausência e presença de hidroquinona, com diferentes diluições para a análise de LC-MS.

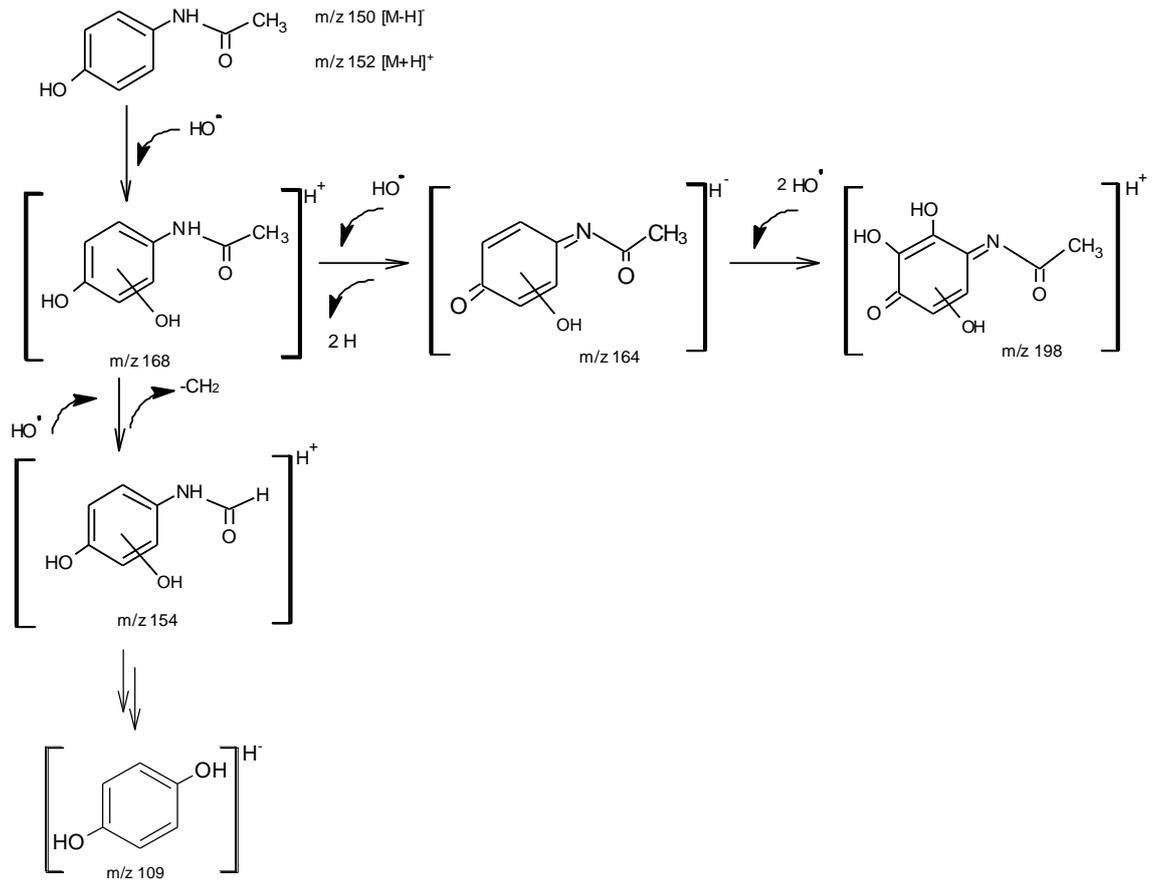


Figura 34. Proposta da rota inicial de degradação de paracetamol via processo Fenton sem adição de hidroquinona.

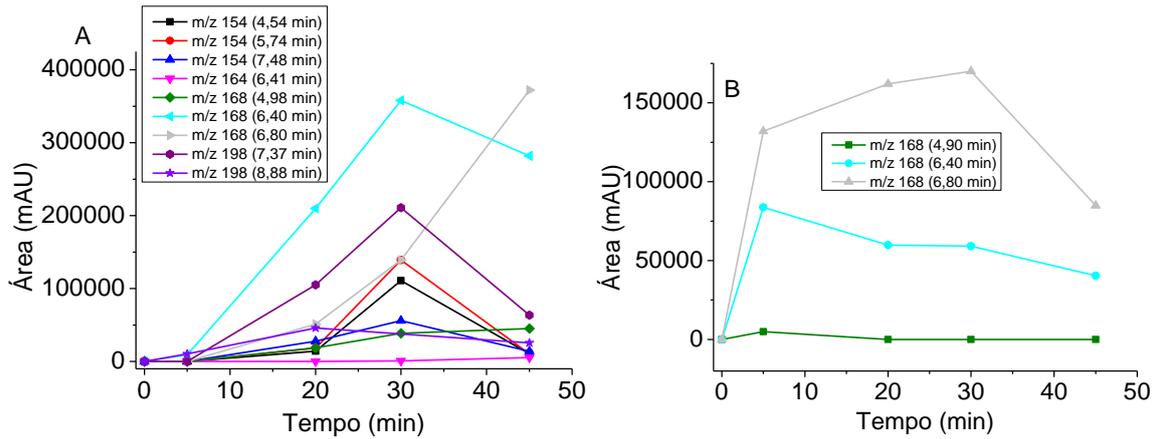


Figura 35. Formação e degradação dos intermediários de paracetamol via processo Fenton sem (A) e com (B) adição de hidroquinona em diferentes valores de diluição. Condições iniciais: $C_{PCT} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{Fe^{3+}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH=2,5$.

4.5 Efeito da adição de dihidroxibenzenos na degradação de ciprofloxacino

O fármaco ciprofloxacino foi escolhido por não apresentar um grupo fenólico em sua estrutura, que desfavorece a formação de intermediários di-hidroxilados e assim, permite comparar sua taxa de degradação com a do paracetamol que o apresenta. A degradação de CIP também foi comparada com e sem adição de HQ para verificar o efeito sobre a taxa de degradação.

Não foi observada degradação de CIP pelo processo Fenton na presença de Fe^{3+} , nem decomposição de H_2O_2 na ausência de hidroquinona devido à formação de complexos como $Fe(CIP)_2$ e $FeCIP$ anteriormente relatados (ELDIN et al 1996; FRATINI e SCHAPOVAL 1996) (Figura 36A). Comparando o mesmo processo, a degradação de PCT iniciou-se lentamente, porém, com a formação da HQ em 20 min a taxa de reação aumentou oxidando o PCT acima de 99% em 90 min. No entanto, não houve degradação do CIP, pois este se complexa com o Fe^{3+} .

A degradação de CIP por processo foto-Fenton iniciou-se com baixa taxa, mas após 20 min a taxa de degradação começou a aumentar, possivelmente pela foto-decomposição dos complexos $\text{Fe}(\text{CIP})_2$ e FeCIP , atingindo uma taxa de degradação de $0,0055 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e pela regeneração constante de $\text{Fe}(\text{II})$ na presença da irradiação o CIP foi totalmente degradado após 90 min (Figura 36). Em relação à degradação de PCT pelo processo foto-Fenton, a taxa inicial de degradação foi maior ($0,042 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pela ausência de complexos entre o PCT e Fe^{3+} e assim, a degradação na presença de irradiação iniciou com a adição do H_2O_2 .

