

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

LUCILENE CÂNDIDA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO
DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO PELO PROCESSO FOTO-FENTON

UBERLÂNDIA

2014

LUCILENE CÂNDIDA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO
DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINO PELO PROCESSO FOTO-FENTON

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Área de concentração: Química Analítica e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2014

LUCILENE CÂNDIDA DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS NA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO
DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINOPELO PROCESSO FOTO-FENTON

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Área de concentração: Química Analítica e Ambiental

Uberlândia, 29 de agosto de 2014.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
(Orientador – UFU)

Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto
(Examinador - UFU)

Profa. Dra. Valéria Almeida Alves
(Examinador - UFTM)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S237 a
2014 Santos, Lucilene Cândida dos, 1986-
Avaliação de parâmetros operacionais na cinética de degradação do
antibiótico ciprofloxacino pelo processo foto-fenton / Lucilene Cândida
dos Santos. - 2014.
89 f. : il.

Orientador: Alam Gustavo Trovó.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Ciprofloxacina - Teses. 3. Esgotos -
Tratamento - Teses. I. Trovó, Alam Gustavo. II. Universidade Federal de
Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 203/PPQUI.

DATA: 29/8/2014

DISCENTE: Lucilene Cândida dos Santos

MATRÍCULA: 11212QMÍ019

TÍTULO DO TRABALHO: Avaliação de parâmetros operacionais na cinética de degradação do antibiótico ciprofloxacino pelo processo foto-Fenton.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química


LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

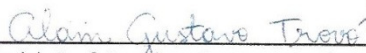
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Avaliação da atividade antimicrobiana, biodegradabilidade e processos fotoquímicos para degradação de antibióticos em diferentes matrizes aquosas.

Às quatorze horas do dia vinte e nove de agosto do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Valéria Almeida Alves, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro; Waldomiro Borges Neto e Alam Gustavo Trovó, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Profª Dra. Valéria Almeida Alves
UFTM


Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto
IQUFU


Orientador(a): Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó – IQUFU

Ao meu marido Márcio Kleicy que esteve ao meu
lado nos momentos mais difíceis deste trabalho.
À minha mãe, que é a razão da minha existência.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por estar comigo em todos os momentos, por me dar o dom da Vida e força pra lutar todos os dias.

À minha mãe Eliane que sempre me apoiou e torceu pelo meu sucesso, que foi uma mulher que lutou muito para me dar o melhor, que me ensinou a valorizar as coisas importantes, que passou por momentos muitos difíceis ao meu lado, mas sempre me protegeu de tudo e de todos. Você é uma mulher especial, minha querida mãe. Te amo muito! Que Deus lhe abençoe e me proporcione muitos momentos de alegria ao seu lado.

Ao meu grande amor, Márcio Kleicy Silva, meu marido, que acompanhou todos os momentos deste trabalho, sempre esteve comigo, me apoiando, sofrendo, me dando força nos momentos de tristeza, pegando no meu pé quando achava necessário, mas sempre ao meu lado, me dando seu amor e sua companhia. Sofremos juntos nessa jornada e sem você tudo seria mais difícil. A cada dia que passa, sei o quanto você é importante na minha vida e espero que continue nela por muitos e muitos anos. Obrigada por tudo e saiba você é um pedaço desse trabalho. Te amo!

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó que, desde o começo, se dispôs a me ajudar, me orientou da melhor forma possível, chamou a atenção quando necessário, e, mesmo a distância por um determinado tempo, me ensinou muita coisa.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado por disponibilizar espaço físico para execução do presente trabalho e ajuda quando solicitado. Aos integrantes do Laboratório de Fotoquímica – LAFOT, pela colaboração e acolhimento.

À minha grande amiga Valdislaine por ter me ajudado nos experimentos, com as conversas nas horas vagas de laboratório, das experiências em sala de aula. Nossas discussões iam longe que o tempo parecia voar de tanto assunto que tínhamos. Você também foi

fundamental para a realização deste trabalho e espero que nossa amizade perdure por muito tempo. Aprendi muito contigo e a cada dia te admiro mais pela sua determinação, dedicação, inteligência e força. Você é uma guerreira e terá muito sucesso, pode ter certeza disso. Muito obrigada!

Ao meu padrasto Luiz que está há tantos anos na minha vida, que jamais me tratou de forma diferente a não ser como filha. A sua vinda para nossa família me trouxe uma nova irmã, Elizabeth, na qual tenho um grande carinho. Acompanhei desde criança, e, agora é mãe de uma linda menina (como o tempo passa!).

Ao meu irmão Mayke que, embora seja pequeno (ou quase!), sei que ainda vai me dar muitas alegrias e me deixar orgulhosa de muita coisa. Quero ser sempre motivo de orgulho para você.

À minha tia Jacqueline e seu marido Aluísio que me acolheram em sua casa e me deram muito mais que um abrigo pra ficar; deram-me apoio, força, conselhos e torceram muito por mim. Sem vocês essa caminhada seria muito mais difícil, serei grata pelo resto da vida. Muito obrigada.

Ao meu padrinho José Humberto, a quem tenho um carinho e admiração enorme. É um dos responsáveis por eu conseguir chegar até aqui. Ajudou-me em muitas situações de aperto. Quero ser sempre motivo de orgulho pra você. Te amo muito!

Aos meus tios, primos e familiares que sempre torceram pelo meu sucesso e me apoiaram.

Aos meus novos amigos de laboratório: Valdislaine, Vinícius, Batuirá, Oswaldo, Bianca e Jader; vocês foram muito importantes nessa fase da minha vida, seja com ensinamentos ou disposição em ajudar. Ao Físico e técnico do laboratório Paulo Souza Müller Júnior, sempre prestativo nas horas de desespero, ajudando da melhor maneira.

Aos colegas do laboratório multiusuário que sofreram junto comigo, às vezes tarde da noite e nos fins de semana. Ao responsável pelo laboratório Me. Roni por ajudar no manuseio do cromatógrafo.

Aos meus amigos, colegas de trabalho que me ajudaram e torceram pelo meu sucesso direta ou indiretamente.

Ao Instituto de Química (IQUFU) pela oportunidade de crescimento profissional e intelectual.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia-MG (DMAE), pela disponibilização do efluente de estação de tratamento de esgoto, e pelo ótimo atendimento prestado.

À FAPEMIG e CNPq pelo suporte financeiro.

“No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.”
Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação do antibiótico ciprofloxacino – CIP ($33,1 \text{ mg L}^{-1}$) pelo processo foto-Fenton utilizando radiação artificial. Primeiramente avaliou-se diferentes concentrações de Fe^{3+} ($1,4$, $5,6$, $11,2$ e $16,8 \text{ mg L}^{-1}$) na cinética de remoção de CIP e carbono orgânico dissolvido - COD (mineralização), bem como no consumo de H_2O_2 utilizando-se 510 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH $2,5$ - $2,8$. A concentração de CIP ficou abaixo do limite de quantificação do equipamento - LQ ($< 0,163 \text{ mg L}^{-1}$) em apenas 2 minutos, para todas as concentrações de Fe^{3+} avaliadas, não sendo possível verificar o efeito deste parâmetro operacional para a remoção de CIP. Em relação aos resultados de mineralização e consumo de H_2O_2 , o melhor ajuste matemático observado para todos os dados experimentais obtidos nos diferentes níveis de concentração de Fe^{3+} avaliados foi de primeira ordem. Além disso, foi observado que o aumento da concentração de Fe^{3+} resultou num aumento proporcional na velocidade de mineralização e de consumo de H_2O_2 , sendo a concentração de $11,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{3+} escolhida para os experimentos posteriores. A seguir, foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de H_2O_2 (85 , 170 , 340 , 510 e 680 mg L^{-1}) na cinética de mineralização de CIP e consumo de H_2O_2 utilizando a melhor concentração de Fe^{3+} ($11,2 \text{ mg L}^{-1}$), e, em pH $2,5$ - $2,8$. Comportamento semelhante ao observado para as diferentes concentrações de Fe^{3+} foi obtido, melhor ajuste matemático para a mineralização de CIP e consumo de H_2O_2 sendo de primeira ordem. A velocidade de mineralização de CIP também aumentou proporcionalmente com a concentração de H_2O_2 , contudo até um determinado valor de H_2O_2 (340 mg L^{-1}). Acima desta concentração, houve um decréscimo na velocidade de mineralização devido à ocorrência de reações ineficientes. Estes resultados, demonstram a importância de avaliar os parâmetros operacionais, tais como as concentrações dos reagentes de Fenton, a fim de otimizar a eficiência do processo de fotodegradação, bem como reduzir os custos dos processos com reagentes químicos. Assim, as melhores concentrações obtidas experimentalmente em água deionizada (AD) em relação aos parâmetros operacionais avaliados considerando a mineralização de CIP utilizando radiação artificial foram: $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$. Sob tais condições experimentais, a influência de diferentes matrizes aquosas (água de mar simulada – AM, e, efluente tratado de estação de tratamento de esgoto - ETE) na degradação de CIP foi avaliada, e os resultados foram comparados aos obtidos em AD. A completa remoção de CIP (considerando o LQ do equipamento) foi influenciada pela composição da matriz, uma vez que em AD ocorreu após 2 minutos do processo foto-Fenton, enquanto que 10 minutos foram necessários para a AM e efluente de ETE. Isto ocorreu provavelmente devido à presença de ânions inorgânicos (cloreto e sulfato) em AM, os quais formam complexos estáveis com ferro, e que também atuam como sequestradores de radicais hidroxilas, assim como pela presença de matéria orgânica natural presente no efluente de ETE, a qual também compete com o composto-alvo pelos radicais hidroxila, influenciando assim o processo de degradação. Baseado nos resultados obtidos neste trabalho pode ser observado que o processo foto-Fenton pode ser uma alternativa de tratamento de águas contendo CIP, pois houve completa remoção de CIP (considerando o LQ do equipamento) após apenas 2 minutos, seguido de 75% de remoção de COD e redução da toxicidade aguda para *A. salina* de $76,7\% \pm 4,7\%$ para $20,0\% \pm 10,0\%$ após 60 minutos. Visto que vários efeitos ecotoxicológicos estão associados aos resíduos de fármacos, em específico antibióticos, presentes nos ambientes aquáticos e que os processos convencionais não conseguem removê-los eficientemente, a aplicação deste processo se mostra bastante viável.

Palavras-chave: Fármacos. Efluente de estação de tratamento de esgoto. Processos oxidativos avançados. Águas superficiais. Toxicidade.

ABSTRACT

In this work the degradation of the antibiotic ciprofloxacin – CIP (33.1 mg L^{-1}) by photo-Fenton process using artificial radiation was evaluated. First, the effect of different concentrations of Fe^{3+} (1.4 , 5.6 , 11.2 and 16.8 mg L^{-1}) on the kinetics of CIP and dissolved organic carbon – DOC (mineralization), as well as the consumption of H_2O_2 using 510 mg L^{-1} of H_2O_2 and pH 2.5 - 2.8 was studied. The CIP concentration was below of the quantitation limit of the equipment - LQ ($<0.163 \text{ mg L}^{-1}$) in just 2 minutes, for all concentration of Fe^{3+} evaluated, it was not possible to verify the effect of this operating parameter for the removal of CIP. Regarding the results of mineralization and consumption of H_2O_2 , the best fit mathematical observed for all the experimental data obtained at different concentrations of Fe^{3+} evaluated, was first order. Furthermore, it was observed that the concentration of Fe^{3+} resulted in a proportional increase in the rate of mineralization and consumption of H_2O_2 , being the concentration of 11.2 mg L^{-1} of Fe^{3+} chosen for the subsequent experiments. Next, the effect of different concentrations of H_2O_2 (85 , 170 , 340 , 510 and 680 mg L^{-1}) on kinetics of CIP mineralization and consumption of H_2O_2 using the best concentration of Fe^{3+} (11.2 mg L^{-1}), and at pH 2.5 - 2.8 was evaluated. Similar behavior observed for the different concentrations of Fe^{3+} was obtained, the best mathematical fit for CIP mineralization and H_2O_2 consumption was of first order. The rate of CIP mineralization also increased proportionally with H_2O_2 concentration, but up to a certain amount of H_2O_2 (340 mg L^{-1}). Above of this concentration, there was a decrease in the rate of mineralization due to the occurrence of inefficient reactions. These results demonstrate the importance of evaluating the operational parameters, such as the concentrations of Fenton's reagents, in order to optimize the efficiency of the photodegradation process, as well as reduce the costs of processes with chemical reagents. Thus, the best concentrations obtained experimentally in deionized water (DW) in relation to the operational parameters evaluated considering the CIP mineralization using artificial radiation were: $[\text{Fe}^{3+}] = 11.2 \text{ mg L}^{-1}$ and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$. Under these experimental conditions, the influence of different aqueous matrices (simulated seawater - SW and treated effluent from sewage treatment plant - STP) in the CIP degradation was evaluated, and the results were compared to those obtained in DW. Complete removal of CIP (considering the LQ equipment) was influenced by the composition of the matrices, since in DW occurred after 2 minutes of the photo-Fenton process, while 10 minutes were required in SW and STP effluent. This is probably due to the presence of inorganic anions (chloride and sulphate) in SW, which form stable complexes with iron, and also act as scavengers of hydroxyl radicals, as well as by the presence of natural organic matter present in the effluent of STP, which also competes with the target-compound by hydroxyl radicals, influencing the degradation process. Based on the results obtained in this work, it was observed that the photo-Fenton process can be an alternative of treatment to waters containing CIP, since there was complete removal of CIP (considering the LQ equipment) after only 2 minutes, followed by 75% of DOC removal and reduction of acute toxicity to *A. saline* from $76.7\% \pm 4.7\%$ to $20.0\% \pm 10.0\%$ after 60 minutes. Since several ecotoxicological effects are associated with waste pharmaceuticals, in specific antibiotics, in aquatic environments and conventional processes fail to remove them efficiently, the application of this process appears quite feasible.

