

## ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES POLUENTES PERSISTENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS

Vanessa O. M. Cavalcanti<sup>1</sup>; Évanne R. S. Santos<sup>1</sup>; Cecília G. S. da Silva<sup>2</sup>; Marina G. Silva<sup>1</sup>; Ingrid L. S. Santana<sup>1</sup>; Fernanda S. Silva<sup>1</sup>; Maurício A. M. Sobrinho<sup>1</sup>; Daniella C. Napoleão<sup>1</sup>

*1 Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Departamento de Engenharia Química, Recife – PE.*

*2 Instituto Federal de Pernambuco, Campus Recife, Recife – PE.*

**Palavras-Chave:** Fármacos, corantes, catalisador.

### Introdução

A poluição da água, em função do desenvolvimento da indústria, vem se tornando um dos maiores problemas ambientais. Os poluentes mais comuns são corantes orgânicos tóxicos, fármacos e metais pesados (Ren *et al.* 2021). Anualmente, mais de 175.000 toneladas de corantes são lançadas em fontes de água. Esses compostos são reconhecidos como contaminantes persistentes devido à sua resistente presença no meio ambiente (Radičić *et al.* 2024). Assim como os corantes, os compostos farmacêuticos também têm ganhado atenção por possuírem características recalcitrantes e por isso, nas últimas décadas, a ocorrência em ambientes aquáticos tem se tornado constante (Erdem; Erdem 2024).

Muitos métodos convencionais para remoção desses contaminantes apresentam baixa eficiência, sobretudo no que diz respeito aos tratamentos físico-químicos convencionais. Consequentemente, métodos não tóxicos com rápida taxa de degradação têm se destacado. Existem muitas tecnologias diferentes aplicadas na descontaminação de águas residuais, incluindo filtração por membrana, adsorção, redução eletroquímica e processos oxidativos avançados (POA) (Ren *et al.* 2021; Erdem; Erdem 2024).

Desta forma, essas diferentes tecnologias de tratamento são avaliadas como métodos complementares aos processos convencionais empregados nas estações de tratamento. Dentre elas, os POA têm se mostrado capazes de promover eficientemente a degradação de compostos recalcitrantes (Santana *et al.* 2023).

Entre os POA estão os processos que utilizam a reação de Fenton, que tem como principal característica a degradação de poluentes orgânicos persistentes a partir da geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), através do uso combinado de um forte agente oxidante e íons de ferro. De uma perspectiva de desenvolvimento econômico e social, é necessário encontrar condições de reação mais brandas e catalisadores eficazes para remover vários poluentes das águas residuais (Radičić *et al.* 2024). No entanto essas reações possuem certas limitações, incluindo alta perda de catalisador, uma estreita faixa operacional de pH e a geração de uma grande quantidade de lodo de ferro. Para superar essas limitações, estudos têm aplicado processos Fenton heterogêneos, os quais utilizam materiais catalisadores naturais ou sintéticos insolúveis em meio aquoso (Zhang *et al.* 2025).

Entre os materiais catalíticos a base de ferro, a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) tornou-se uma das melhores escolhas para aplicações práticas devido ao seu estoque abundante, baixo preço e alto desempenho catalítico por possuir uma alta capacidade de absorção de luz (Li *et al.* 2023). Esse

desempenho pode ser melhorado através da diversificação de suas funções a partir de sistema de heterojunção. Um dos materiais que tem se destacado por possuir propriedades atraentes é o óxido de zinco (ZnO) (Awais *et al.* 2024).

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo verificar a eficiência de um catalisador composto por FeS<sub>2</sub> e ZnO na degradação de soluções contendo diferente poluentes orgânicos persistentes, sendo eles corantes têxteis, alimentícios e fármacos. Para tal, testes preliminares de fotólise e fotoperoxidação foram realizados com objetivo de comparar a eficiência de degradação com o processo foto-Fenton heterogêneo.