A adição de HQ no início da reação provocou um aumento da taxa de degradação de CIP ($0,015 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) confirmando o efeito catalítico da hidroquinona na degradação de CIP também, que atingiu mais de 95% de oxidação após 90 min no escuro (Figura 36A). Na degradação do PCT, a adição inicial de HQ, assim como de catecol, também aumentou significativamente a taxa de degradação com um efeito ainda mais pronunciado em relação à adição na degradação de CIP e após 30 min mais de 96% de PCT foram oxidados em 30 min, confirmando que a presença de DHB contribuiu para a degradação de ambos os fármacos.

A HQ também foi adicionada no tempo de 30 min para avaliar seu efeito durante o experimento. Antes da adição de HQ, o CIP não foi degradado, mas após sua adição no escuro ocorreu um aumento drástico na taxa de degradação de CIP atingindo $0,0056 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ após sua adição até 90 min, confirmando o efeito catalítico da hidroquinona e que a presença de um dihidroxibenzeno durante a degradação se complexa de forma mais eficiente com o ferro do que o ciprofloxacino. Um aumento significativo também ocorreu na taxa de degradação do PCT até 45 min ($17,86 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), no entanto, a HQ também é formada como intermediário de reação neste tempo, tendo assim ambas contribuições.

Um comportamento similar foi observado na remoção do COT na degradação de CIP na presença de Fe^{3+} e irradiação e na presença de hidroquinona com remoção de 9% e 4%, respectivamente, após 90 min de experimento. Apesar da oxidação de CIP durante o processo foto-Fenton,

intermediários são formados e não foram removidos. A presença de HQ contribuiu para a remoção até 10 min, pois após este período ocorre sua degradação. Não ocorreu remoção de COT no escuro na presença inicial de Fe^{3+} , mas após a adição de hidroquinona em 30 min ocorreu um aumento nos valores COT (Figura 36B). Na presença de irradiação 59% de PCT foram removidos em 90 min, diferente da degradação de CIP que inicialmente estava complexado. Na presença dos DHB a remoção de COT foi de 10% após 90 min, possivelmente pelo PCT ser mais facilmente degradado em relação ao CIP.

O consumo de H_2O_2 mostrou um comportamento similar quando comparado à degradação de CIP que mostrou uma rápida decomposição inicial quando a HQ foi adicionada no início da reação (56% após 10 min) (Figura 36C). No experimento em que a HQ foi adicionada em 30 min, 20% do H_2O_2 foi consumido após 90 min. A presença da irradiação aumentou levemente o consumo de H_2O_2 (5,6%) após 20 min no escuro devido à decomposição dos complexos $\text{Fe}(\text{CIP})_2$ e FeCIP , inicialmente, mas após 90 min, 72% do H_2O_2 foi consumido. Portanto, um maior consumo de H_2O_2 foi observado na presença de HQ em relação à presença de irradiação e no escuro sem adição de HQ devido à geração de Fe^{2+} . Na degradação de PCT na presença inicial de HQ o consumo de H_2O_2 foi de 58% em 10 min, próximo ao consumido por CIP nas mesmas condições. Na presença de irradiação o consumo foi maior, todo H_2O_2 foi consumido em 90 min. No experimento de degradação de PCT com adição de HQ em 30 min, o consumo de H_2O_2 (70%) foi maior em relação ao CIP, porém a formação da HQ como intermediário possivelmente também contribuiu.

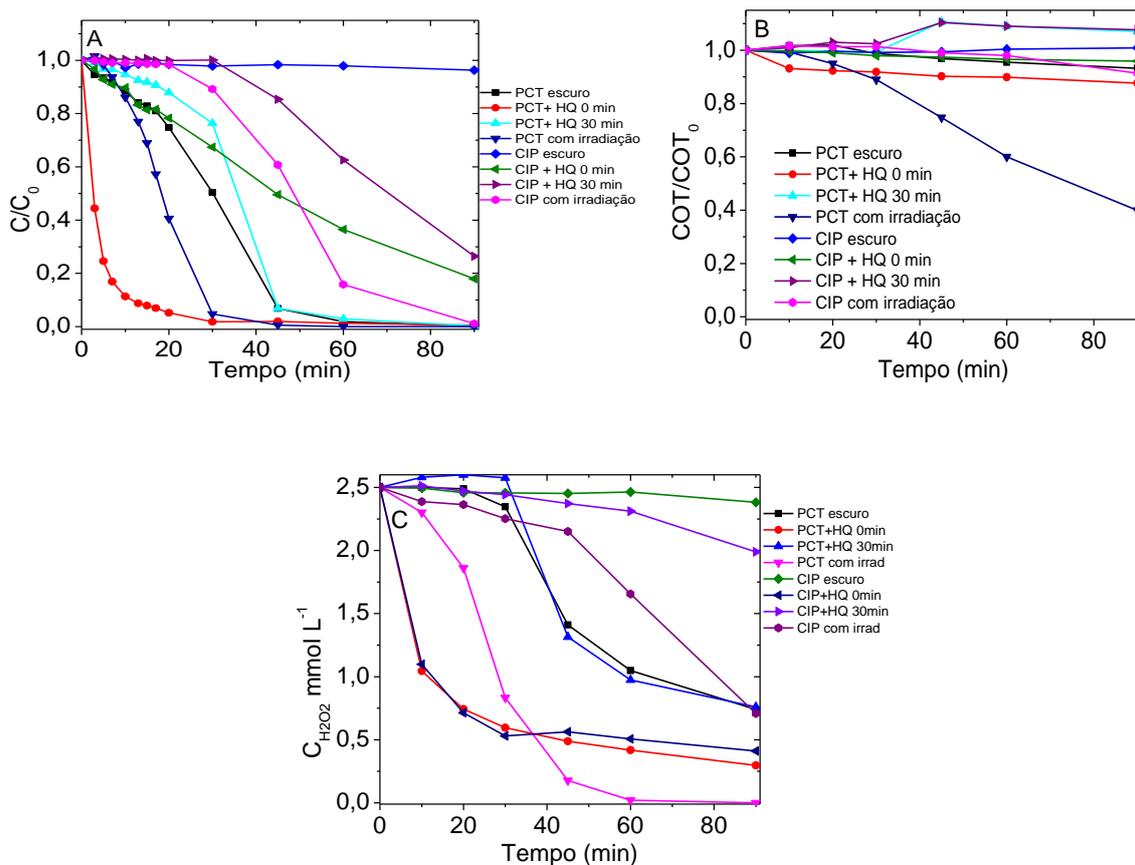


Figura 36. Influência da adição de hidroquinona na (A) oxidação de paracetamol e ciprofloxacina, (B) remoção de COT e (C) consumo de H_2O_2 na presença e ausência de radiação. Condições iniciais: $C_{\text{PCT}} = C_{\text{CIP}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

A geração de Fe^{2+} foi completa e instantânea durante a degradação de CIP no escuro, após a adição inicial de HQ e na ausência de H_2O_2 assim como na degradação de PCT (Figura 37). Na presença de irradiação, a taxa de redução de Fe^{3+} foi menor em relação à presença de HQ após 90 min enquanto que no escuro na presença de Fe^{3+} não foi observada regeneração de Fe^{2+} . No entanto, na degradação de PCT, a HQ formada como intermediário de reação foi capaz de reduzir ferro.