Keywords: Pharmaceuticals. Sewage treatment plant effluent. Advanced oxidation processes. Surface waters. Toxicity.

LISTA DE LEGENDAS DAS FIGURAS

Figura 1.	Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.	23
Figura 2.	Fórmula estrutural do ácido nalidíxico.	26
Figura 3.	Fórmula estrutural da (A) flumequina e (B) ácido oxolínico.	27
Figura 4.	Fórmula estrutural do norfloxacino; em destaque o grupo piperazinil.	29
Figura 5.	Fórmula estrutural do CIP ($C_{17}H_{18}FN_3O_3 = 331,3 \text{ g mol}^{-1}$).	30
Figura 6.	Foto do reator com lâmpada (A) e do sistema (B) utilizado durante a fotodegradação de CIP com radiação artificial.	43
Figura 7.	Espectro de absorção do peróxido de hidrogênio, vanadato e vanadato na presença de peróxido de hidrogênio.	47
Figura 8.	Espectro de absorção de CIP (10 mg L^{-1}) em água deionizada.	51
Figura 9.	Curva analítica de calibração obtida para o intervalo de concentração de CIP entre $0,05$ e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$.	52
Figura 10.	Curva analítica de calibração obtida para o intervalo de concentração de CIP entre $0,2$ e 50 mg L^{-1} .	54
Figura 11.	Curvas analíticas de calibração obtidas para (A) carbono total e (B) carbono inorgânico.	55
Figura 12.	Curva analítica de calibração obtida para peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio.	56
Figura 13.	Curva dose-resposta obtida para os microcrustáceos de <i>A. salina</i> expostos as soluções de CIP em diferentes valores de concentrações (entre $0,0125$ e 50 mg L^{-1}).	60
Figura 14.	Influência da concentração de Fe^{3+} na (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP em água deionizada pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[CIP] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($COD = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[H_2O_2] = 510 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 2,5-2,8$.	65
Figura 15.	Correlação entre as velocidades de (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 , e, concentração Fe^{3+} obtidas durante a degradação de CIP pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[CIP] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 510 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 2,5-2,8$.	65
Figura 16.	Influência da concentração de H_2O_2 na (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP em água deionizada pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[CIP] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($COD = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[Fe^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 2,5-2,8$.	68

- Figura 17.** Correlação entre as velocidades de (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 , e, concentração de H_2O_2 , durante a degradação CIP pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$. 70
- Figura 18.** Remoção de (A) CIP, (B) COD e (C) H_2O_2 para os experimentos controle em relação ao processo foto-Fenton sob melhores condições experimentais. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$. 74
- Figura 19.** Influência da matriz na (A) remoção de CIP, e, velocidades de (B) mineralização e (C) consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$; AD = água destilada; AM = água do mar simulada e ETE = efluente de estação de tratamento de esgoto após tratamento convencional. 77
- Figura 20.** Evolução da toxicidade aguda para *A. salina*, das soluções, antes e durante aplicação do processo foto-Fenton sob melhores condições experimentais. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,5-2,8$. 80

LISTA DE LEGENDAS DAS TABELAS

Tabela 1.	Impacto da restrição de uso de antibióticos em relação à reversão de resistência.	20
Tabela 2.	Enzimas metabolizadoras dos fármacos.	22
Tabela 3.	Métodos utilizados na determinação de fármacos.	24
Tabela 4.	LMR para quinolonas.	26
Tabela 5.	Geração de quinolonas	28
Tabela 6.	Concentrações médias de CIP em diferentes matrizes aquosas em alguns países.	30
Tabela 7.	Comparação da eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de CIP	37
Tabela 8.	Equação da curva analítica de calibração, faixa linear de trabalho, coeficiente de correlação (R^2), LD e LQ obtidos para o CIP.	54
Tabela 9.	Principais parâmetros físico-químicos obtidos para AM e efluente de ETE.	58
Tabela 10.	Concentrações de CIP (mg L^{-1}) para os diferentes valores de pH avaliados durante o período de um mês.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência de Vigilância Sanitária

CIP- Ciprofloxacino

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CLAE/EM - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas

CLAE/EM/EM - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada a Dois Espectrômetros de Massas em Série

CG/EM - Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

CG/EM/EM - Cromatografia Gasosa Acoplada a Dois Espectrômetros de Massas em Série

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

COD₀ - Carbono Orgânico Dissolvido Inicial

COT - Carbono Orgânico Total

DEA - Dose de Energia Acumulada

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IS – Irradiância média solar

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

POA - Processo Oxidativo Avançado

Q_{UVA} - Dose de energia UVA acumulada por litro de solução

UV - Ultravioleta

UVA - Ultravioleta na região A

VIS - Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Quinolonas	25
<i>1.1.1. Fluoroquinolonas</i>	28
<i>1.1.2. Ciprofloxacino</i>	29
1.2. Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas e suas limitações	31
<i>1.2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	32
<i>1.2.2. Processo Fenton e foto-Fenton</i>	33
1.3. Degradação de CIP por fotólise e POA	36
2. OBJETIVOS	40
2.1. Geral	40
2.2. Específicos	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. Reagentes	41
3.2. Amostras de água do mar simulada e efluente de ETE tratado	41
3.3. Verificação da estabilidade de uma solução de CIP em diferentes valores de pH: hidrólise	42
3.4. Sistema de fotodegradação	42
3.5. Análises químicas e bioensaios	44
<i>3.5.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por absorção no ultravioleta (CLAE-UV)</i>	45
<i>3.5.2. Carbono orgânico dissolvido (COD)</i>	45
<i>3.5.3. Peróxido de hidrogênio</i>	46
<i>3.5.4. Artemia salina</i>	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. Avaliação dos métodos analíticos para determinação de CIP, COD e H₂O₂	50
4.2. Caracterização do efluente de ETE tratado e a água do mar simulada	56
4.3. Determinação da DL₅₀	59
4.4. Verificação da estabilidade de uma solução de CIP em diferentes valores de pH: hidrólise	60
4.5. Experimentos foto-Fenton	62
<i>4.5.1. Influência da concentração de Fe³⁺</i>	63
<i>4.5.2. Influência da concentração de H₂O₂</i>	67
<i>4.5.3. Aplicação do processo foto-Fenton para degradação de CIP sob condições otimizadas em AD, AM e efluente de ETE tratado</i>	74
5. CONCLUSÕES	81
6. REFERÊNCIAS	83
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	90

1. INTRODUÇÃO

A água é a substância mais importante para a vida, essencial para a sobrevivência de plantas, animais e seres humanos. Embora o planeta Terra seja o único do sistema solar que apresenta as moléculas de água (na forma líquida) na maior parte de sua superfície, apenas 2,5% é considerada água doce, dos quais 68,0% correspondem a calotas polares e 30,8% a águas subterrâneas, rios e lagos, o que reduz consideravelmente a disponibilidade de reservas de água doce. Somado a isso está o fato que dos 30,8%, 69% são destinados à agricultura, 23% para indústria e apenas 8% para uso doméstico (GRASSI, 2001). Além disso, impactos ambientais ocorridos pela ação do homem têm contribuído para deterioração da qualidade da água. O fornecimento de uma água de boa qualidade é um fator necessário para que se possa garantir à população uma melhor qualidade de vida, visto que é uma das principais vias de transmissão de doenças parasitárias, assim como pode estar relacionada ao desencadeamento de diversos tipos de efeitos deletérios em humanos e animais, ocasionados pela presença de fármacos em diferentes matrizes aquosas (BILA; DEZOTTI, 2003; Idem, 2007; REGITANO; LEAL, 2010).

De um modo geral, estes contaminantes não são regulados por uma legislação vigente, mas podem vir a ser num futuro próximo, dependendo de seus respectivos efeitos à saúde e ambiente, uma vez que estão presentes em diferentes compartimentos ambientais.

Os fármacos são produtos utilizados no tratamento de várias doenças, sendo classificados de acordo com a sua finalidade e atividade biológica, como: hormônios, anestésicos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, anti-histamínicos e antibióticos. Os antibióticos são divididos em subgrupos, tais como β -lactâmicos, cefalosporinas, penicilinas, quinolonas, entre outras. Essa divisão é feita de acordo com seu grupo ou comportamento químico (KUMMERER, 2009a).

A principal fonte de contaminação por fármacos em ambientes aquáticos é proveniente do descarte do esgoto municipal oriundos das estações de tratamento de esgoto (ETE), uma vez que as plantas municipais não são planejadas para remover esse tipo de poluente. No Brasil a contaminação de ambientes aquáticos ocorre, principalmente, pelo descarte “*in natura*”, uma vez que a maioria das cidades ainda não possui ETE (RODRIGUES, 2009).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2002), somente 20,2% dos municípios coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% só dispõem do serviço de coleta e em 47,8% dos municípios o esgoto não-coletado é lançado diretamente em rios ou mar. Na região Sudeste a situação é um pouco melhor, mas ainda assim, apenas 33,1% dos municípios têm serviço de coleta e tratamento de esgoto, 59,8% somente coletam e em 7,1% dos municípios não há sequer o serviço de coleta. Por outro lado, a região Norte é a que apresenta a pior situação, em que apenas 3,6% dos municípios coletam e tratam o esgoto, 3,5% somente coletam e 92,9% dos municípios não há sequer o serviço de coleta. Dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2008 e 2011 revelam que estas porcentagens melhoraram, contudo persistem diferenças regionais marcantes na abrangência de saneamento básico e dessa maneira, maiores investimentos são necessários (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2008; Idem, 2011).

Considerando que milhões de toneladas de águas residuais provenientes de esgoto doméstico e industrial são lançadas diretamente em rios, lagos, mares e oceanos, contaminações com metais pesados, detergentes, graxas, azeites, substâncias radioativas, fármacos, pesticidas, dentre outros, ocorrem e a presença destes contaminantes em ambientes aquáticos pode ser considerada uma ameaça real para a saúde humana ou ambiente, visto que muitos deles podem interferir no sistema endócrino de humanos e animais e, com isso afetar a

saúde, o crescimento e a reprodução (BILA; DEZOTTI, 2003; Idem, 2007; PETROVIC; BARCELÓ, 2006; BOLONG et al., 2009; REGITANO; LEAL, 2010).

Outra fonte de contaminação é o descarte inadequado de fármacos na forma de resíduos sólidos ou no esgoto doméstico.

Atualmente, grande atenção da comunidade científica tem sido dada a presença de fármacos em ambientes aquáticos, uma vez que muitos efeitos deletérios em humanos e animais podem estar associados a sua presença nestes compartimentos aquáticos. Contudo, a preocupação já vem desde a década de 70, onde os níveis de concentração determinados foram da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (MELO et al., 2009).

O uso demasiado de antibióticos vem sendo alvo de preocupação em vários setores da sociedade, visto que são usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana quanto na medicina veterinária (crescimento do gado, aquicultura, produção avícola e suína) (BILA; DEZOTTI, 2007). Estima-se que 70 a 80% dos fármacos utilizados na medicina veterinária são lançados nos esgotos (RODRIGUES, 2009). Segundo dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, somente em 2011, foram vendidos cerca de 94,7 milhões de unidades de antibióticos no Brasil, mesmo após a normativa RDC 20/2011 que proíbe a venda desses fármacos sem receita médica. Estima-se que deste montante, grande parte ficou mantida nas residências, com descarte inadequado após vencimento (BASSETTE, 2011).

Levando em consideração que o uso excessivo de antibióticos é um dos principais fatores que causa a resistência bacteriana, a ANVISA visa políticas de conscientização para a diminuição desses produtos e sugeriu a restrição do uso de determinados antibióticos. A Tabela 1 resume as diferentes correlações (positivas e negativas) entre a redução de consumo e a restauração da ação dos antibióticos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2012).

Tabela 1. Impacto da restrição de uso de antibióticos em relação à reversão de resistência

Antibiótico com uso restrito	Microorganismo avaliado	Resultado da restrição da classe sobre a redução da resistência	Comentário
Eritromicina	<i>S. pyogenes</i> (estreptococo grupo A)	Positivo	Demora superior a dois anos para o efeito ser observado
Eritromicina	<i>S. pneumoniae</i> (pneumococo)	Negativo	
Sulfametoxazol	<i>E. coli</i>	Negativo	Mesmo após redução sustentada de mais de 97% no uso
Ciprofloxacino	<i>E. coli</i>	Positivo	Rápida queda nas taxas de resistência após redução de uso. Retorno aos níveis basais após novo incremento de uso, comprovando relação causa-efeito

Fonte:MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2012.