## Material e Métodos

### 1. Solução trabalho

Foram preparadas três misturas aquosas dos contaminantes. A primeira se deu através dos corantes alimentícios: amarelo crepúsculo (F. TRAJANO) e amarelo tartrazina (F. TRAJANO). A segunda foi composta com os corantes têxteis vermelho reativo (F. TRAJANO) e azul turquesa (F. TRAJANO). Por fim, a terceira composta pelos fármacos atenolol (GLOBO) e propranolol (GLOBO). Ressalta-se que as concentrações das três soluções aquosas foram de 10 mg·L<sup>-1</sup> de cada contaminante em estudo.

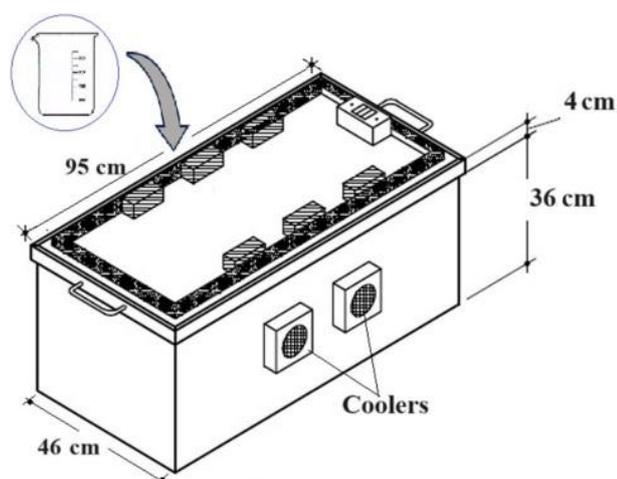
### 2. Identificação e quantificação dos contaminantes

A identificação e quantificação dos corantes e fármacos foram realizadas utilizando espectrofotometria de ultravioleta/visível através de curvas analíticas (de 0,5 a 15 mg·L<sup>-1</sup>). Os comprimentos de onda característicos foram determinados através de varredura espectral de 200 a 700 nm. Para esta etapa, utilizou-se um equipamento da Thermoscientific (Modelo Genesys).

### 3. Estudo de degradação

Inicialmente, foram testados os processos de fotólise e fotoperoxidação com objetivo de verificar a influência no percentual de degradação dos contaminantes. Após 120 min de tratamento, as soluções foram quantificadas, e a eficiência de cada processo foi avaliada através da obtenção do percentual de degradação. Em seguida, testou-se o processo foto-Fenton heterogêneo, utilizando 1 g·L<sup>-1</sup> do catalisador misto FeS<sub>2</sub>ZnO. Para tal, empregou-se como agente oxidante o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 35% v/v (Êxodo), devidamente padronizado, com concentração de 100 mg·L<sup>-1</sup>. As soluções aquosas contendo os contaminantes foram tratadas em reator de bancada equipado com 3 lâmpadas UV-C (OSRAM), dispostas em paralelo com 90 cm de comprimento e potência total de 90 W (Figura 1).

Figura 1 – Desenho esquemático do reator de bancada equipado com lâmpadas UV-C



Fonte: adaptado de Cavalcanti *et al.* (2024)