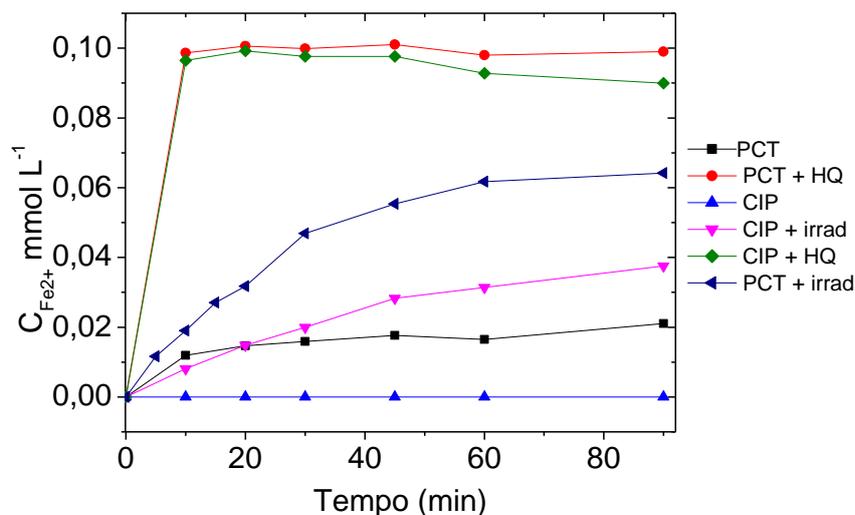


Figura 37. Concentração de Fe^{2+} formado durante a degradação de paracetamol e ciprofloxacino com e sem adição inicial de hidroquinona (HQ) na ausência e presença de irradiação. Condições iniciais: $C_{\text{PCT}} = C_{\text{CIP}} = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $C_{\text{HQ}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH}=2,5$.

4.5.1 Produto de degradação de ciprofloxacino

A análise de LC-MS/MS da amostra de ciprofloxacino detectou um íon de m/z 332 ($[\text{M}+\text{H}]^+$). Os experimentos de MS/MS de m/z 332 foram realizados para avaliar a fragmentação do composto inicial. Um fragmento de m/z 314 foi detectado referente à perda de água, um de m/z 288 referente à perda do grupo carboxílico (COO^-), m/z 245 devido à clivagem piperazina e m/z 231 referente à eliminação do anel ciclopropil.

O único produto de degradação foi observado durante oxidação de ciprofloxacino na presença de hidroquinona nas alíquotas de 5 até 30 min com m/z 330 devido ao ataque de radical hidroxila ao anel benzênico e consequente substituição do átomo de flúor, liberando-o como fluoreto (Figura 38). Este produto também foi observado na degradação de CIP mediada por ferro zero

(Perini et al., 2014). A substituição do átomo de flúor por um grupo hidroxila também foi observado na degradação de ofloxacina via processo foto-Fenton, antibiótico da classe das fluoroquinolonas (MICHAEL et al., 2013). O experimento MS/MS de m/z 330 revelou os fragmentos principais m/z 312 (perda de água) e m/z 286 (perda de COO^-) comprovando a estrutura do intermediário. Na ausência de hidroquinona não ocorreu a redução de Fe^{3+} devido ao complexo com CIP e consequentemente, não ocorreu degradação e nenhum intermediário detectado. No entanto, a presença de hidroquinona reduziu o Fe^{3+} que reagiu com o H_2O_2 formando os radicais hidroxila que oxidaram o CIP.

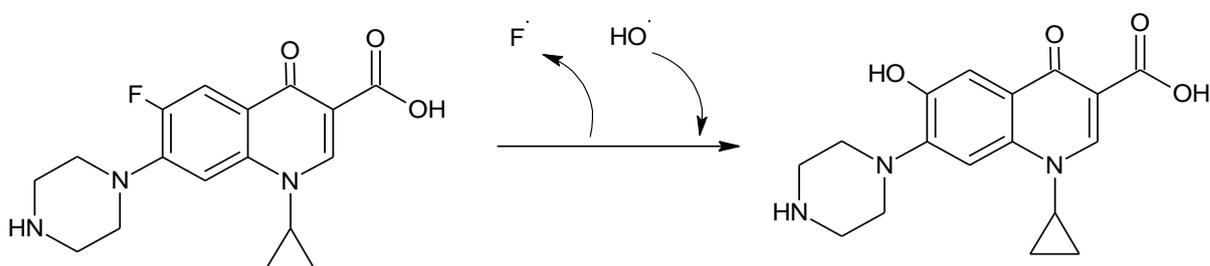


Figura 38. Produto inicial de degradação de ciprofloxacino via processo Fenton com adição de hidroquinona.

5 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho indicam que a degradação de fenol e paracetamol no escuro é fortemente afetada pela formação de hidroquinona e catecol. A formação de compostos di e trihidroxibenzenos como intermediários mudaram drasticamente a cinética de reação de paracetamol a partir de sua detecção no escuro. A degradação de ciprofloxacino não teve o mesmo comportamento, pois intermediários dihidroxibenzenos não foram formados.

A adição de catecol e hidroquinona no início da reação, acelerou a taxa de degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino significativamente devido à capacidade de redução do Fe^{3+} por estes compostos confirmada pela imediata detecção de Fe^{2+} após a adição de Fe^{3+} em solução contendo os dihidroxibenzenos. Apesar da rápida oxidação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino na presença dos dihidroxibenzenos, sob irradiação com ferro livre ou complexado maior quantidade de COT foi removida, indicando a importância do efeito contínuo da irradiação na redução de Fe^{3+} e na mineralização.

A taxa de degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino na ausência de irradiação com catecol e hidroquinona foi superior em relação à presença de irradiação com ferro livre ou complexado.

A geração de Fe^{2+} foi verificada durante a degradação de fenol, paracetamol e ciprofloxacino na presença de irradiação com ferro livre ou complexado e no escuro com adição de catecol e hidroquinona. No entanto, a redução de Fe^{3+} no escuro e na presença de catecol e hidroquinona, adicionados ou formados como intermediários, apresentou maior taxa em relação à redução sob irradiação, comprovando que os dihidroxibenzenos são capazes de reduzir o Fe^{3+} de forma mais eficiente.

O efeito da irradiação na degradação de fenol e paracetamol na presença de catecol ou hidroquinona não foi verificado, pois a taxa de degradação na presença dos dihidroxibenzenos é alta.

A degradação de fenol com adição de catecol foi superior na presença de Fe^{3+} em relação à presença de Fe^{2+} . O consumo de H_2O_2 também foi superior na presença de Fe^{3+} durante a degradação de fenol e paracetamol devido à oxidação dos compostos ser maior na presença do dihidroxibenzeno.

As medidas de voltametria realizadas na ausência e presença de catecol e hidroquinona demonstraram um deslocamento de potencial referente à formação do complexo entre Fe(III) e dihidroxibenzeno. No entanto, o complexo não é estável e os dihidroxibenzenos são oxidados às respectivas 1,2 e 1,4-benzoquinonas.

A formação de 1,2-benzoquinona e 1,4-benzoquinona foi verificada por espectros de UV-Vis. Conforme a concentração de Fe^{3+} aumentou, a concentração de catecol e hidroquinona diminuiu devido à oxidação com formação das quinonas.

Onze produtos de degradação de paracetamol, di e trihidroxilados, foram detectados na ausência de hidroquinona e três destes na presença de hidroquinona devido à rápida degradação de paracetamol na presença do dihidroxibenzenos contribuindo para o aumento da taxa de degradação do paracetamol.

Um produto de degradação de ciprofloxacino na presença de hidroquinona foi identificado referente à substituição do átomo de flúor pela hidroxila.