A absorção, a distribuição, o metabolismo, a excreção e a ação de um fármaco dependem do seu transporte através das membranas celulares. Os fatores que influenciam esse transporte são: massa molar, conformação estrutural, grau de ionização e lipossolubilidade. Os órgãos excretores eliminam mais facilmente compostos polares do que substâncias apolares, por isso fármacos lipossolúveis não são facilmente eliminados até que sejam metabolizados em compostos mais polares para posterior eliminação (BRUNTON et al., 2012).

O rim é o órgão excretor mais importante do corpo humano, sendo responsável pela eliminação de 25-30% dos fármacos de forma inalterada. Os fármacos ingeridos por via oral,

metabólitos dos fármacos excretados na bile ou secretados diretamente no trato intestinal, e, que não foram reabsorvidos, são excretados nas fezes (BRUNTON et. al., 2012)

As enzimas metabolizadoras dos fármacos são encontradas em vários tecidos do corpo, mas em níveis maiores nos tecidos do trato gastrointestinal (fígado e intestinos delgado e grosso). Os fármacos administrados por via oral são absorvidos pelo intestino, e, levados para o fígado que é o maior responsável pelo metabolismo. Uma parte do fármaco ativo não entra nesse metabolismo, pois é absorvido diretamente no trato gastrointestinal e no fígado, enquanto outra parte é metabolizada até ser totalmente eliminada. Dessa forma, os fármacos não são totalmente metabolizados e permanecem por mais tempo no organismo (BRUNTON et al., 2012).

O metabolismo dos fármacos consiste em duas etapas: a primeira fase envolve reações de oxidação, redução e hidrólise, enquanto a segunda fase envolve reações de glicuronidação, sulfatação, acilação, metilação e a formação de adutos com glutathione (BRUNTON et al., 2012).

As enzimas envolvidas na primeira fase possibilitam a introdução dos grupos funcionais $-OH$, $-COOH$, $-SH$, $-O-$ e NH_2 , os quais aumentam muito pouco a hidrossolubilidade do fármaco, mas alteram profundamente suas propriedades biológicas. As reações envolvidas nessa fase provocam a inativação do fármaco. Em alguns casos, as hidrólises de uma ligação éster ou amida, provoca a bioativação do fármaco (BRUNTON et al., 2012).

As enzimas envolvidas na segunda fase facilitam a eliminação dos fármacos e a inativação dos metabólitos eletrofílicos produzidos na oxidação e que podem ser tóxicos. As reações envolvidas nesta fase produzem metabólitos mais hidrossolúveis, o que facilita a eliminação do fármaco pelos tecidos. A Tabela 2 mostra as enzimas envolvidas nas duas fases do metabolismo dos fármacos (BRUNTON et al., 2012).

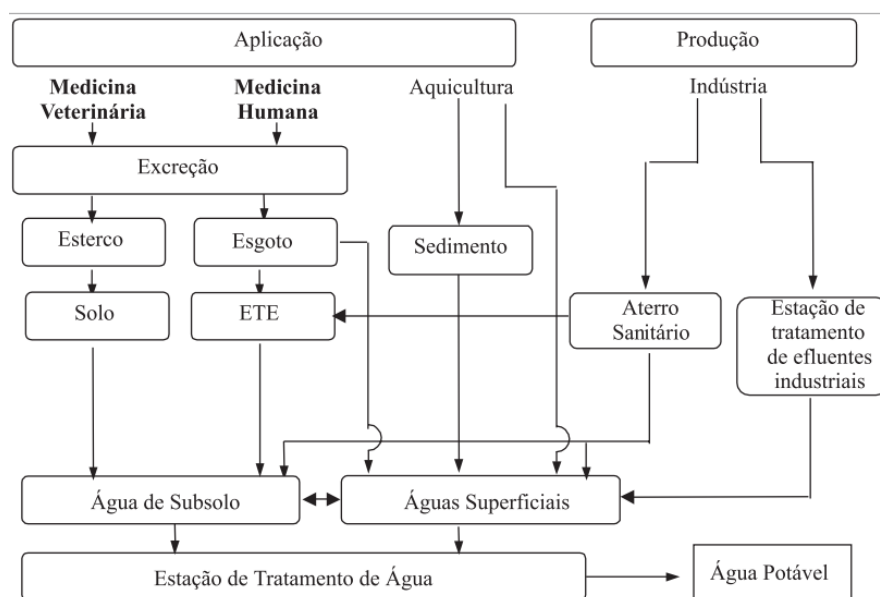
Tabela 2. Enzimas metabolizadoras dos fármacos

Enzimas	Reação
“Oxigenases”(Fase 1)	
Citocromo P450 (P450 ou CYP)	Oxidação do C ou O, desalquilação
Monoxigenases contendo flavina (FMO)	Oxidação do N, S ou P
Epóxidoshidrolases	Hidrólise dos epóxidos
“Transferases”(Fase2)	
Sulfotransferases (SULT)	Adição de sulfato
UDP – glicuronosiltransferases (UGT)	Adição de ácido glicurônico
Glutathione-S-transferases (GST)	Adição de glutathione
N-acetiltransferases (NAT)	Adição de grupo acetila
Metiltransferase	Adição de grupo metila
Outras enzimas	
Alcooldehidrogenases	Redução de álcoois
Aldeidodesidrogenases	Redução de aldeídos
NADPH- quinona oxidoredutores	Redução das quinonas

Fonte: BRUNTON et al., 2012.

Em consequência de seu amplo uso, os fármacos podem ser encontrados em águas superficiais, subterrâneas e em afluentes de estações de tratamentos de esgoto, visto que não são totalmente metabolizados pelo organismo, sendo excretados na urina e/ou nas fezes de humanos e animais (Figura 1) (BILA; DEZOTTI, 2007; MELO et. al., 2009; REGITANO; LEAL, 2010; TONG; ZHUO; GUO, 2011). As possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente são representadas na Figura 1.

Figura 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.



Fonte: BILA; DEZOTTI (2003).

Os impactos causados ao meio ambiente, e, danos à saúde humana e animal (pelo excesso de antibióticos) ainda são poucos conhecidos, bem como as concentrações máximas permitidas para diferentes compartimentos aquáticos. Níveis de concentrações na ordem de $\mu\text{g a ng L}^{-1}$ têm sido determinados e publicados na literatura (REGITANO; LEAL, 2010).

No Brasil, no Estado do Rio de Janeiro, foram detectados antilipêmicos, anti-inflamatórios e alguns metabólitos em esgotos domésticos, efluentes de ETE, e, águas superficiais – águas de rios, em concentrações entre 0,1 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Outros compostos como estrogênios naturais e contraceptivos sintéticos, também foram encontrados em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (BILA; DEZOTTI, 2003).

Segundo o trabalho de BILA e DEZOTTI (2003) as técnicas mais utilizadas para detecção de fármacos residuais na faixa de concentração de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, são baseados na extração em fase sólida (para pré-concentração e *clean up*), seguido de determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), ou cromatografia

líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE/EM). A Tabela 3 mostra as técnicas utilizadas para a determinação de alguns fármacos.

Tabela 3. Técnicas utilizadas na determinação de fármacos.

Método	Substâncias
CLAE/EM	Ácido salicílico, anti-inflamatórios
	Antilipêmicos
	Ácido clofíbrico
	Anticonvulsivantes
	Antibióticos
CLAE/EM/EM	Analgésicos
	β -bloqueadores
	Antilipêmicos
	Anti-inflamatórios
	Drogas psiquiátricas e antidiabéticas
	Antibióticos
CG/EM	Analgésicos, anti-inflamatórios
	Antilipêmicos e metabólitos
	Anticonvulsivantes
	Drogas psiquiátricas
	Estrogênios
	Ácido Clofibrico
CG/EM/EM	Anti-inflamatórios, anticonvulsivantes
	Ácido salicílico
	Ácido clofibrico
	Antilipêmicos
	β -bloqueadores
	Drogas psiquiátricas
	Estrogênios

Fonte: Adaptado de BILA; DEZOTTI (2003).

Dentre os problemas associados à presença de fármacos em ambientes aquáticos estão: alterações genéticas (anti-inflamatórios), interferência no ciclo biológico, inibindo o crescimento e causando dano ao DNA (antibióticos), feminização de peixes (hormônios), alteração no desenvolvimento de plantas (antibióticos), dentre outros (RODRIGUES, 2009).

A minimização da geração de resíduos e tecnologias capazes de minimizar este tipo de poluição é de extrema importância para que os efeitos, ainda que parcialmente desconhecidos, não sejam agravados e prejudiquem ainda mais o meio ambiente e a saúde humana. Os meios de tratamentos de esgotos domiciliares e industriais não são efetivamente suficientes para remover parcial ou totalmente esses produtos, pois boa parte dos resíduos desses esgotos possui os antibióticos na forma ativa (KÜMMERER, 2009b). Dentre os antibióticos, os da classe das quinolonas são utilizados em grande quantidade tanto em humanos quanto em animais, sendo importante avaliar alternativas de tratamento de águas contendo este tipo de poluente.

1.1. Quinolonas

As quinolonas constituem um dos principais grupos de antibióticos utilizados para o tratamento de doenças em seres humanos e animais. Seu grande uso na medicina veterinária aumenta seu poder de contaminação para a saúde humana devido ao fato de serem metabolizados no organismo dos animais e se depositarem nas gorduras dos mesmos, causando reações alérgicas ou resistência a antibióticos nos seres humanos. Na União Européia o uso desses produtos na veterinária é regulamentado, sendo estabelecidos limites máximos de resíduos (LMR) para oito quinolonas (AGÜÍ et al., 2012).

LMR corresponde à máxima concentração legalmente permitida em alimento após a administração de uma droga veterinária, podendo ser expressa em mg kg^{-1} (L^{-1}) ou $\mu\text{g kg}^{-1}$

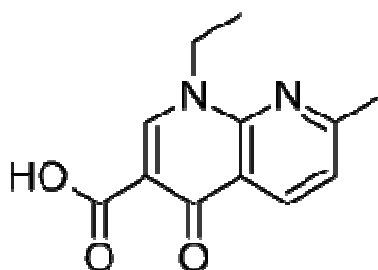
(L⁻¹) (TOALDO, 2011). Os limites máximos permitidos para algumas quinolonas, de acordo com o anexo I da EC n° 2377/90 da União Europeia, estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. LMR para quinolonas.

Quinolona	LMR (µg L ⁻¹)	Referência
Danofloxacino	30	TOALDO, 2011
Flumequina	50	TOALDO, 2011
Marbofloxacino	75	TOALDO, 2011
Enrofloxacino	100	TOALDO, 2011
Lomefloxacino	100	TOALDO, 2011
Ciprofloxacino	100	TOALDO, 2011
Difloxacina	400	SOUZA et al., 2013
Ácido oxolínico	100	SOUZA et al., 2013

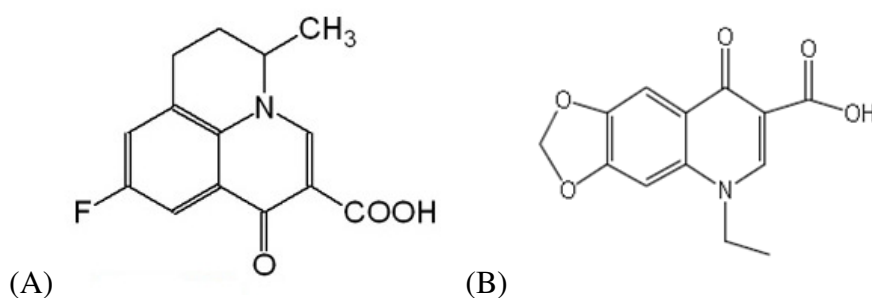
As quinolonas foram descobertas acidentalmente em 1962, por George Lesher e colaboradores, durante uma destilação na síntese de cloroquina. O produto desta destilação apresentava atividade antimicrobiana, surgindo a primeira quinolona, conhecida como ácido nalidíxico (Figura 2) (SILVA; HOLLENBACH, 2010).

Figura 2. Fórmula estrutural do ácido nalidíxico.



A partir do ácido nalidíxico foram sintetizados a flumequina e o ácido oxolínico (Figura 3), constituindo o grupo das quinolonas da primeira geração. Esses produtos foram eficientes no combate às bactérias causadoras de infecções urinárias, porém não apresentavam nenhuma atividade contra *Pseudomonas*, bactérias anaeróbicas e gram-positivas, surgindo a necessidade de medicamentos mais potentes contra essas bactérias. Assim, em 1980 foram sintetizadas as quinolonas da segunda geração, as fluoroquinolonas (SILVA; HOLLENBACH, 2010).

Figura 3. Fórmula estrutural da (A) flumequina e (B) ácido oxolínico.