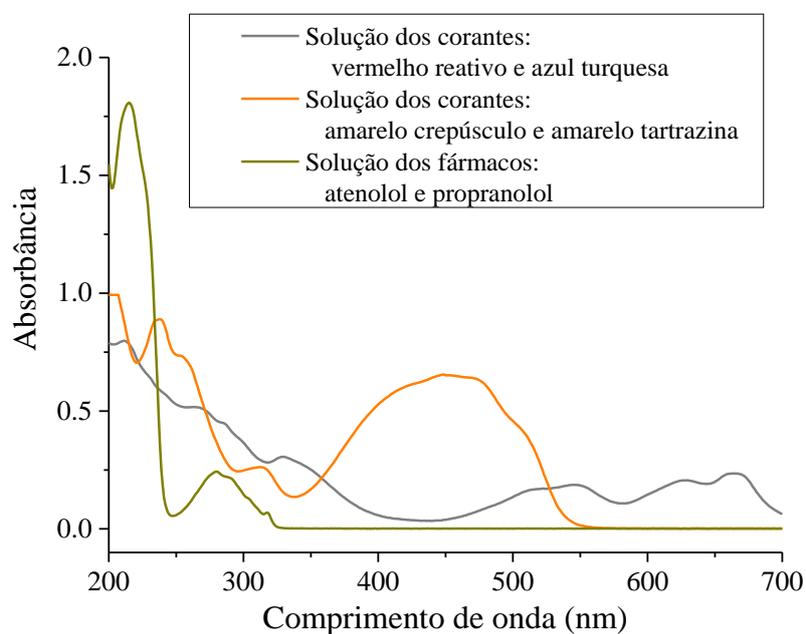
Os experimentos foram realizados sem agitação, utilizando 50 mL das soluções de trabalho em béqueres de 100 mL. Vale ressaltar que a câmara de irradiação empregada possui revestimento com folha de alumínio de modo a aumentar sua eficiência.

## Resultados e Discussão

### Identificação dos contaminantes

Inicialmente, realizou-se a identificação dos comprimentos de onda característicos das misturas aquosas dos diferentes contaminantes. Sendo assim, as varreduras espectrais, realizadas entre 200 e 700 nm, podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 - Espectro das misturas aquosas de: a) vermelho reativo e azul turquesa, b) amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina e c) atenolol e propranolol, com concentração de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada analito.



Na Figura 2, é possível observar o espectro obtido para a mistura dos corantes têxteis vermelho reativo e azul turquesa (VA), em que é possível observar cinco picos característicos dessa mistura, sendo eles: 211, 263, 329, 545, 667 nm. Nota-se que essa solução apresenta picos de absorção significativos em torno da região visível, comportamento também observado para a mistura dos corantes amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina (ACT). Esta solução apresentou três picos, sendo os dois últimos referentes aos grupamentos cromóforos (312 e 451 nm) e o primeiro a presença dos auxocromos (238 nm).

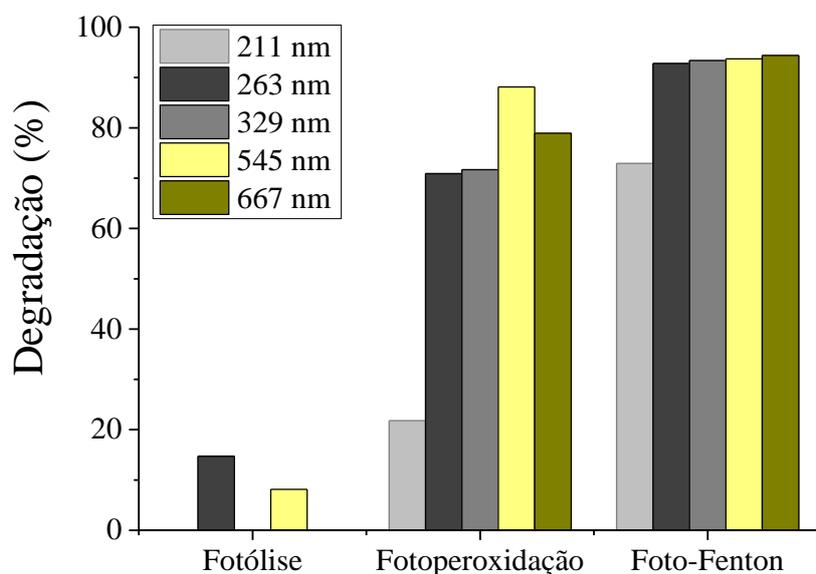
Ainda na análise da Figura 2, verifica-se que o espectro da solução com os fármacos atenolol e propranolol (AP) apresentou dois picos de maior intensidade, localizados em 217 e 281 nm. Comportamento comumente verificado em fármacos, por apresentar absorção na região do ultravioleta (UV). Desta forma, esta etapa da pesquisa foi importante para determinar os  $\lambda$  característicos de cada mistura aquosa.