A presença dos dihidroxibenzenos formados como intermediários de reação, assim como, os adicionados no meio reacional, catecol e hidroquinona, mudaram drasticamente a cinética de reação acelerando a taxa de degradação dos compostos estudados no escuro, de forma superior em relação à presença de irradiação na ausência destes compostos, independentemente da fonte de ferro. A presença dos dihidroxibenzenos também resultou em maior taxa de geração de Fe^{2+} no meio reacional em relação à irradiação.

A presença de contaminantes com grupos fenólicos ou outros compostos orgânicos que promovam a redução de ferro pode afetar fortemente a cinética de

degradação inicial, aumentando significativamente a eficiência do processo de tratamento de águas residuais.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

AHMAD, S. A.; SHAMAAN, N. A.; ARIF, N. M.; KOON, G. B.; SHUKOR, M. Y. A.; SYED, M. A. Enhanced phenol degradation by immobilized *Acinetobacter sp.* strain AQ5NOL 1. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 28, n. 1, p. 347-352, 2012.

AHMED, A. A.; KÜHN, O.; LEINWEBER, P. Controlled experimental soil organic matter modification for study of organic pollutant interactions in soil. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 151-158, 2012.

AL-AHMAD, A.; DASCHNER, F. D.; KÜMMERER, K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 158-163, 1999.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 993-1004, 2003.

AQUINO, S. F. de; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 1-9, 2012.

BACALONI, A.; CAVALIERE, C.; FABERI, A.; FOGLIA, P.; SAMPERI, R.; LAGANA, A. Determination of isoflavones and coumestrol in river water and domestic wastewater sewage treatment plants. **Analytica Chimica Acta**, v. 531, n. 2, p. 229-237, 2005.

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8-13, 2012.

BATISTA, A. P. S.; COTTRELL, B. A. NOGUEIRA, R. F. P. Photochemical transformation and antibiotics excitation of Fe(III)-complexes in aqueous medium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 274, p. 50-56, 2014.

- BATT, A. L.; KINCAID, T. M.; KOSTICH, M. S.; LAZORCHAK, J. M.; OLSEN, A. R. Evaluating the extent of pharmaceuticals in surface waters of the united states using a national-scale rivers and streams assessment survey. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 35, n. 4, p. 874-881, 2016.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation- a cheap and efficient wastewater treatment method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 23, p. 341-354, 1997.
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process -solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 33-39, 2007.
- BRATSCH, S. G. Standart electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 1, p. 1-21, 1989.
- BUENO, M. J. M.; AGÜERA, A.; HERNANDO, M. D.; GÓMEZ, M. J.; FERNÁNONZE-ALBA, A. R. Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trapmass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 32, p. 5995-6002, 2009.
- CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 239/240, p. 32-39, 2012.
- CARLSON, J. C.; ANDERSON, J. C.; LOW, J. E.; CARDINAL, P.; MacKENZIE, S. D.; BEATTIE, S. R.; CHALLIS, J. K.; BENNETT, R. J.; MERONEK, S. S.; WILKS, R. P. A.; BUHAY, W. M.; WONG, C. S.; HANSON, M. L. Presence and hazards of nutrients and emerging organic micropollutants from sewage lagoon discharges into Dead Horse Creek, Manitoba, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 445/446, n. 15, p. 64-78, 2013.
- CHEN, F.; MA, W. H.; HE, J. J.; ZHAO, J. C. Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 41, p. 9485-9490, 2002.
- CHEN, R.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone Intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 8, p. 2399-2406, 1997.
- COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO **Tratamento de esgotos**. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=49>>. Acesso em: 11 nov. 2016.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e altera a

Resolução n. 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 17 fev. 2014.

CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; SCHWEDERSKI, B.; KAIM, W. J. Enhanced hydroxyl radical production by dihydroxybenzene-driven Fenton reactions: implications for wood biodegradation. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 1055-1061, 2007.

CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J.; SALGADO, P.; SOTO-SALAZAR, C.; QIAN, Y.; GOODELL, B. Chemiluminescence of the Fenton reaction and a dihydroxybenzene-drive Fenton reaction. **Inorganica Chimica Acta**, v. 374, p. 643-646, 2011.

CRUZ, N. C.; DANTAS R. F.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: solar and artificial light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130, p. 249-256, 2013.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. **Desalination**, v. 270, n. 1, p. 31-39, 2011.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata: Digital Grafic, 2001. Chap. 1, p. 3-26.

DONE, H. Y.; HALDEN, R. U. Reconnaissance of 47 antibiotics and associated microbial risks in seafood sold in the United States. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 10-17, 2015.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 859-865, 2006.

FARRÉ, M. J.; DOMEÉNECH, X.; PERAL, J. Combined photo-Fenton and biological treatment for diuron and linuron removal from water containing humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1/2, p. 167-174, 2007.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog, and rain. **Atmospheric Environment, Part A: General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FELIS, E.; MIKSCH, K. Removal of analgesic drugs from the aquatic environment using photochemical methods. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 9, p. 2253-2259, 2009.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds: a minireview. **Chemosphere**, v. 41, p. 1137-1147, 2000.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FRATINI, L.; SHAPOVAL, E. E. S. Ciprofloxacin determination by visible light spectrophotometry using iron(III) nitrate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 127, n. 2, p. 279-282, 1996.

GITHINJI, L. J. M.; MUSEY, M. K.; ANKUMAH, R. O. Evaluation of the fate of ciprofloxacin and amoxicillin in domestic wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 219, n. 1, p. 191-201, 2011.

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, p. 553-597, 2004.

GOMEZ, M. J.; BUENO, M. J. M.; LACORTE, S.; FERNANONZE-ALBA, A. R.; AGUERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993-1002, 2007.

GONZÁLEZ, S.; BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. Advanced liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 116-124, 2007.

GUO, J.; DU, Y.; LAN, Y.; MAO, J. Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe(III) and citric acid. **Journal of Hazard Materials**, v. 186, n. 2/3, p. 2083-2088, 2011.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 147, p. 332-351, 1934.

HADDOU, M.; BENOIT-MARQUIÉ, F.; MAURETTE, M.; OLIVEROS, E. Oxidative degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid by Fenton and photo-Fenton process: kinetics, mechanisms, and evidence for the substitution of H₂O₂ by O₂. **Helvetica Chimica Acta**, v. 93, p. 1067-1080, 2010.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN-LUTZHOFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1/2, p. 5-17, 2002.

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drug and drugs metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sciences**, v. 25, p. 220-225, 1977.

HUANG, Y. H.; HUANG, Y. J.; TSAI, H. C.; CHEN, H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 6, p. 699-704, 2010.

INCZEDY, J. **Analytical application of complex equilibria**. Chichester: Ellis Horwood, 1976.

JALIL, M. E. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K. Influence on pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 69-76, 2015.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1/3, p. 196-207, 2006.

KAWAGUCHI, H.; INAGAKI, A. Photochemical generation rates of hydroxyl radical in aqueous solutions containing Fe(III)-hydroxy complex. **Chemosphere**, v. 27, p. 2381-2387, 1993.

KLEYWEGT, S.; PILEGGI, V.; YANG, P.; HAO, C.; ZAO, X.; ROCKS, C.; THACH, S.; CHEUNG, P.; WHITEHEAD, B. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — occurrence and treatment efficiency. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 1481-1488, 2011.

KÜMMERER, K. Resistance in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 54, n. 2, p. 311-320, 2004.

LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 1, p. 34-40, 2007.

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

- LIN, A. Y. C.; YU, T. H.; LATEEF, S. K. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1/3, p. 1163-1169, 2009.
- LINDBERG, R. H.; WENNBERG, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 3421-3429, 2005.
- MA, J.; MA, W.; SONG, W.; CHUNCHENG, C.; YALIN, T. ZHAO, J. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 2, p. 618-624, 2006.
- MARTEL, A. E.; SMITH, H. J.; MOTEKAITIS, R. J. **NIST critically selected stability constants of metal complexes**. Version 8.0. Gaithersburg, 2004. NIST Standard References Database 46.
- MARTÍN, J.; CAMACHO-MUNOZ, D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239/240, p. 40-47, 2012.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; ACEÑA, J.; PEREZ, S.; PETROVIC', M.; ZAPATA, A.; BARCELÓ, D.; MALATO, S.; FATTA-KASSINO, D. Light-induced catalytic transformation of ofloxacin by solar Fenton in various water matrices at a pilot plant: mineralization and characterization of major intermediate products. **Science of the Total Environment**, v. 461/462, p. 39-48, 2013.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; AGUILAR, C. A.; LUNA, R. A.; MONTALVO, C. Photocatalytic degradation of paracetamol: intermediates and total reaction mechanism. **Journal of the Hazard Materials**, v. 243, p. 130-138, 2012.
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia river, São Paulo state (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1462-1562, 2011.
- MOUSSET, E.; FRUNZO, L.; ESPOSITO, G.; HULLEBUSCH, E. D.; OTURAN, N. A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 189-198, 2016.
- NARVAEZ, J. F.; JIMENEZ, C. C. Pharmaceutical products in the environment: sources, effects and risks. **Vitae**, v. 19, p. 93-108, 2012.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST online database**. Disponível em:

<<http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?substance=quinone&subft=Submit&rddesc=desc>>. Acesso em: 29 jul. 2015.

NICHELA, D. A.; DONADELLI, J. A.; CARAM, B. F.; HADDOU, M.; ROGRÍGUEZ, F. J. N.; OLIVEROS, E.; EINSHLAG, F. S. G. Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170, p. 312-321, 2015.

NICHELA, D.; HADDOU, M.; BENOIT-MARQUIÉ, F.; MAURTTE, M.-T.; OLIVEIROS, E.; EISCHLAG, F. S. G. Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by Fenton-like and photo-Fenton techniques: a comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 171-179, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Eclética Química**, v. 27, p. 169-185, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. 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.

NOGUERA-OVIEDO, K; AGA, D. S. Review: lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

NOPPE, H.; DE WASCH, K.; POELMANS, S.; VAN HOOFF, N.; VERSLYCKE, T.; JANSSEN, C. R.; DE BRABANDER, H. F. Development and validation of an analytical method for detection of estrogens in water. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, n. 1, p. 91-98, 2005.

PERINI, J. A. L.; SILVA, B. F.; NOGUEIRA, R. F. P. Zero-valent iron mediated degradation of ciprofloxacin – assessment of adsorption, operational parameters and degradation products **Chemosphere**, v. 117, p. 345-352, 2014.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Application of liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QqTOF-MS) in the environmental analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 41, n. 10, p. 1259-1267, 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.

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.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIVAS, F. J.; BELTRAN, F. J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.

RODGERS-GRAY, T. P.; JOBLING, S.; KELLY, C.; MORRIS, S.; BRIGHTY, G.; WALDOCK, M. J.; SUMPTER, J. P.; TYLER, C. R. Exposure of juvenile roach (*Rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 462-470, 2001.

RODRÍGUEZ, J.; CONTRERAS, D.; PARRA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N. Pulp mill effluent treatment by Fenton-type reactions catalyzed by iron complexes. **Water Science & Technology**, v. 40, n. 11/12, p. 351-355, 1999.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-444, 1996.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SANDELL, E. B. **Colorimetric determination of trace of metals**. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1995. 1032 p. (Chemical analysis, v. 3).

SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAÚJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazard Materials**, v. 175, n. 1/3, p. 45-95, 2010.

SEIFRTOVÁ, M.; PENA, A.; LINO, C. M.; SOLICH, P. Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 3, p. 799-805, 2008.

SHAREEF, A.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Aqueous solubilities of estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, and bisphenol A. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 879-881, 2006.

SHAROKHIAN, S.; HAMZEHLOEI, A. Eletrochemical oxidation of catechol in the presence of 2-thiouracil: application to electro-organic synthesis. **Electrochemical Communication**, v. 5, p. 706-710, 2003.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2/3, p. 187-192, 2007.

SILVA, M. R. A.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745-3753, 2010.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 206, n.1/4, p. 57-67, 2010.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1990. 504 p.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1/2, p. 135-141, 1999.

SU, C.; LEI, L. P.; DUAN, Y. Q.; ZHANG, K. Q.; YANG, J. K. Culture-independent methods for studying environmental microorganisms: methods, application, and perspective. **Applied Microbiology & Biotechnology**, v. 93, p. 993-1003, 2012.

SU, J.; LIN, H.; WANG, Q.; XIE, Z.; CHEN, Z. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. **Desalination**, v. 269, p. 163-169, 2011.

SULIMAN, E. O. F.; SULTAN, S. M. Sequential injection technique employed for stoichiometric studies, optimization and quantitative determination of some fluoroquinolone antibiotics complexed with iron(III) in sulfuric acid media. **Talanta**, v. 43, n. 4, p. 559-568, 1996.

SUM, Q.; HU, A.; YANG, X.; YU, C. O. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 277, p. 69-75, 2014.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron (III) citrate. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1033-1039, 2011.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANONZE-ALBA, A. R.; MALATO, S. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5374-5380, 2012.

TYLER, C. R.; FILBY, A. L.; BICKLEY, L. K.; CUMMING, R.; GIBSON, R.; LABADIE, P.; KATSU, Y.; LINEY, K. E.; SHEARS, J. A.; SILVA-CASTRO, V.; URUSHITANI, H.; LANGE, A.; WINTER, M. J.; IGUCHI, T.; HILL, E. M. Environmental health impacts of equine estrogens derived from hormone replacement therapy. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 10, p. 3897-3904, 2009.

VAICUNAS, R.; INANDAR, S.; SUDARSHAN, D.; AGA, D. S.; ZIMMERMAN, L.; SIMS, J. T. Statewide survey of hormones and antibiotics in surface waters of Delaware. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 49, n. 2, p. 463-474, 2013.

VILLOTA, N.; LOMAS, J. M.; CAMARERO, L. M. Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo-Fenton technology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 113-119, 2016.

XIAO, J.; WANG, C.; LYU, H.; JIANG, C.; LEI, Y. Enhancement of Fenton degradation by catechol in a wide initial pH range. **Separation and Purification Technology**, v. 169, p. 202-209, 2016.

ZANTA, C. L. P. C.; FRIEDRICH, L. C.; MACHULEK, A. Jr.; HIGA, K. M.; QUINA, F. H. Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction. **Journal of Hazard Materials**, v. 178, p. 258-263, 2010.

ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUM, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 404-411, 2013.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen-peroxide – the photo-Fenton reaction. **Journal of the Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 2, p. 313-319, 1992.