As pesquisas evoluíram, bem como o conhecimento sobre a resistência de bactérias a determinados antibióticos. Atualmente existem quatro gerações de quinolonas utilizadas para o tratamento de diversas doenças (Tabela 5). Quanto maior a geração, maior a ação antimicrobiana.

Tabela 5. Geração de quinolonas.

Quinolonas	Compostos	Ação contra
1ª geração	Ácido nalidíxico	Gram-negativas (Enterobactérias)
2ª geração (Fluoroquinolonas)	Ciprofloxacino	Gram-negativas
	Enrofloxacino	Gram-positivas
3ª geração	Levofloxacino	Gram-positivas
	Moxifloxacino	Micobactérias
4ª geração	Trovafloxacino	Gram-negativas
	Sitafloxacino	Gram-positivas Anaeróbios

Fonte: Adaptado de BAPTISTUCCI, 2012.

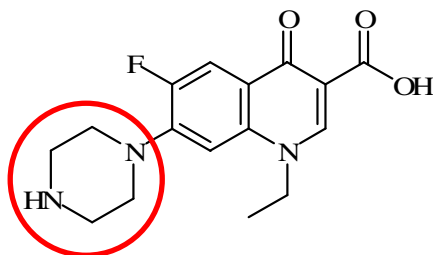
1.1.1. Fluoroquinolonas

As fluoroquinolonas são quinolonas de segunda geração, de amplo espectro antibacteriano utilizadas no tratamento de doenças humanas e veterinárias, ganhando popularidade a partir da década de 1980, quando seu uso foi difundido pela Europa. São utilizadas no tratamento de doenças causadas por bactérias gram-negativas e gram-positivas (VAN DOORSLAER et al., 2011).

Essas substâncias se diferem das quinolonas da primeira geração pela presença de um átomo de flúor na posição seis do anel quinolônico e um grupo piperazinil (Figura 4). A presença deste átomo de flúor contribui para aumentar o espectro de atuação deste antibiótico, agindo tanto contra bactérias gram-positivas quanto gram-negativas. Com isso, houve um

aumento da atividade antimicrobiana em até 1.000 vezes quando comparado com as quinolonas da primeira geração, o que contribuiu para um amplo uso no tratamento de infecções em humanos e animais (KASSAB et al., 2005).

Figura 4. Fórmula estrutural do norfloxacinol; em destaque o grupo piperazinil.

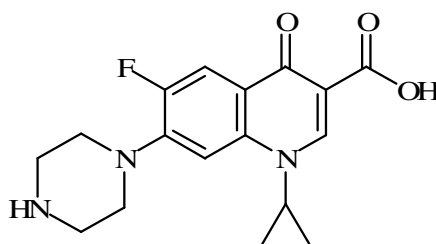


A maioria das fluoroquinolonas não é totalmente metabolizada pelo organismo, sendo descartadas no meio ambiente na sua forma ativa, ou, como produtos provenientes da sua degradação. Além disso, a remoção de antibióticos nas estações de tratamento de esgoto convencional é incompleta, devido à baixa biodegradabilidade (VAN DOORSLAER et al., 2011).

1.1.2. Ciprofloxacino (CIP)

O ciprofloxacino - CIP (Figura 5) é um antibiótico pertencente à segunda geração do grupo das quinolonas, as fluoroquinolonas. Ele atua na inibição do DNA da enzima girase ou topoisomerase II, e, da topoisomerase IV, impedindo assim, a sobrevivência de bactérias (PAUL; DODD; STRATHMANN, 2010). Possui rápida absorção, e, é indicado no tratamento de diversas doenças tais como: do trato urinário, respiratório, digestório entre outras patologias.

Figura 5. Fórmula estrutural do CIP ($C_{17}H_{18}FN_3O_3 = 331,3 \text{ g mol}^{-1}$).



O CIP é um dos medicamentos mais utilizados na Europa. Estudos de monitoramento feitos em diferentes países (Suíça, Estados Unidos, Austrália e China) encontraram este antibiótico presente em diferentes ambientes aquáticos e em níveis de concentração variando entre 2,5 e 124.000 ng L^{-1} (Tabela 6).

Tabela 6. Concentrações médias de CIP em diferentes matrizes aquosas em alguns países.

Matriz	Concentração (ng L^{-1})	Técnica utilizada para determinação de CIP	Referências
Esgoto bruto/Itália	260	CG-MS/LC-MS/MS-TOF	MELO et al., 2009
Efluente de ETE/Itália	97		MELO et al., 2009
Efluente de ETE/França	60		MELO et al., 2009
Efluente de ETE/Grécia	70		MELO et al., 2009
Efluente de ETE/Suécia	30		MELO et al., 2009
Efluente de ETE/Suíça	370		MELO et al., 2009
Água superficial/EUA	20		MELO et al., 2009
Efluente hospitalar/Bélgica	124.000		DE WITTE et al., 2009
Água superficial/Brasil	199	CLAE-UV	BAPTISTUCCI, 2012
Efluente hospitalar/Brasil	32.000-99.000	LC-FLD	VASCONCELOS et al., 2009a
Água superficial/Brasil	2,5	LC-MS-MS	LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011

1.2. Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas e suas limitações

O objetivo de um tratamento de água é sempre eliminar certos contaminantes, normalmente em misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos presentes num efluente, de tal maneira que uma vez tratado, siga as especificações para seu descarte ou reuso de acordo com a legislação de cada país. No Brasil o efluente deve seguir respectivamente as Resoluções Federais CONAMA N° 357 de 17 de março de 2005, e, CONAMA N°415 de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2005; 2011).

Vários são os processos e tecnologias disponíveis para a eliminação de contaminantes em água, que podem ser divididos em três grandes grupos: tratamentos físicos, químicos e biológicos.

Entre os processos mais comumente empregados estão a adsorção em carvão ativado, incineração e o tratamento biológico. O processo físico de adsorção em carvão ativado baseia-se na transferência de fase, em que se faz necessário um posterior tratamento para a degradação do contaminante. A incineração apresenta desvantagens como o alto custo, por necessitar de uma alta quantidade de energia, além da possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta. O tratamento biológico, apesar de ser um processo de baixo custo, apresenta inconvenientes como elevado tempo de reação, demanda de grandes áreas, além da possibilidade de existirem substâncias tóxicas e não biodegradáveis aos micro-organismos, persistindo e se acumulando no ambiente, inviabilizando a aplicação deste processo para determinados tipos de efluentes.

No Brasil, o controle do descarte e armazenamento de efluentes ainda é insuficiente, e a ausência de processos adequados de tratamento de resíduos é uma realidade. Neste contexto, o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes é indispensável.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) estão se tornando um dos recursos tecnológicos mais utilizados no tratamento de águas contaminadas com produtos orgânicos procedentes de efluentes industriais (indústrias químicas, farmacêuticas, agroquímicas, têxteis, de pinturas etc.), que não são tratáveis mediante técnicas convencionais devido à sua elevada estabilidade química ou baixa biodegradabilidade de seus componentes.

1.2.1. Processos Oxidativos Avançados (POA)

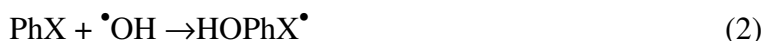
Os POA são reações químicas que têm a finalidade de remover elétrons de uma substância para aumentar o seu estado de oxidação. Os agentes oxidantes envolvidos nesses processos são geralmente, H_2O_2 ou O_3 . A geração de radicais altamente oxidantes, como os radicais hidroxila $\bullet\text{OH}$, garantem a eficiência dos POA. Seu poder de oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) é maior que muitos agentes oxidantes convencionais, o que garante a eficácia na oxidação de vários compostos orgânicos (HOMEM; SANTOS, 2011).

Os radicais $\bullet\text{OH}$ podem iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados até CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente (Eq. 1 a 3), apresentando constantes de velocidade da ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HAAG; YAO, 1992; BUXTON et al., 1988).

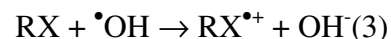
Abstração de átomo de hidrogênio (geralmente com hidrocarbonetos alifáticos):



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos):



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados):



Existem vários métodos disponíveis para a geração de radicais $\bullet\text{OH}$, os quais necessitam ou não de absorção de luz UV-Vis.

Dentre os métodos que necessitam de absorção de luz (fotoquímicos), pode-se citar:

- **Fotólise homogênea:** ocorre em soluções homogêneas contendo H_2O_2 , O_3 ou uma combinação dos dois, utilizando irradiação UV.
- **Fotólise heterogênea:** são utilizados semicondutores (geralmente TiO_2) que absorvem irradiação UV, gerando $\bullet\text{OH}$.

1.2.2. Processos Fenton e foto-Fenton

O processo de Fenton foi proposto pela primeira vez em 1894, por Henry J. H. Fenton, durante a oxidação do ácido tartárico. Este processo consiste na combinação de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio em meio ácido, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (Eq. 4), os quais degradam os compostos orgânicos (GROMBONI et al., 2007).



Os radicais formados podem reagir com Fe^{2+} produzindo Fe^{3+} (Eq. 5):



Os íons Fe^{3+} também reagem com H_2O_2 (Eq. 6 e 7), contudo a velocidade da reação é muitas ordens de grandeza menor (Eq. 6) quando comparado com a reação via Fe^{2+} (Eq. 4):



A mineralização de poluentes orgânicos (Eq.8) neste processo pode ser incompleta devido à transformação desses poluentes em produtos intermediários resistentes à oxidação.



Isto ocorre devido à formação de ácidos carboxílicos de baixa massa molar, refratários à oxidação, assim como pelo fato deles formarem complexos com íons ferro dissolvidos, reduzindo a quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$, e consequentemente, a eficiência de degradação.

Uma alternativa para aumentar a mineralização desses poluentes é combinar o processo de Fenton com radiação UV-Vis. Esse processo permite a regeneração de íons ferrosos (Eq. 9) e potencializa a formação de $\bullet\text{OH}$ na reação entre H_2O_2 e Fe^{2+} , aumentando a eficiência de oxidação de compostos orgânicos. Isso se deve principalmente à fotorredução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} , e, oxidação do ligante OH^- para $\bullet\text{OH}$ (Eq. 9).



Uma das vantagens da utilização desse processo é a utilização de reagentes de baixo custo e pronta disponibilidade, baixa toxicidade dos reagentes, e à facilidade de manuseio do H_2O_2 (HOMEM; SANTOS, 2011).

Os processos Fenton e foto-Fenton apresentam algumas limitações, tais como: pH, temperatura, concentrações de ferro, H_2O_2 e matéria orgânica dissolvida.

A temperatura é fator que favorece tanto o processo Fenton quanto o foto-Fenton por aumentar a cinética da reação. Porém, o aumento da temperatura (acima de 48°C), favorece a decomposição do H_2O_2 , diminuindo a quantidade disponível para a reação (Eq.10).



O excesso de H_2O_2 também pode prejudicar o processo devido à recombinação dos radicais $\cdot\text{OH}$ - $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{OH}$ - H_2O_2 (Eq. 11 e 12):



O pH é um fator importante na eficiência do processo, sendo necessário trabalhar numa estreita faixa de pH (entre 2,5 e 3,0). Em pH muito baixo (entre 1 e 2), ocorre a diminuição da quantidade de $\cdot\text{OH}$ na solução pelo excesso de H^+ (Eq. 13), enquanto, em pH muito alto, ocorre a precipitação de Fe^{3+} , reduzindo drasticamente a quantidade de ferro solúvel, e consequentemente, a formação de $\cdot\text{OH}$.



Em geral, o processo foto-Fenton é eficiente no tratamento de efluentes, mas algumas condições precisam ser consideradas. Efluentes com alto teor de matéria orgânica (municipais, hospitais e indústrias farmacêuticas), diminuem a eficácia do processo devido à alta turbidez que esses efluentes apresentam, pois impede a absorção de irradiação UV (HOMEM; SANTOS, 2011).

1.3. Degradação de CIP por fotólise e POA

Estudos com o objetivo de avaliar a degradação da CIP por fotólise concentraram-se em condições operacionais (fonte de irradiação e pH), qualidade da água, cinética de reação, identificação de intermediários, atividade antimicrobiana residual, toxicidade e biodegradabilidade (ARAKI; KITAOKA, 1998; BABIC; PERIŠA;ŠKORIC, 2013). Estes estudos têm demonstrado que a cinética de fotodegradação CIP é afetada pelo pH e fonte de irradiação (VAN DOORSLAER et al., 2011). Além disso, em alguns casos, os subprodutos gerados não são biodegradáveis (VASCONCELOS et al., 2009b) e parecem ter maior toxicidade que o composto original (YUAN et al., 2011)

Por exemplo, um estudo comparativo da degradação de CIP por fotólise em diferentes matrizes aquosas mostrou que a composição da matriz influenciou fortemente a eficiência de degradação de CIP, obtendo-se menor eficiência para as matrizes de água de rio e águas residuais quando comparado com água deionizada (HOMEM; SANTOS, 2011). Em outro trabalho aplicando fotólise, foi observado que após 64% de fotodegradação de CIP não houve efeito na inibição da bioluminescência utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*, o que indica a formação de intermediários de menor toxicidade (VASCONCELOS et al., 2009b).