Após selecionar os  $\lambda$  característicos de cada mistura, as curvas analíticas construídas na faixa de concentração de 0,5 a 15 mg·L<sup>-1</sup> apresentaram coeficiente de correlação (r) superiores a 0,998, valores superiores aos exigidos pela ANVISA.

### Estudo de degradação

Anterior aos estudos de degradação, testes para verificar a influência da fotólise foram realizados. Os resultados obtidos para esse processo, assim como para a fotoperoxidação e foto-Fenton heterogêneo no tratamento da solução aquosa composta pelos corantes VA, podem ser verificados Figura 3.

Figura 3 – Resultados dos ensaios de degradação dos corantes VA em mistura aquosa.

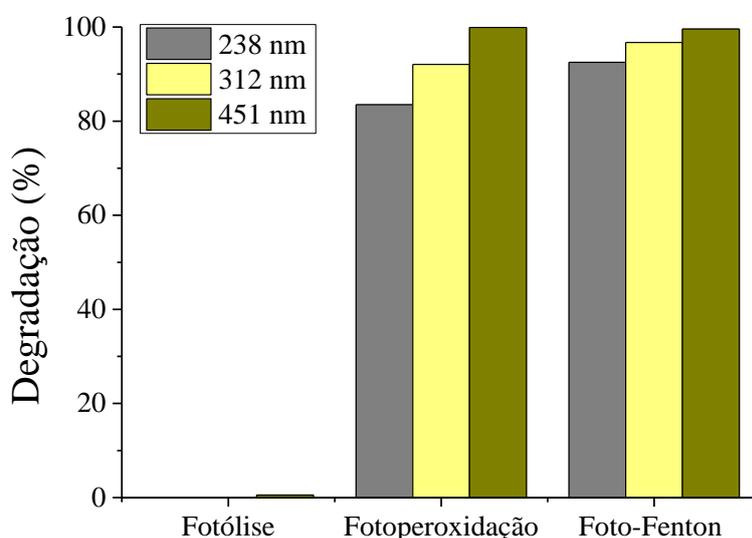


Por meio da figura 3 é possível verificar que o processo de fotólise apresentou baixas degradações (<17%) para o monitoramento realizado em 211 e 545 nm, além de não degradar os demais grupos monitorados. Isso mostra que a fotólise por si só não é eficiente para degradar os compostos nas condições utilizadas. Os autores Sartaj *et al.* (2020) estudaram a degradação do corante alimentício eritrosina. Os autores observaram comportamento semelhante após 120 min de reação. Foi visto que o processo de fotólise utilizando radiação UV promoveu degradação inferior a 10 % do contaminante. A fotoperoxidação conduziu a uma melhora

significativa na degradação para todos os comprimentos de onda, com percentual mais alto ocorrendo em 545 nm (88%). Em 211 nm foi observada a menor taxa de degradação, fato que pode ser explicado pela maior recalcitrância dos grupamentos aromáticos característicos deixa faixa do espectro. Isso indica que a fotoperoxidação é mais eficaz que a fotólise, sendo mais eficiente nos  $\lambda$  da região do visível. Os ensaios com o POA foto-Fenton heterogêneo se destacam como os mais eficientes entre os processos avaliados, com quase 100% de degradação observada em todos os comprimentos de onda monitorados, indicando ser o tratamento mais adequado para os corantes em estudo.

A segunda solução analisada, composta pela mistura dos corantes ACT, apresentou os resultados dispostos na Figura 4.