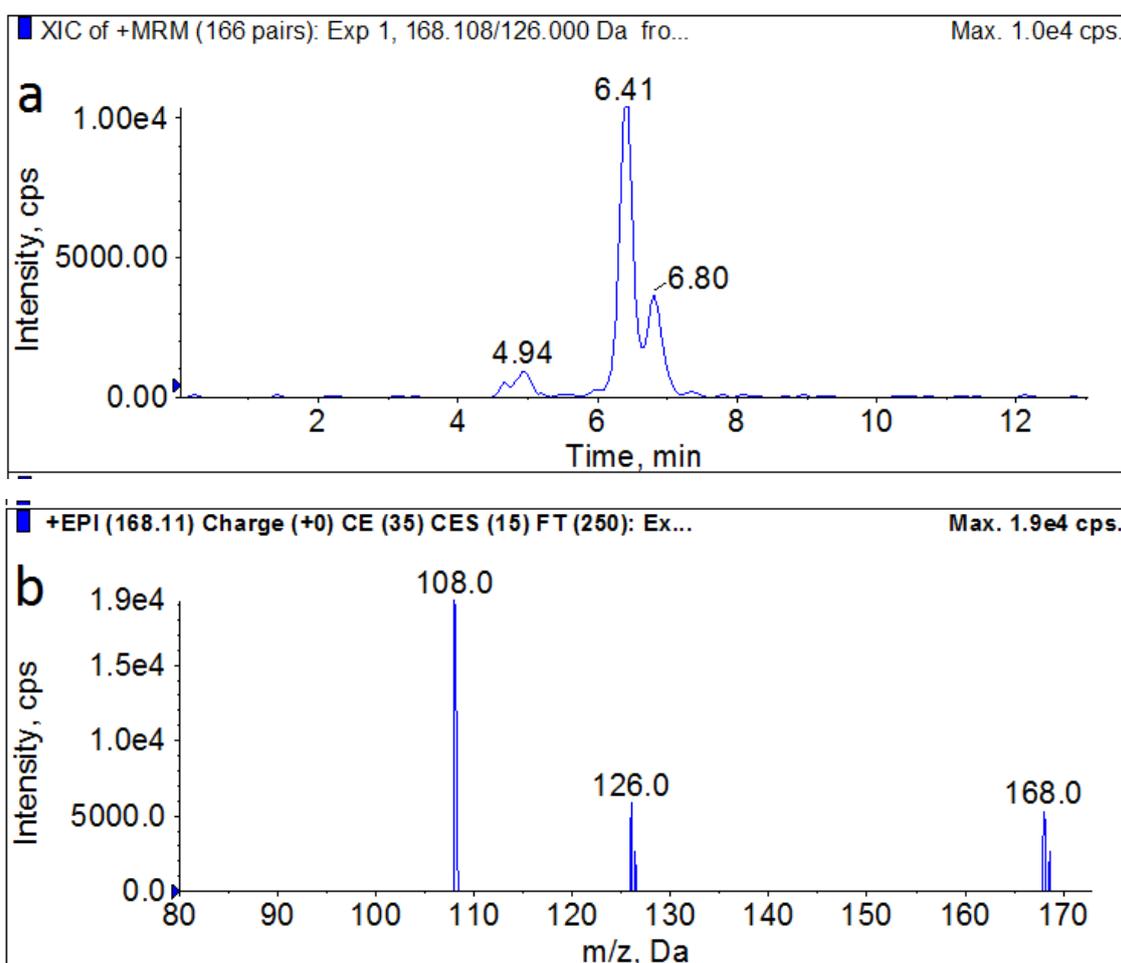
ZHANG, R.; TANG, J.; LI, J.; CHENG, Z.; CHAEMFA, C.; LIU, D.; ZHENG, Q.; SONG, M.; LUO, C.; ZHANG, G. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China. **Science of the Total Environment**, v. 450/451, n. 15, p. 197-204, 2013.

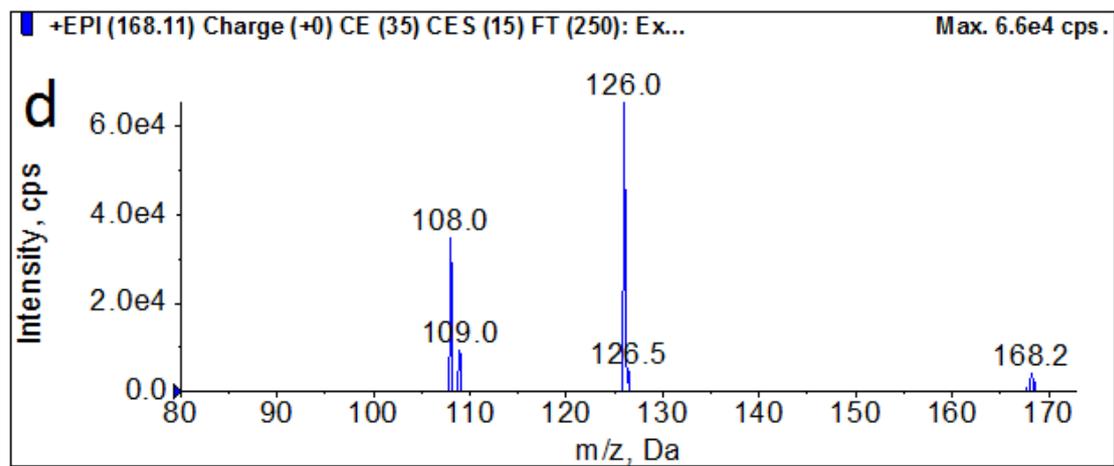
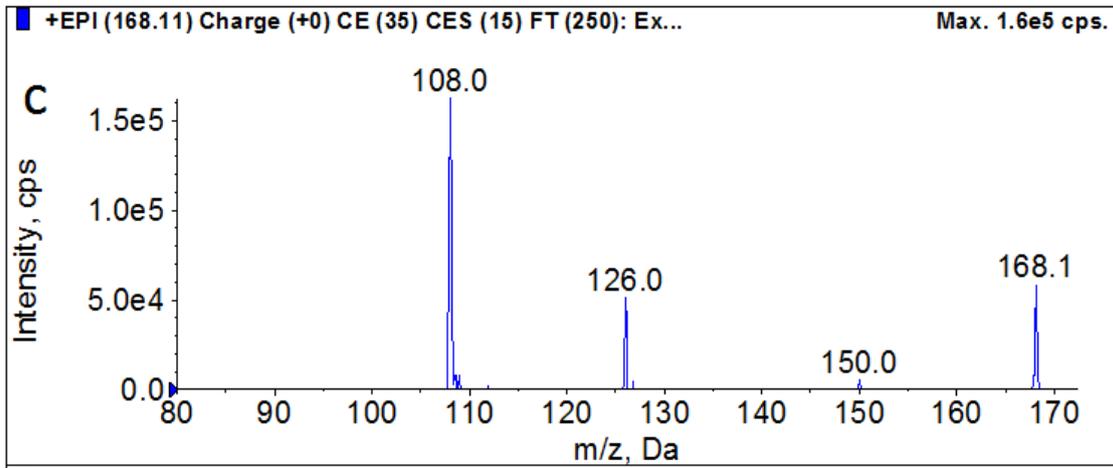
ZORITA, S.; MARTENSSON, L.; MAHIASSON, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2760-2770, 2009.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; REITANO, G.; BAGNATI, R.; CHIABRANDO, C.; POMATI, F.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 1, p. 15-21, 2006.