Estudos que avaliaram o uso de processos oxidativos avançados (ozonização, peróxido, fotocatalise heterogênea, processo foto-Fenton, entre outros), como alternativas

para tratamento de águas residuais para remover CIP também foram feitos (VASCONCELOS et al., 2009a; SUN et al., 2009a; PERINI; PEREZ-MOYA; NOGUEIRA, 2013).

Aplicando ozonização em pH 7, foi possível remover 95% de CIP após 60-75 min de reação (DE WHITE et al., 2009). Alta eficiência de remoção de CIP e matéria orgânica também foram obtidas quando os processos Fenton e foto-Fenton foram utilizados como alternativas para o tratamento de água contendo o antibiótico CIP (Tabela 7) (HOMEM; SANTOS, 2011).

Tabela 7. Comparação da eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de CIP.

Processo	Remoção (%)		
	CIP	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Carbono Orgânico Total (COT)
Fenton	53	44	20
foto-Fenton	74	56	50

Fonte: HOMEM; SANTOS (2012).

No trabalho de revisão de Homem e Santos (2011) há o relato do trabalho de Pérez-Moya e colaboradores (2010) na qual foi observado que durante o tratamento de efluente contendo antibióticos, a toxicidade aumentou durante a primeira fase de reação do processo foto-Fenton, mas em seguida diminuiu ao longo do tempo.

Guinea e colaboradores (2009) observaram que inicialmente o processo Fenton apresentou resultados satisfatórios, mas rapidamente houve a formação de compostos mais tóxicos, aumentando a toxicidade do efluente.

Perini e colaboradores (2013) avaliaram a oxidação e mineralização de CIP utilizando diferentes fontes de ferro e faixas de pH. As fontes de ferro utilizadas foram citrato, oxalato e nitrato e os valores de pH foram 2,5, 4,5 e 6,5. O estudo foi feito com duas concentrações de CIP, 1 e 25 mg L⁻¹.

Em pH 4,5, maior eficiência de degradação de CIP (25 mg L⁻¹), foi obtida com citrato e oxalato férrico, obtendo-se 98% após 10 minutos de reação, enquanto 20% foi obtido na presença de nitrato férrico. Comportamento semelhante foi obtido com relação à remoção de carbono orgânico total, 70% com citrato, 41% com oxalato e apenas 5% com nitrato férrico. Segundo os autores, a maior remoção, obtida com citrato e oxalato, é atribuída ao maior rendimento quântico (que é uma medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica definida como o número de mols de um produto formado ou reagente consumido por número de mols de fótons absorvidos), desses dois complexos para a geração de íons Fe²⁺. Valores semelhantes foram obtidos trabalhando-se em pH 2,5, enquanto que em pH 6,5, a degradação de CIP diminuiu significativamente.

Analisando a degradação de CIP em concentração de 1 mg L⁻¹, os autores relataram que a degradação foi mais eficiente utilizando citrato férrico em pH 2,5, cerca de 94% após 10 minutos de reação, enquanto que utilizando nitrato férrico a degradação foi de 54% após o mesmo intervalo de tempo. Este valor também foi obtido para citrato férrico em pH 6,5, enquanto que, em pH 4,5 e 6,5 a degradação de CIP foi de 31% e 21%, respectivamente. Os autores também observaram que, os valores obtidos para degradação de CIP, utilizando citrato, foram independentes do pH até 4,5. Em pH 6,5 os valores diminuíram significativamente, sendo o mesmo observado para oxalato, embora houve uma diminuição na degradação de CIP quando aumentou-se o pH de 2,5 a 4,5.

Embora vários estudos tenham sido realizados avaliando a degradação CIP por POA, a nosso conhecimento, nenhum estudo avaliando a influência dos parâmetros operacionais

(Fe^{3+} e H_2O_2) sobre as relações quantitativas entre a mineralização de CIP, e a velocidade de consumo de H_2O_2 ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$), bem como a aplicação do processo foto-Fenton para degradação de CIP em diferentes matrizes aquosas foi relatado até agora. Também é importante ressaltar que embora maior eficiência de CIP foi obtida com citrato e oxalato (PERINI; PEREZ-MOYA; NOGUEIRA, 2013), os autores deste trabalho optaram em utilizar nitrato férrico, uma vez que esta espécie de ferro não possui em sua estrutura átomo de carbono, como é o caso do citrato e oxalato, os quais contribuem para aumentar o valor inicial de carga orgânica da solução, o que provavelmente pode implicar em maior consumo de H_2O_2 , e consequentemente, custos do processo.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a degradação do antibiótico ciprofloxacino pelo processo foto-Fenton.

2.2. Específicos

- ✓ Avaliar a influência de diferentes concentrações dos parâmetros operacionais (Fe^{3+} e H_2O_2) na degradação de CIP utilizando radiação artificial;
- ✓ Determinar a ordem da reação para a mineralização (remoção de carbono orgânico dissolvido - COD) de CIP, e, consumo de H_2O_2 , para as diferentes concentrações de Fe^{3+} e H_2O_2 avaliadas;
- ✓ Verificar a correlação entre as velocidades de mineralização e de consumo de H_2O_2 para as diferentes concentrações de Fe^{3+} ou H_2O_2 avaliadas;
- ✓ Avaliar a influência de diferentes matrizes aquosas (água deionizada – AD; água do mar simulada – AD e efluente de estação de tratamento de esgoto – ETE) na degradação de CIP;
- ✓ Sob as melhores condições experimentais obtidas dos parâmetros operacionais, avaliar a evolução da toxicidade aguda de *A. salina* para as amostras antes e durante aplicação do processo foto-Fenton em AD.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada e reagentes de grau analítico. Nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) foi utilizado para preparar uma solução estoque $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Quimex) e/ou hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec) 3 mol L^{-1} para ajustar o pH das soluções entre 2,5 e 2,8 ou entre 6 e 8; sulfito de sódio (Na_2SO_3) (Vetec) para preparar uma solução estoque $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Vetec) para preparar uma solução estoque $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (m/m) (Vetec), e padrão de CIP (Sigma-Aldrich) para o preparo das soluções a serem fotodegradadas. Todos os reagentes foram utilizados na forma como adquiridos. Metanol (CH_3OH) grau HPLC e ácido fosfórico (H_3PO_4) $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec) foram utilizados como fase móvel nas determinações cromatográficas. Padrões de ftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (Vetec), carbonato e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3 e NaHCO_3) (Proquímios) foram utilizados para construção das curvas de carbono total e inorgânico, respectivamente.

3.2. Amostras de água do mar simulada e efluente de ETE tratado

A fim de avaliar os efeitos da matriz sobre a fotodegradação de CIP, foram utilizadas matrizes de água do mar simulada e efluente de ETE tratado. Para a obtenção de água do mar simulada, foi utilizado sal marinho comercial, dissolvendo-se 35 gramas deste sal para cada litro de água. Os principais íons e as respectivas porcentagens (m/m) que constituem o sal

marinho são: 55,04% cloreto, 30,61% sódio, 7,68% sulfato, 3,69% magnésio, 1,16% cálcio e 1,10% potássio (WIKIPEDIA, 2014).

O efluente de ETE foi coletado no mês de janeiro de 2014, durante o verão. A estação de tratamento de esgoto serve cerca de 95% da população de Uberlândia, uma cidade com mais de 650000 habitantes. Esta planta é baseada em reator de fluxo anaeróbico. A amostra foi recolhida depois de um tratamento completo.

Uma vez recolhidas, as amostras foram mantidas sob refrigeração até que os ensaios fossem realizados.

3.3. Verificação da estabilidade de uma solução de CIP em diferentes valores de pH: hidrólise

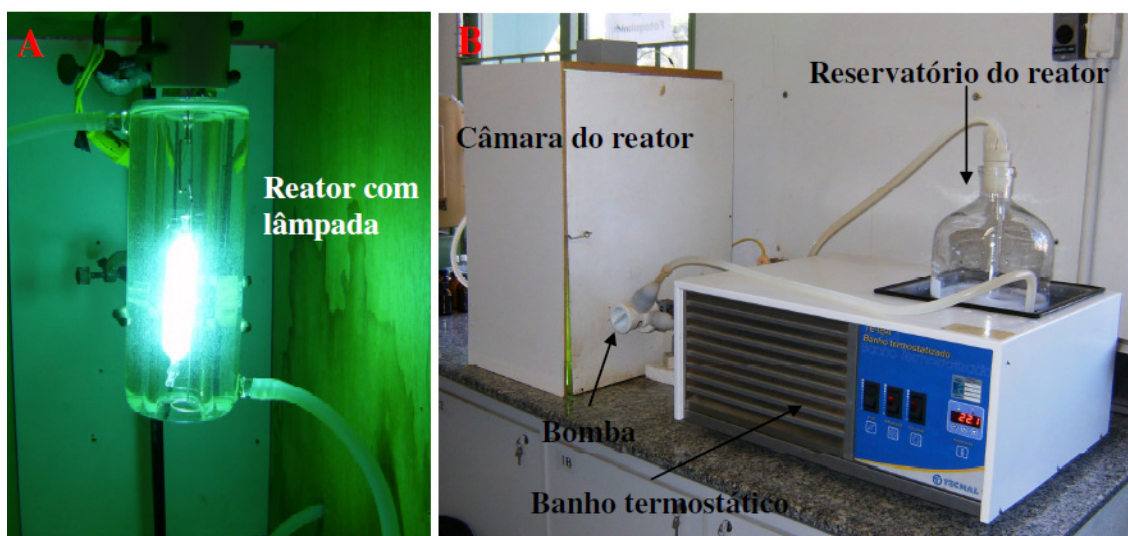
Para verificar se o antibiótico CIP sofre hidrólise, foram feitos testes utilizando soluções de CIP $11,0 \text{ mg L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (2,7; 6,7; 7,4 e 10,0). Logo após o preparo da solução de CIP $11,0 \text{ mg L}^{-1}$, retirou-se uma alíquota e injetou-se no cromatógrafo para utilizar este valor como referência. Posteriormente, estas soluções ficaram armazenadas na geladeira a 4°C em frascos âmbar durante o período de um mês. Neste intervalo (após 1,5 h, 1, 7, 15 e 30 dias) monitorou-se a concentração de CIP e comparou-se com o valor de referência.

3.4. Sistema de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram feitos num reator cilíndrico anular oco ($0,850 \text{ L}$) contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (inserida no centro deste reator) (OLIVEIRA et al., 2012), a qual apresenta uma irradiância UVA de 1100 W m^{-2}

(MACHADO et al., 2003) e um fluxo fotônico de $3,3 \times 10^{-6}$ einsteins⁻¹ (entre 295 e 710 nm) (MACHADO et al., 2008). Um volume total de 5L da solução de CIP 33,1 mg L⁻¹ (COD = 20,4 mg C L⁻¹) ficou sob recirculação com uma vazão de 2,14 L min⁻¹ após adição da solução de Fe³⁺, ajuste do pH entre 2,5-2,8 com H₂SO₄, e adição de H₂O₂. Esta solução ficou mantida a temperatura de 25 (± 2) °C utilizando um banho termostatzado (TE184 - Tecnal) (Figura 6).

Figura 6. Foto do reator com lâmpada (A) e do sistema (B) utilizado durante a fotodegradação de CIP utilizando radiação artificial.



Primeiramente foi feito um estudo avaliando o efeito de diferentes concentrações de Fe³⁺ (1,4, 5,6, 11,2 e 16,8 mg L⁻¹) sobre a cinética de remoção de CIP e COD utilizando 510 mg L⁻¹ de H₂O₂. A seguir, foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de H₂O₂ (85, 170, 340 e 510 mg L⁻¹) sobre a cinética de remoção de CIP e COD utilizando 11,2 mg L⁻¹ de Fe³⁺. Foram coletadas 30 mL de solução num intervalo de 5 min durante 30 min, para as respectivas análises.

Com a finalidade de determinar a influência que cada parâmetro do processo (pH, irradiação, H₂O₂ e Fe³⁺) exerce individualmente na eficiência do mesmo, foram feitos

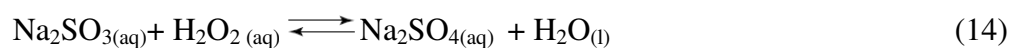
experimentos controle com solução de CIP 33,1 mg L⁻¹, utilizando as condições previamente determinadas ([H₂O₂] = 340 mg L⁻¹, [Fe³⁺] = 11,2 mg L⁻¹) em pH 2,5-2,8 durante 60 minutos.

Em seguida, sob as melhores condições experimentais obtidas dos parâmetros operacionais avaliados ([Fe³⁺] = 11,2 mg L⁻¹ e [H₂O₂] = 340 mg L⁻¹) em pH 2,5-2,8, foram feitos experimentos avaliando a influência de diferentes matrizes aquosas (AM e efluente de ETE), sendo os resultados comparados aos obtidos em AD durante 60 minutos do processo foto-Fenton. Para o experimento em AD, também foi avaliada a evolução da toxicidade aguda para *Artemia salina* antes e durante aplicação do processo foto-Fenton, a fim de avaliar a viabilidade deste processo como uma alternativa de tratamento de água contendo este composto-alvo.