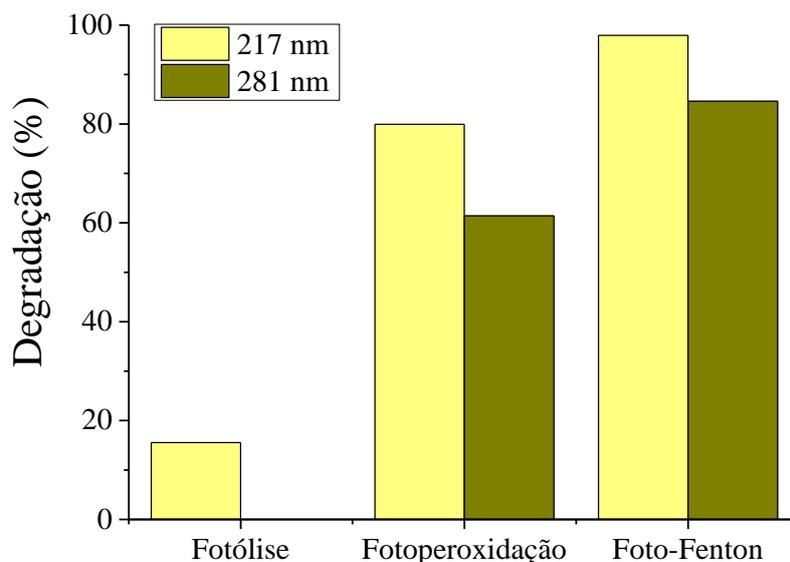
Figura 4 - Resultados dos ensaios de degradação dos corantes ACT em mistura aquosa



Através da Figura 4, é possível constatar que o processo de fotólise não conseguiu degradar os corantes alimentícios, isso indica que a luz sozinha, sem a presença de reagentes adicionais, não consegue degradar a mistura dos contaminantes. Em contrapartida, observa-se uma influência significativa do processo de fotoperoxidação, com percentuais de degradação de 83, 92 e 99% para os  $\lambda$  de 238, 312 e 451 nm. A presença do agente oxidante no processo contribuiu significativamente na degradação destes contaminantes. Isto ocorre uma vez que na fotoperoxidação tem-se o uso associado de radiação e agente oxidante, promovendo a quebra mais rápida da molécula do reagente em radicais hidroxilas, gerando uma reação indireta mais enérgica, conforme descrito por Thind, Kumari e John (2018).

Ainda analisando a Figura 4 verifica-se que o processo foto-Fenton também se mostrou eficiente, com degradação elevada de todos os grupos monitorados (entre 93 e 99%). Esse resultado indica que a combinação de luz, peróxido de hidrogênio e íons de ferro é eficaz para degradar os corantes em questão. Por fim, a terceira solução aquosa analisada, composta pelos fármacos AP em mistura, apresentaram os seguintes resultados (Figura 5).

Figura 5 - Resultados dos ensaios de degradação dos fármacos AP em mistura aquosa



A Figura 5 mostra que a degradação por fotólise, seja em 217 ou 281 nm, é mínima, com valores muito baixos de degradação. Isso indica que apenas a radiação UV-C, nesses comprimentos de onda, não é suficiente para promover a degradação significativa dos contaminantes. A fotoperoxidação apresenta uma degradação moderada quando comparada aos demais processos utilizados. Observa-se uma maior eficiência no  $\lambda$  de 217 nm, isso sugere que a combinação de luz com peróxido de hidrogênio é mais eficiente para os grupamentos monitorados neste comprimento de onda, provavelmente devido à maior absorção de energia para ativar o peróxido de hidrogênio e gerar espécies reativas de oxigênio. Por outro lado, o processo foto-Fenton heterogêneo mostra os melhores resultados, com percentuais de degradação de 98% em 217 nm e cerca de 85% em 281 nm, indicando alta eficiência no tratamento desses fármacos.