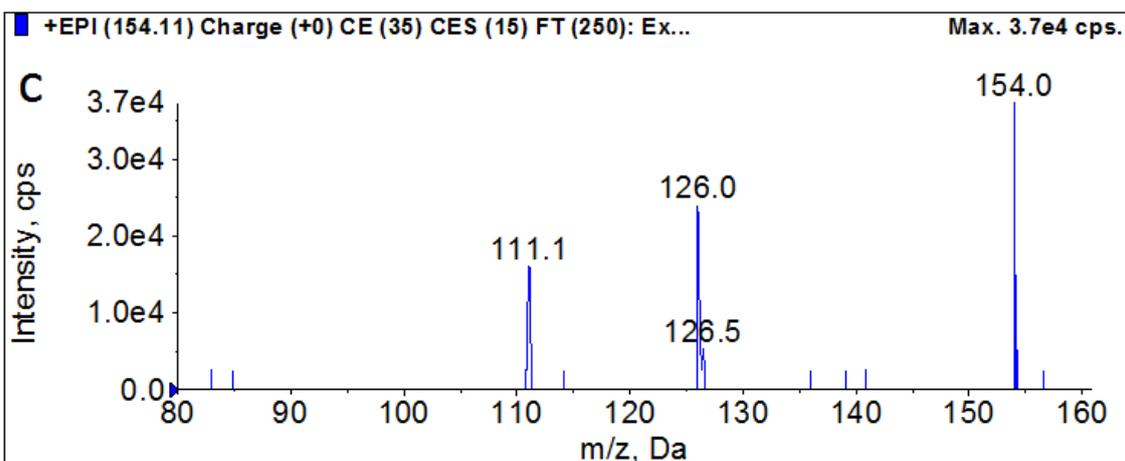
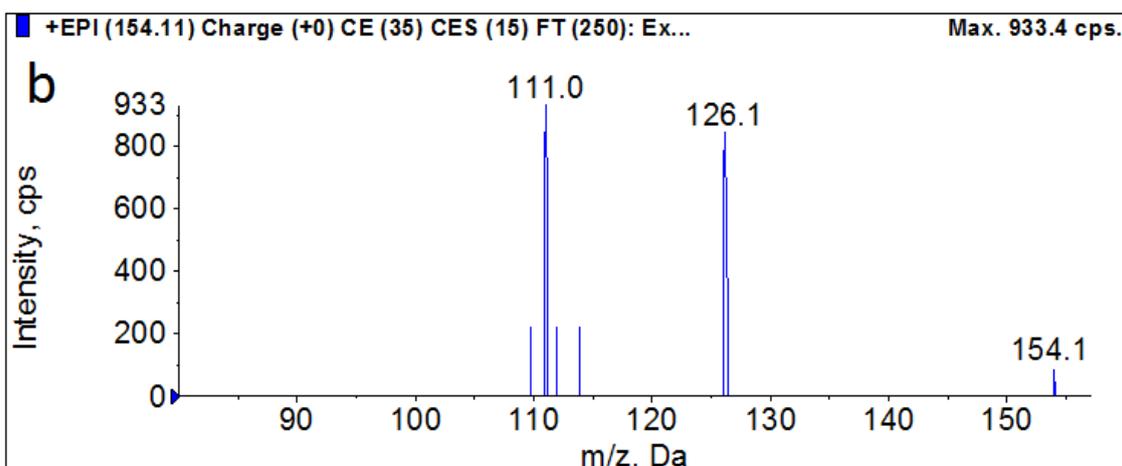
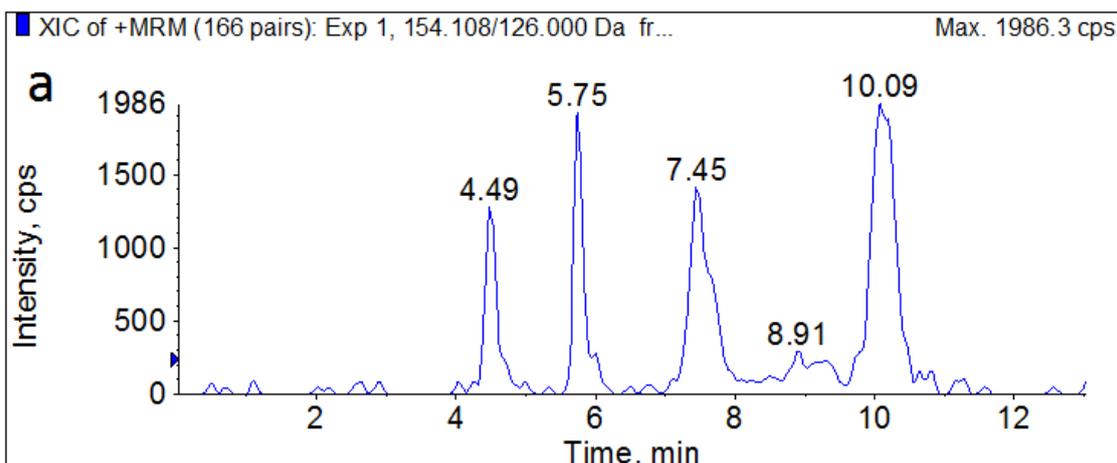
ANEXO

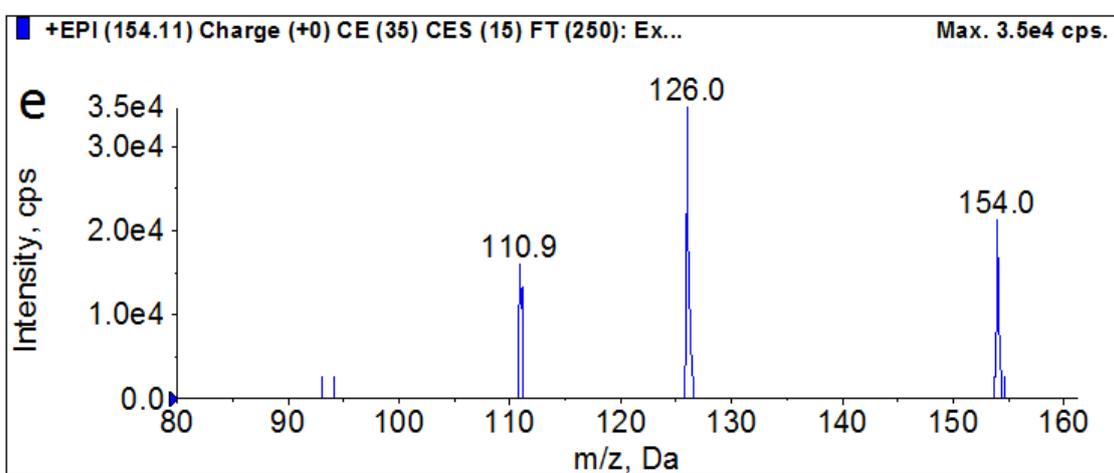
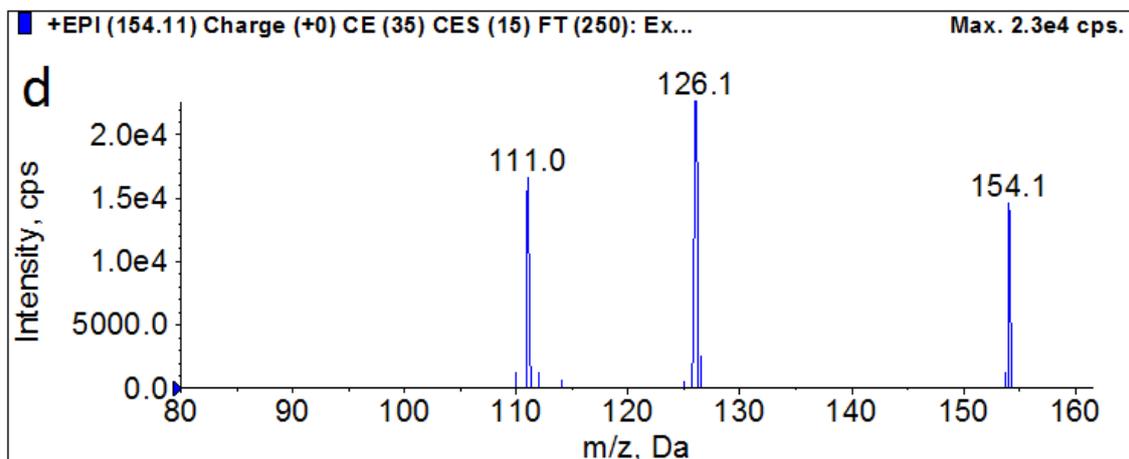
Anexo A1. (a) Cromatograma LC-MS do íon extraído de m/z 168 após 20 min da degradação de paracetamol pelo processo Fenton, (b) Espectro MS/MS do íon fragmento m/z 168 de tempo de retenção 4,94 min, (c) 6,41 min e (d) 6,80 min.