3.5. Análises químicas e bioensaios

A eficiência do processo de fotodegradação foi determinada e conduzida pelas seguintes análises químicas e bioensaios: decaimento da concentração de CIP, COD e H₂O₂, e testes de toxicidade com *Artemia salina*.

Análises de peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) foram feitas imediatamente em cada amostra no ato da coleta para determinação da quantidade residual. A seguir, foi adicionada solução de sulfito de sódio 1,0 mol L⁻¹ às amostras em quantidade equimolar ao H₂O₂ residual (Equação 14), com a finalidade de assegurar a remoção de H₂O₂ restante, e assim interromper a reação de Fenton, bem como para eliminar a interferência causada pela presença de H₂O₂ nos testes de toxicidade.



Ao final de cada experimento, o pH das amostras foi ajustado entre 6 e 8, com a finalidade de provocar a precipitação do ferro. Após precipitação, as amostras foram filtradas utilizando membrana com tamanho de poro de 0,45 μm antes da realização das análises de CIP, COD e bioensaios com *A. salina*.

3.5.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por absorção no ultravioleta (CLAE-UV)

A concentração de CIP foi determinada usando um cromatógrafo líquido Shimadzu (LC-10AD) equipado com um detector UV-Vis (SPD-10A) equipado com uma coluna Phenomenex[®]C-18 fase reversa (250 mm x 4,60 mm, 5 μm). A fase móvel consistiu de uma mistura de ácido fosfórico 0,017 mol L⁻¹ e metanol, na proporção de 70:30 (%v/v), com uma vazão de 1 mL min⁻¹, e detecção em 272 nm. Um volume de 20 μL da amostra foi injetada, e sob estas condições, o tempo de retenção do CIP foi de 6,5 \pm 0,1 min.

3.5.2. Carbono orgânico dissolvido (COD)

A mineralização, conversão do carbono orgânico total (COT) a dióxido de carbono e água, foi determinada pelo decaimento da concentração de COT utilizando um analisador de carbono (VCPH/TOC - Shimadzu) com injetor automático. O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), logo o COT é dado pela subtração entre CT e CI. O carbono orgânico total não é proveniente apenas do composto-alvo. Produtos formados na sua degradação também são fontes de carbono orgânico. Como as amostras foram previamente filtradas em membranas com tamanho de poro 0,45 μm , a determinação foi de carbono orgânico dissolvido (COD).

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina suportada sobre esferas de alumina e posterior análise do gás resultante (CO₂) por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal analógico da saída do detector de infravermelho gera um pico e o processador de dados calcula sua área. A área deste pico é proporcional à concentração de CT.

Para a determinação de carbono inorgânico (CI), o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25% às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a adição do ácido às amostras, o pH é reduzido e com o borbulhamento de ar, provoca-se a geração de CO₂ a partir de carbonatos e bicarbonatos, ou seja, proveniente do CI, o qual é conduzido diretamente ao detector de infravermelho, sendo o princípio da medida o mesmo que CT.

O cálculo das concentrações é realizado mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT e CI. Em cada determinação (CT ou CI) são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

A mineralização para um determinado tempo foi calculada em relação à concentração de carbono orgânico inicial presente na amostra.

3.5.3. Peróxido de hidrogênio

O consumo de H₂O₂ durante os experimentos foto-Fenton foi monitorado espectrofotometricamente (La Motte - SmartSpectro 2000-01) pela geração de peroxovanádio de cor acastanhada (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Eq. 15), com o máximo de absorção em 450 nm (Figura 7).

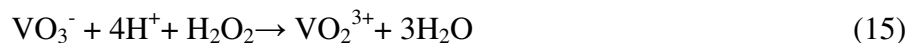
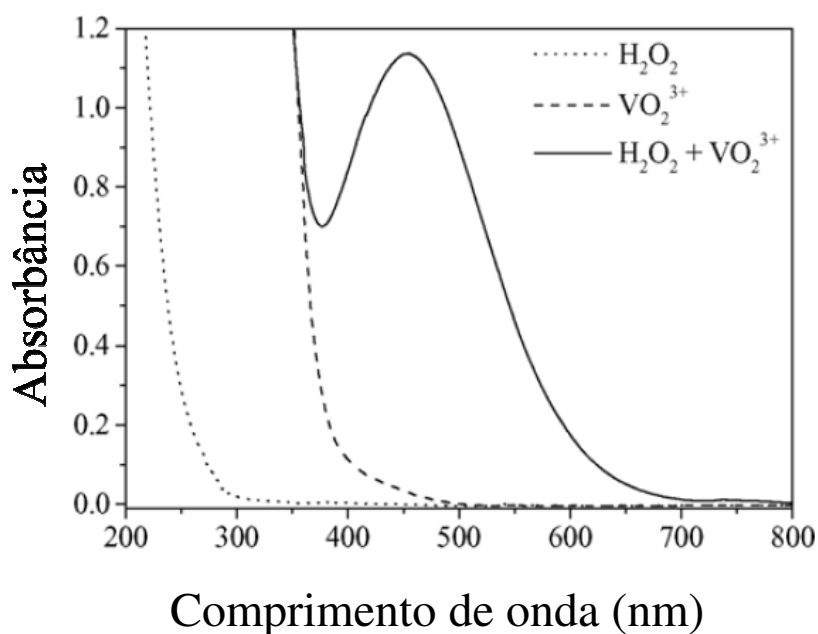


Figura 7.Espectro de absorção do peróxido de hidrogênio, vanadato e vanadato na presença de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Adaptada de Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005).

A concentração de peróxido de hidrogênio pode ser calculada da seguinte forma (Eq. 16):

$$\Delta A_{450} = a [\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (16)$$

Onde ΔA_{450} é o valor da absorbância lido descontada a absorbância do branco, V_1 é o volume da alíquota tomada para análise, V_2 é o volume final após a diluição e a é a absorvidade do cátion peroxovanádio igual a $7,71 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtida pela curva analítica do

peróxido de hidrogênio na faixa de 8,5 a 170 mg L⁻¹. Para análise, foi adicionado 1,0 mL da amostra em 2,5 mL de metavanadato de amônio em uma cubeta com caminho óptico de 1 cm.

3.5.4. *Artemia salina*

Os testes de toxicidade aguda nas amostras de CIP foram feitos utilizando *Artemia salina*, um microcrustáceo que vive em águas salinas (LEWAN; ANDERSON; MORALESZGOMEZ, 1992; MEYER et al., 1982). Os cistos de *A. salina* (adquiridos em loja de aquários) foram incubados a 30 °C num béquer de forma alta de 2 L, contendo 1 L da solução de sal marinho sintético (mistura de NaCl, MgCl₂.6H₂O, Na₂SO₄, CaCl₂.6H₂O e KCl) na concentração de 35g L⁻¹. O pH desta solução foi ajustado entre 6-8, com o objetivo de simular o *habitat* salino adequado das artemias. Para facilitar as condições de eclosão dos ovos das artemias foi utilizada uma bomba de aquário para oxigenar o ambiente. A incubação foi feita durante o período de 48 h, necessário para maturação e eclosão desses ovos.

Após o período de incubação, os organismos-testes (náuplios de *A. salinas*) foram expostos às soluções de CIP antes e durante o processo de fotodegradação por um período de 48 h. Para isso, foram utilizados tubos de ensaios graduados, contendo em cada tubo 9,5 mL da amostra (anteriormente preparada com 1 g de sal marinho), 0,5 mL de solução salina e 10 náuplios previamente selecionados. Os testes foram feitos em triplicatas para cada amostra analisada. Também foram feitos controles (em triplicatas), utilizando-se 10 mL da solução salina, para comprovar que a mortalidade dos náuplios foi resultante da toxicidade do CIP e/ou de seus subprodutos e não devido à falta de alimentação.

Após 48 h de exposição, foi feita a contagem (com o apoio de um contador de colônias) dos náuplios vivos e mortos. Os náuplios que não apresentaram qualquer movimento, durante 10 s de observação, foram considerados mortos. Os testes só foram

considerados válidos, quando os controles apresentaram uma mortalidade igual ou inferior a 10% da população.

Também foi construída uma curva dose-resposta para determinar a dose letal (DL_{50}) para matar 50% dos organismos em estudo. Para isso foram preparadas soluções de CIP em diferentes concentrações (entre 0,0125 e 50 mg L⁻¹) expondo-se os náuplios por um período de 48 h (GERAN et al., 1972; LITCHFIELD; WILCOXON, 1949).

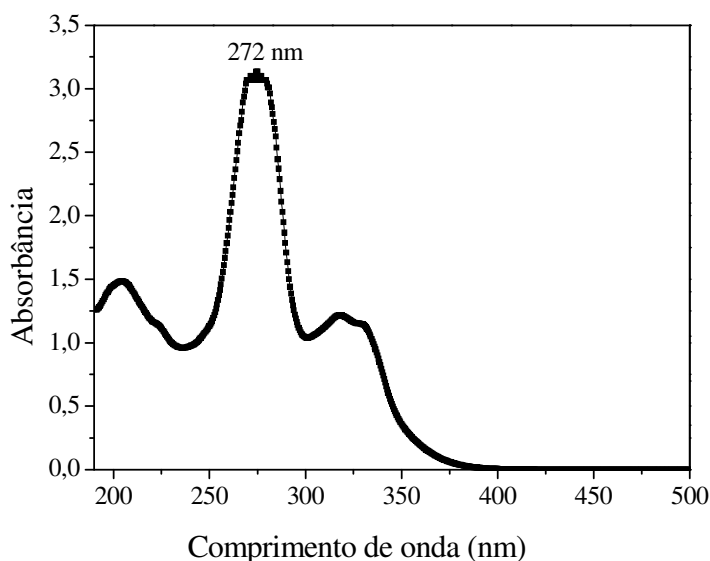
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação dos métodos analíticos para determinação de CIP, COD e H₂O₂

Antes de monitorar as concentrações de CIP, por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por absorção no ultravioleta, durante o processo foto-Fenton, foi feito um espectro de varredura do CIP (entre 190 e 400 nm) para determinar a banda de máxima absorção a ser utilizada para detecção e quantificação de CIP durante as análises cromatográficas. O CIP apresenta uma banda de máxima absorção em 272 nm (Figura 8). Em seguida, este comprimento de onda foi utilizado para testar as proporções das fases móveis (ácido fosfórico e metanol) baseado em trabalho da literatura (GAD-ALLAH; ALI; BADAWAYM, 2011). Foram testadas as proporções de 90:10, 80:20 e 70:30 (% v/v).

Dessas três proporções analisadas, selecionou-se a proporção de 70:30 (% v/v), pelo fato de ter proporcionado uma boa resolução do cromatograma, ter um espaço de tempo relativo entre o pico do volume morto (com tempo igual a 2,7 min) e do composto-alvo 6,5 ($\pm 0,1$) min, permitindo verificar a formação de intermediários (novos picos, ausentes na amostra inicial) e por ser um tempo de corrida relativamente curto.

Figura 8. Espectro de absorção de CIP (10 mg L^{-1}) em água deionizada.



Posteriormente, para verificar os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), foi feita uma curva analítica de calibração, variando a concentração de CIP entre $0,05$ e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 9).

O cálculo do LD (que é a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo sistema, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental), e do LQ, que representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento, utilizando um determinado procedimento experimental, pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica. Dentre estes métodos, em cromatografia, o método mais comumente utilizado é o baseado nos parâmetros da curva analítica, pelo fato da relação sinal-ruído não ser trivial e às vezes subjetiva (já que a curva analítica é construída com a área e não somente o sinal do detector). Além disso, tanto o LD quanto o LQ podem ser afetados pelas condições cromatográficas, uma vez que picos maiores aumentam a relação sinal-ruído, resultando em LD e LQ mais baixos. Somado a isto, deve ser considerado o tipo e tempo de

uso da coluna. Neste contexto, o método baseado nos parâmetros da curva analítica é o mais confiável estatisticamente (RIBANI et al., 2004)

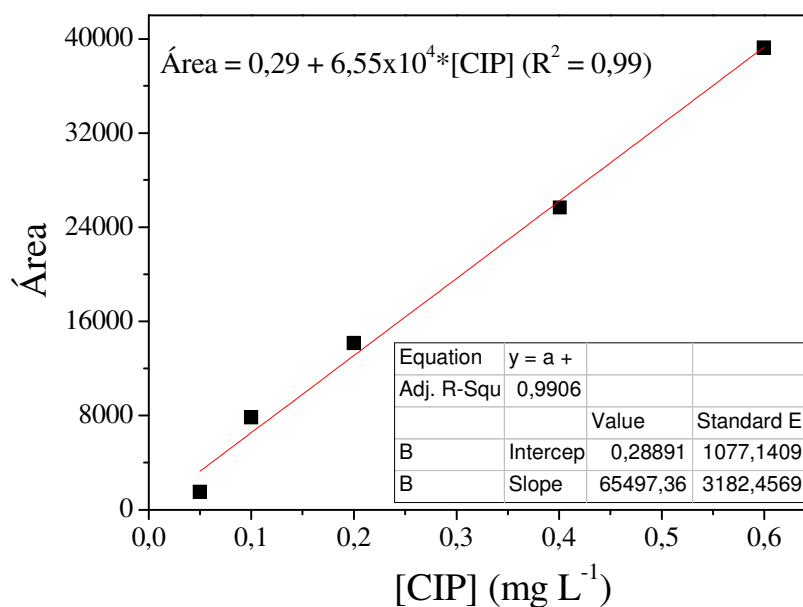
Os LD e LQ são expressos como, respectivamente (Eq. 17 e 18):

$$LD = 3,3x \frac{s}{S} \quad (17)$$

$$LQ = 10x \frac{s}{S} \quad (18)$$

onde, s é a estimativa do desvio padrão da resposta (que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação), e , S é o coeficiente angular da curva analítica.