### Conclusões

Através dos ensaios realizados, foi possível concluir que dentre os tratamentos estudados a fotólise é o menos eficiente, com impacto insignificante para promover a degradação dos corantes e fármacos selecionados. A fotoperoxidação, de uma maneira geral, conseguiu promover uma degradação dos contaminantes quando comparada com o processo anterior, no entanto, mostrou resultados inferiores aos promovidos pelo processo foto-Fenton heterogêneo, sendo este o mais eficiente. Dessa forma, através de todos os resultados encontrados, foi revelado que o material utilizado como catalisador da reação (catalisador misto de pirita e óxido de zinco), atendeu ao objetivo inicial do trabalho, aumentando a eficiência de degradação de todos os contaminantes estudados, através do uso combinado com radiação UV-C e  $H_2O_2$ .

### Agradecimentos

À FACEPE pela concessão da bolsa e pela disponibilidade de recursos através do projeto APQ 0947-3.06/22 e à FADE/UFPE.

## Referências

AWAIS, M.; HUSSAIN, R.; SHAH, A.; ALAJMI, M. F.; MARYAM, R.; HUSSAIN, A.; KHAN, S. U.; Rahman, S. Design of novel FeSe<sub>2</sub>/ZnO composites and their application in photodegradation of methylene blue. *Physica B: Condensed Matter*, 685, 416048, 2024.

CAVALCANTI, V. O. M.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTANA, I. L. S.; SANTANA, R. M. R.; LUCENA, A. L. A.; SOBRINHO, M. A. M. Production of pyrite-based catalysts supported on graphene oxide and zinc oxide to treat drug mixture via advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024. Impresso: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34931-1>

ERDEM, H.; ERDEM, M. Effect of log K<sub>ow</sub> on the degradation of pharmaceutically active compounds in a heterogeneous catalytic persulfate activation system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (1), 111720, 2024.

LI, X.; TONG, W.; SONG, W.; SHI, J.; ZHANG, Y. Performance of tribocatalysis and tribo-photocatalysis of pyrite under agitation. *Journal of Cleaner Production*, 414, 137566, 2023.

LUCENA, A. L. A.; SANTANA, R. M. R.; ALMEIDA, L. C.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Evaluation of combined radiation for the treatment of lamivudine and zidovudine via AOP. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 28(3), 179-190, 2022.

RADIČIĆ, R.; JUROV, A.; ZAVAŠNIK, J.; KOVAČ, J.; BRUSAR, V.; VDOVIĆ, S.; NOVKO, D.; KRSTULOVIC, N. UV and solar-driven photocatalysis of organic dyes using ZnO-Ag heterojunction nanoparticles synthesized by one-step laser synthesis in water. *Applied Surface Science*, 160498, 2024.

REN, G.; HAN, H.; WANG, Y.; LIU, S.; ZHAO, J.; MENG, X.; LI, Z. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. *Nanomaterials*, 11(7), 1804, 2021.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; MENDONÇA, G. R. K.; SILVA, M. G.; GARCIA, R. R. P.; VINHAS, G. M.; DUARTE, M. M. M. B. Original nanostructured bacterial cellulose/pyrite composite: Photocatalytic application in advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 319, 137953, 2023.

SARTAJ, S.; ALI, N.; KHAN, A.; MALIK, S.; BILAL, M.; KHAN, M.; KHAN, S. Performance evaluation of photolytic and electrochemical oxidation processes for enhanced degradation of food dyes laden wastewater. *Water Science and Technology*, 81, 5, 971-984, 2020.

THIND, P. S.; KUMARI, D.; JOHN, S. TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface methodology. *Journal of environmental chemical engineering*, 6, 3602-3609, 2018.

ZHANG, Q.; LI, J.; LI, Y.; ZHANG, L.; ZHONG, S.; RU, X.; SHU, X. Investigation into the synergistic roles of exposed crystal planes and S vacancies during the photo-Fenton degradation of sulfadiazine via pyrite with three different morphologies. *Separation and Purification Technology*, 353, 128538, 2025.