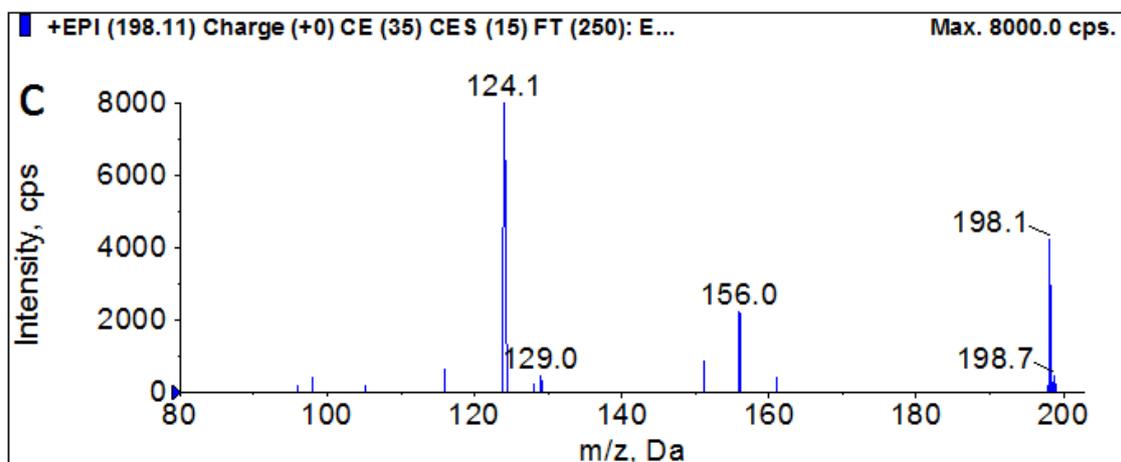
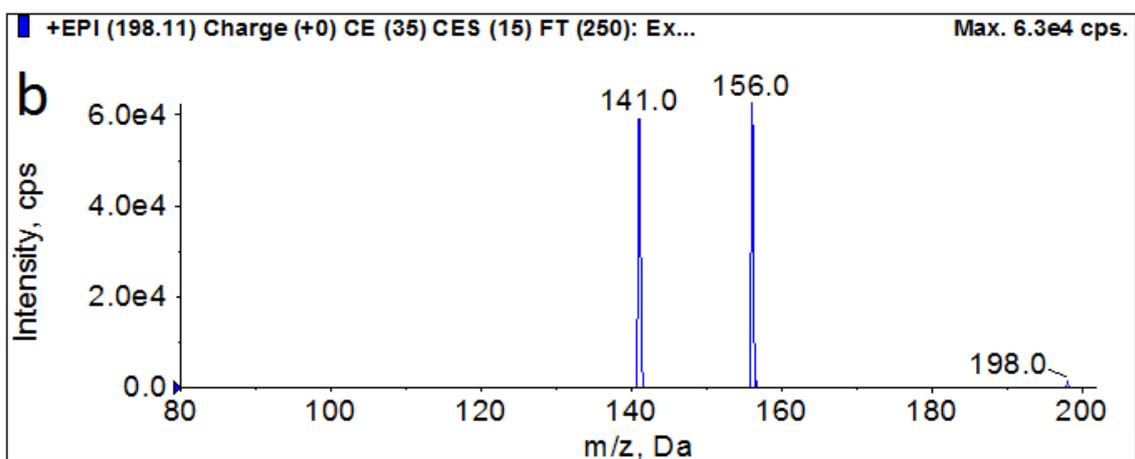
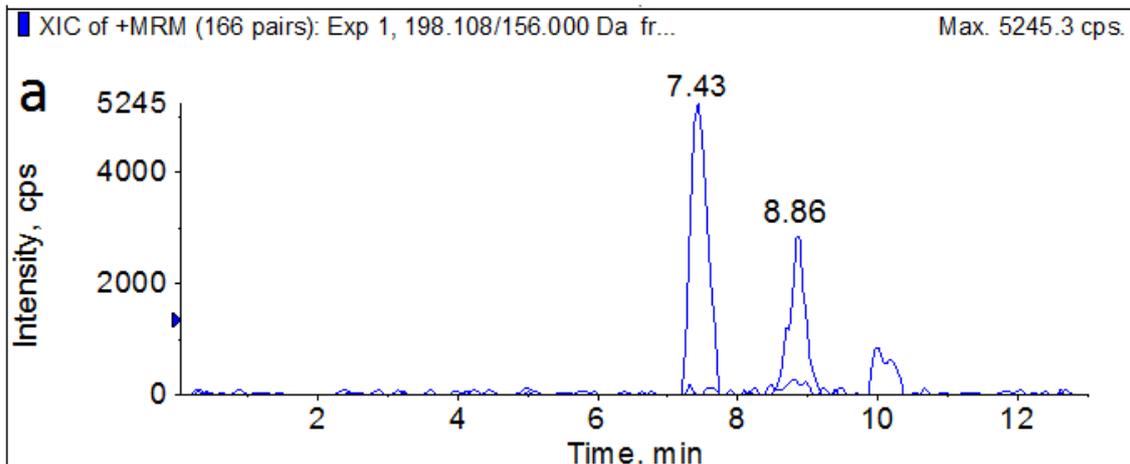


Anexo A2. (a) Cromatograma LC-MS do íon extraído de m/z 154 após 20 min da degradação de paracetamol pelo processo Fenton, (b) Espectro MS/MS do íon fragmento m/z 154 de tempo de retenção 4,49 min, (c) 5,75 min, (d) 7,45 min e (e) 10,09 min.





Anexo A3. (a) Cromatograma LC-MS do íon extraído de m/z 198 após 20 min da degradação de paracetamol pelo processo Fenton, (b) Espectro MS/MS do íon fragmento m/z 198 de tempo de retenção 7,43 min e (c) 8,86 min.



Anexo A4. (a) Cromatograma LC-MS do íon extraído de m/z 330 após 10 min da degradação de ciprofloxacino pelo processo Fenton e (b) Espectro MS/MS do íon fragmento m/z 330 de tempo de retenção 3,30 min.