Figura 9. Curva analítica de calibração obtida para o intervalo de concentração de CIP entre 0,05 e 0,6 mg L⁻¹.

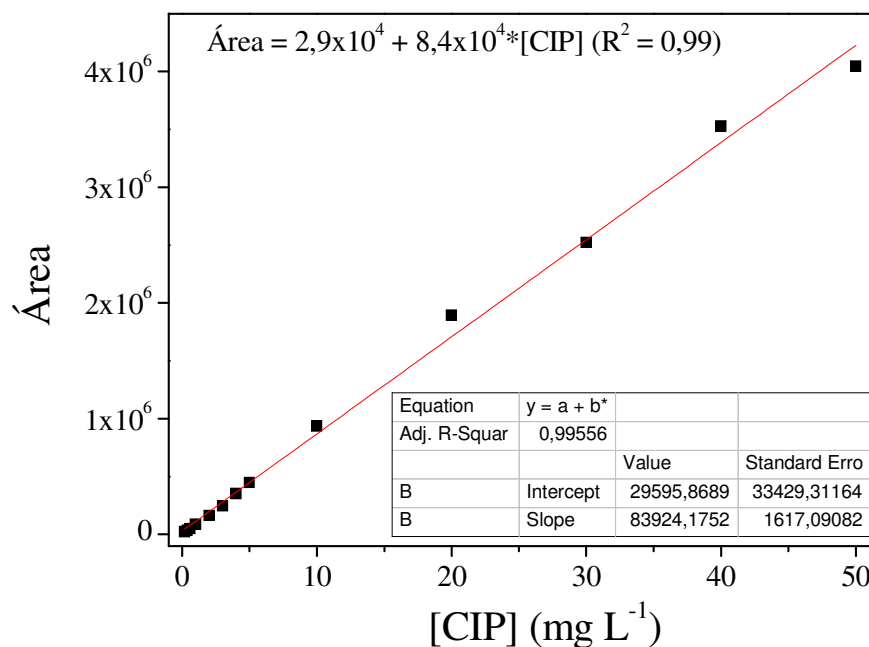


Substituindo-se os valores da equação da reta (Figura 9) nas equações 17 e 18, onde o valor de s é $1,08 \times 10^3$ e de S é $6,55 \times 10^4$, obteve-se respectivamente os valores de LD e LQ iguais a $0,0544$ e $0,163 \text{ mg L}^{-1}$. Este valor indica que o equipamento consegue quantificar com confiabilidade concentrações de CIP acima de $0,163 \text{ mg L}^{-1}$. Abaixo deste valor e até $0,0544 \text{ mg L}^{-1}$, o equipamento consegue detectar mas não quantificar com confiabilidade.

Com o objetivo de quantificar CIP durante os experimentos de fotodegradação, ou, experimentos controle, foi feita uma curva analítica de calibração (Figura 10), injetando-se em triplicatas, soluções de CIP em diferentes concentrações (entre $0,2$ e 50 mg L^{-1}), uma vez que a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) especifica que a faixa de concentração de interesse deve compreender entre 0 e 150% ou 50 e 150% do valor esperado, dependendo de qual destas duas opções for mais adequada (RIBANI et al., 2004).

A curva foi construída com 13 pontos, sendo apresentados no gráfico os valores médios de áreas para cada nível de concentração de CIP, visto que é recomendado no mínimo cinco pontos (sem inclusão do ponto zero), devido aos possíveis erros associados (RIBANI et al., 2004). Pode ser observada uma boa linearidade para o intervalo avaliado, com coeficiente de correlação (R^2) de $0,99$.

Figura 10. Curva analítica de calibração obtida para o intervalo de concentração de CIP entre 0,2 e 50 mg L⁻¹.



A Tabela 8 apresenta os valores desses parâmetros de mérito, onde pode ser observada uma boa linearidade da curva de calibração, devido ao valor do coeficiente de correlação (R^2) com no mínimo dois nove.

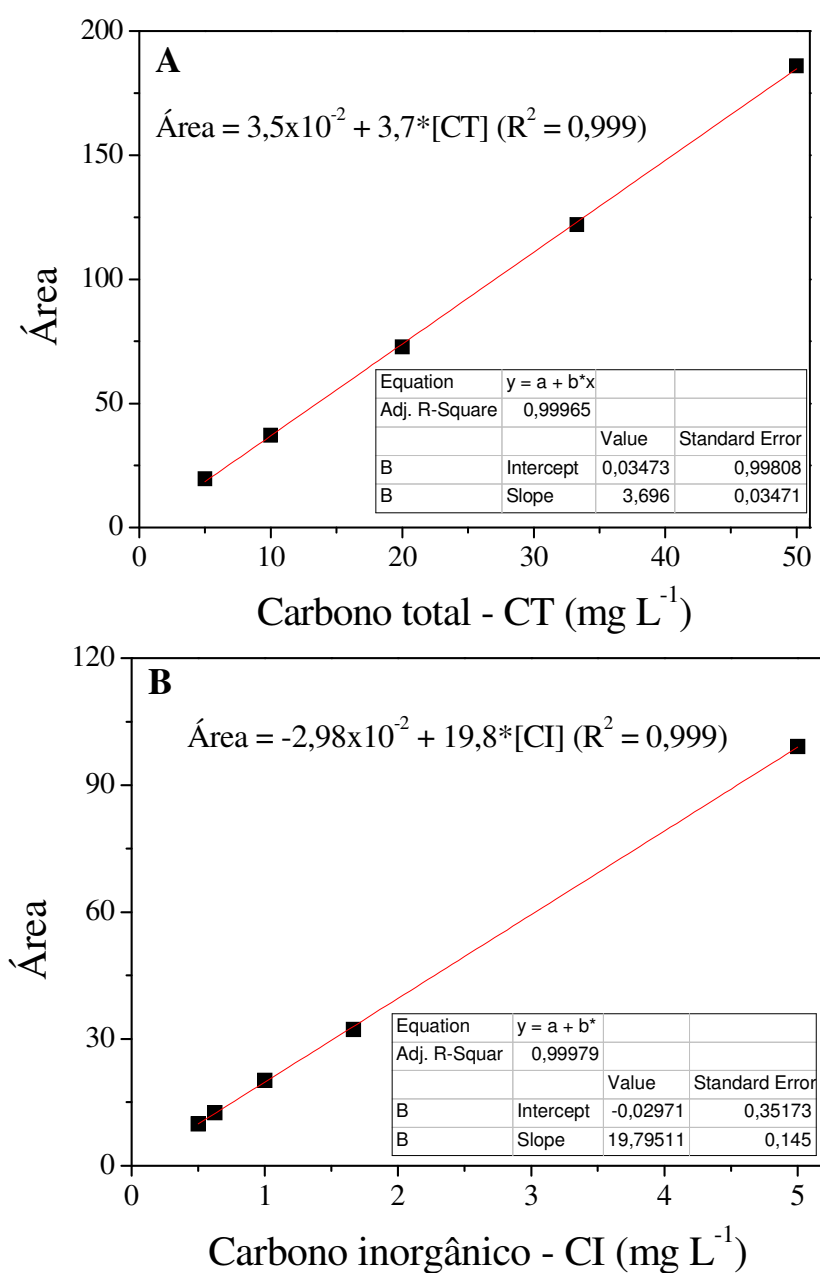
Tabela 8. Equação da curva analítica de calibração, faixa linear de trabalho, coeficiente de correlação (R^2), LD e LQ obtidos para o CIP.

Composto	Curva analítica	Faixa linear (mg L ⁻¹)	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
CIP	$Y = 2,9 \times 10^4 + 8,4 \times 10^4 \cdot [\text{CIP}]$	0,2 - 50	0,99	0,0544	0,163

O mesmo tratamento foi feito para determinação do LD e LQ, do analisador de carbono. Vale lembrar que o valor de COD é obtido pela subtração entre CT e CI (Seção 3.5.2.). Neste contexto, duas curvas analíticas de calibração foram preparadas para

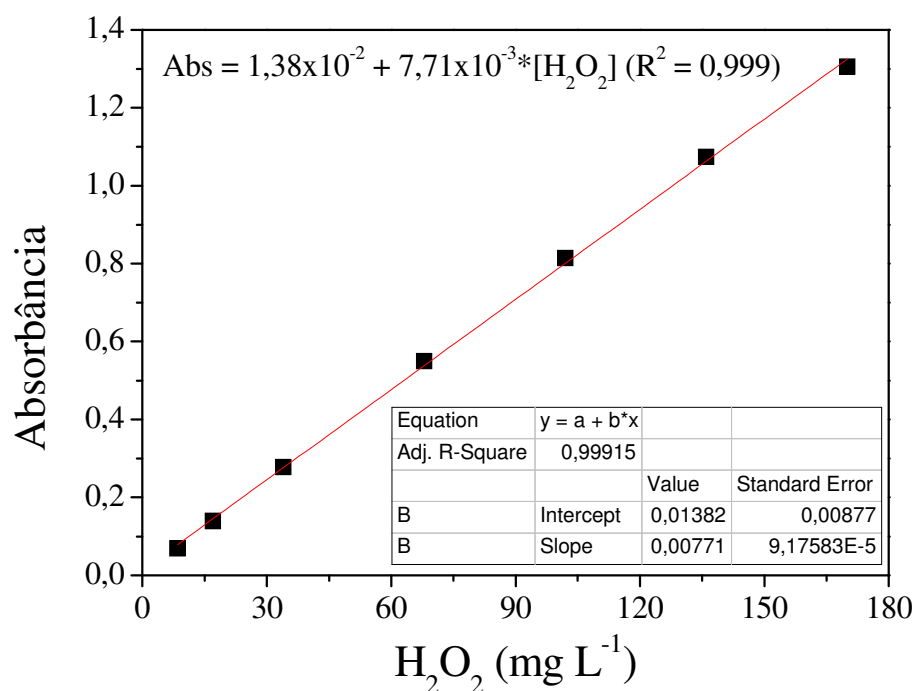
determinação de CT e CI, respectivamente (Figura 11). Substituindo-se os valores das equações das retas para CT e CI (Figura 11) nas equações 17 e 18, obteve-se os valores de LD e LQ iguais a 0,89 e 2,70 mg L⁻¹, e, 0,0587 e 0,178 mg L⁻¹ para CT e CI, respectivamente.

Figura 11. Curvas analíticas de calibração obtidas para (A) carbono total e (B) carbono inorgânico.



Os valores de LD e LQ, também foram calculados para o espectrofotômetro utilizado para determinar H_2O_2 . Substituindo-se os valores da equação da reta para H_2O_2 (Figura 12) nas equações 17 e 18, obteve-se os valores de LD e LQ iguais a 3,75 e 11,37 mg L^{-1} , respectivamente.

Figura 12. Curva analítica de calibração obtida para peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio.



4.2. Caracterização do efluente de ETE tratado e AM

Após a coleta da amostra de efluente de ETE tratado, foi feito um estudo para caracterização desta amostra (Tabela 9). Para AM, os valores foram estimados a partir dos principais íons de composição da água do mar (WIKIPEDIA, 2014). Comparando estas duas matrizes aquosas, principalmente em relação aos parâmetros que podem influenciar o

processo foto-Fenton (carbono orgânico e inorgânico dissolvido, ânions, turbidez e sólidos em suspensão), pode ser observado que a concentração de ânions (cloreto e sulfato) é maior para AM, o que pode contribuir para reduzir drasticamente a eficiência do processo foto-Fenton, uma vez que tais ânions podem formar complexos com ferro, reduzindo sua disponibilidade para reagir com H_2O_2 e/ou competir com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila. Por outro lado, o efluente de ETE apresenta maiores valores de carbono orgânico e inorgânico dissolvido, o que também contribui para redução da eficiência do processo. Embora não tenham sido determinados os valores de turbidez e sólidos em suspensão para a AM, é bem provável que os valores obtidos para efluente de ETE sejam superiores aos de AM. Assim, é esperado que para ambas matrizes aquosas (AM e ETE), a eficiência de degradação de CIP, seja inferior a obtida em AD.

Tabela 9. Principais parâmetros físico-químicos obtidos para AM e efluente de ETE.

Parâmetros	AM	ETE
pH ^a	6,80	6,34
Turbidez (unidades nefelométricas) ^a	n.d.	42,3
Total de sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	530
Sólidos em suspensão (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	82
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	<0,1
Demanda química de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	201
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	80
Carbono total dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	14,2	74,3
Carbono inorgânico dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	5,4	24,8
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	8,7	49,5
Nitrato (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	1,30
Total N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	17,1
Ferro total dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	6,02
Sulfato (mg L ⁻¹) ^a	2.688 [#]	33,1
Cloreto total (mg L ⁻¹) ^a	19.264 [#]	242
Total de fósforo (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	0,36
Fluoreto (mg L ⁻¹) ^a	n.d.	0,21

^aDados fornecidos pelo Departamento de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE)

^b Medidos em nosso laboratório

[#] Estimado a partir dos principais íons de composição da água do mar.

n.d. = não determinado.

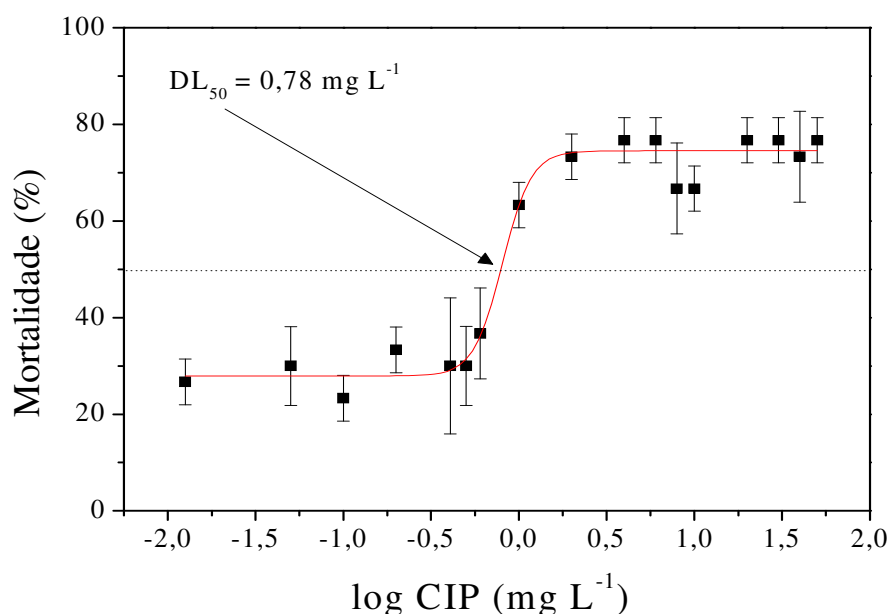
4.3. Determinação da DL₅₀

Para determinar a DL₅₀, foi feita uma curva dose-resposta, variando-se a concentração de CIP entre 0,0125 e 50 mg L⁻¹, medindo como fator resposta a perda de mobilidade destes microcrustáceos após 48 h de exposição a estas soluções, isoladamente. Os resultados obtidos foram comparados com o de uma amostra controle, solução salina contendo somente as *artemias*.

A DL₅₀ foi obtida plotando-se um gráfico do logaritmo da concentração de CIP em função da resposta - mortalidade. O perfil deste gráfico é de uma curva sigmóide, sendo o valor de DL₅₀ do CIP determinado pelo ponto cuja intersecção na vertical causa 50% de mortalidade das *artemias* (Figura 13).

A DL₅₀ obtida experimentalmente para os microcrustáceos de *A. salina* exposto a soluções de CIP foi de 0,78 mg L⁻¹ (Figura 13). Como pode ser observada, uma baixa concentração deste antibiótico (0,78 mg L⁻¹) foi suficiente para matar 50% da população em estudo. Este resultado demonstra uma alta sensibilidade da *A. salina* ao antibiótico CIP, podendo este microcrustáceo ser utilizado como indicador de toxicidade durante a fotodegradação de CIP pelo processo foto-Fenton. Isso é extremamente importante, uma vez que durante o processo foto-Fenton, com o decaimento da concentração de CIP, a toxicidade poderá diminuir, ou até mesmo aumentar, uma vez que intermediários de maior toxicidade em relação ao composto inicial podem ser formados.

Figura 13. Curva dose-resposta obtida para os microcrustáceos de *A. salina* expostos às soluções de CIP em diferentes valores de concentração (entre 0,0125 e 50 mg L⁻¹).



4.4. Verificação da estabilidade de uma solução de CIP em diferentes valores de pH: hidrólise

A estabilidade do antibiótico CIP em solução para diferentes valores de pH (2,7; 6,7; 7,4 e 10,0) foi feita durante um período de um mês. Este estudo foi feito, visto que nem sempre é possível injetar as amostras na sequência da coleta, sendo importante avaliar sua respectiva estabilidade (hidrólise) a diferentes valores de pH. Para isso, preparou-se 1 L de CIP na concentração inicial de 11,0 mg L⁻¹. A seguir, retirou-se uma alíquota e injetou-se no cromatógrafo para obtenção do valor exato da concentração de CIP, a ser utilizado como referência. A solução restante foi dividida em quatro frações de mesmo volume de solução de CIP. Na primeira fração, o pH foi ajustado para (2,7); na segunda, manteve-se o pH natural da solução (6,7); na terceira ajustou-se para 7,4, e, na quarta para 10,0. Durante o período de um

mês, estas soluções de CIP a diferentes valores de pH ficaram armazenadas em frascos âmbar na geladeira a 4 °C e foram injetadas novamente no cromatógrafo, comparando-se a média e desvio padrão dos valores obtidos com o valor de referência. Como pode ser observado na Tabela 10, o CIP não sofreu hidrólise para os diferentes valores de pH avaliados durante o período de um mês, podendo ficar as amostras obtidas durante os experimentos de fotodegradação armazenadas durante este período antes da realização das respectivas análises.

Tabela 10. Concentrações de CIP (mg L^{-1}) para os diferentes valores de pH avaliados durante o período de um mês.

Amostra	pH			
	2,7	6,7	7,4	10,0
Referência	10,8	10,8	10,8	10,8
1 h	9,8	11,4	10,3	10,9
5 h	9,8	10,4	10,0	10,3
1 dia	11,6	11,9	11,4	10,2
7 dias	11,2	11,9	10,6	11,2
15 dias	11,5	11,0	10,0	10,4
30 dias	11,0	10,9	10,7	10,5
Média*	10,8	11,3	10,5	10,6
Desvio padrão*	0,8	0,5	0,5	0,4

*Para os valores obtidos durante o tempo monitorado.

4.5. Experimentos foto-Fenton

4.5.1. Influência da concentração de Fe^{3+}

A influência da concentração de ferro é importante, pois o mesmo atua como catalisador na decomposição do H_2O_2 para a geração de radicais $\bullet OH$. Em excesso, ele atua como sequestrador de radicais hidroxila (Eq. 5), competindo com o composto-alvo, o que consequentemente reduz a eficiência do processo (NOGUEIRA et al., 2007). Além disso, em excesso, o ferro também atua como um filtro de radiação, absorvendo fótons UV-Vis e comprometendo a eficiência de degradação (MONTEAGUDO et al., 2012; NOGUEIRA; TROVÓ; MODÉ, 2002).

O efeito de diferentes concentrações de Fe^{3+} (1,4, 5,6, 11,2, e 16,8 $mg\ L^{-1}$) sobre a remoção de CIP, COD e H_2O_2 foi avaliado na presença de 510 $mg\ L^{-1}$ de H_2O_2 . Contudo, para todas as concentrações de Fe^{3+} avaliadas, a concentração de CIP ficou abaixo do LQ do equipamento ($< 0,163\ mg\ L^{-1}$) após 2 minutos de reação, ou seja, houve uma redução na concentração de CIP de 33,3 $mg\ L^{-1}$ para um valor abaixo de 0,163 $mg\ L^{-1}$, resultando numa degradação 99,7%. Devido ao rápido decaimento da concentração de CIP (em apenas 2 minutos), não foi possível avaliar a influência das diferentes concentrações de Fe^{3+} sobre sua cinética de degradação. Neste contexto, o efeito da concentração de Fe^{3+} foi avaliado sobre a cinética de remoção de COD (mineralização) e consumo de H_2O_2 (Figura 14).

O estudo cinético da remoção de COD (Figura 14A) (Eq. 19 e 20) foi feito visto que:



$$-\frac{d[COD]}{dt} = k[COD][HO\bullet] \quad (20)$$

Considerando que concentração de radicais hidroxila deve atingir rapidamente um regime de estado estacionário durante o processo fotocatalítico ($[HO^\bullet] \approx \text{constante}$), a lei de velocidade da reação pode ser tratada como sendo de pseudo-primeira ordem, em termos de consumo de COD (Eq. 21):

$$k[HO^\bullet] = k_{ap} \quad (21)$$

Substituindo a Eq. 21 na Eq. 20, fica:

$$-\frac{d[COD]}{dt} = k_{ap}[COD] \quad (22)$$

e integrando,

$$-\ln \frac{[COD]_f}{[COD]_i} = k_{ap}t \quad (23)$$

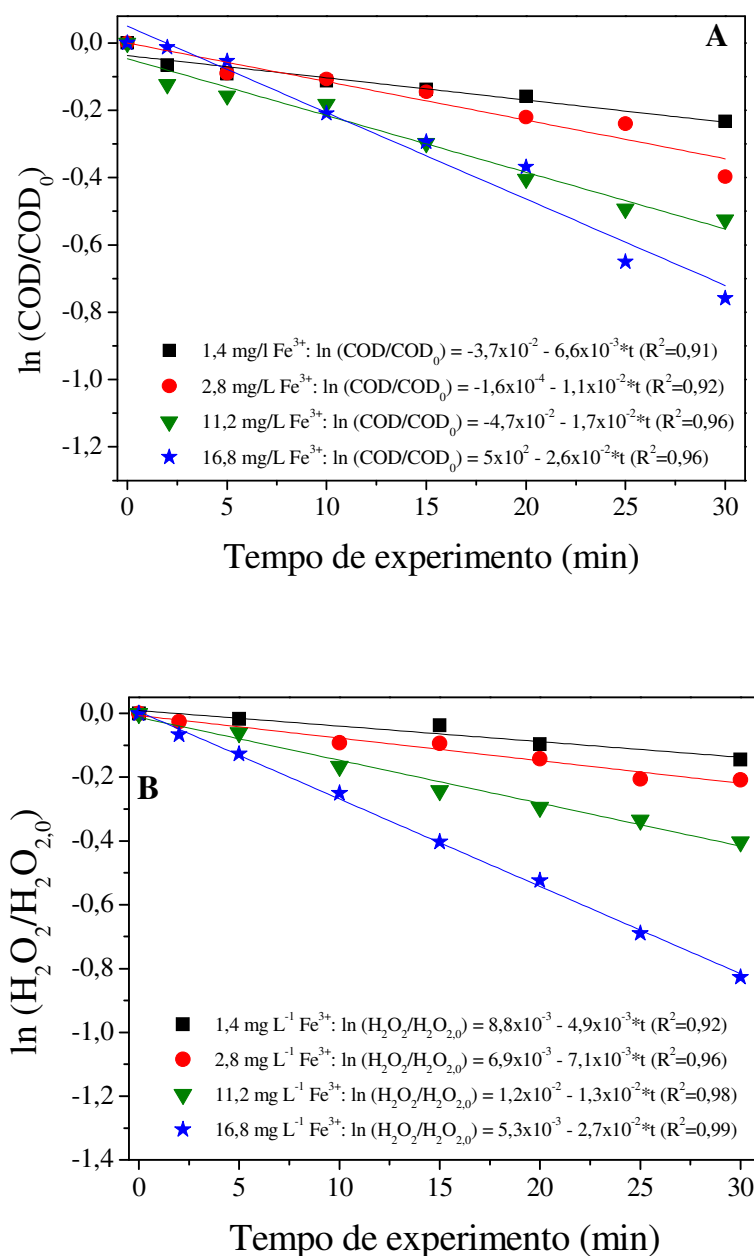
onde, $\frac{[COD]_f}{[COD]_i}$ expressa o consumo de COD normalizado.

Este mesmo procedimento foi feito com os resultados de concentração de H_2O_2 (Figura 14B). Embora a cinética de degradação de CIP não foi avaliada para os dados de CLAE-UV, uma vez que após 2 minutos de reação foto-Fenton, a concentração CIP atingiu valores inferiores ao LQ ($<0,163 \text{ mg L}^{-1}$), a oxidação monitorada por CLAE-UV deve seguir a mesma lei de velocidade verificada para mineralização CIP (uma lei de velocidade de pseudo primeira ordem), uma vez que tanto a mineralização (k_{COD}) e as constantes de velocidade de

oxidação (k_{OX}) são definidos pelo produto $k_{obs} = k [HO^\bullet]$, onde $[HO^\bullet]$ é a concentração estacionária de radicais hidroxila.

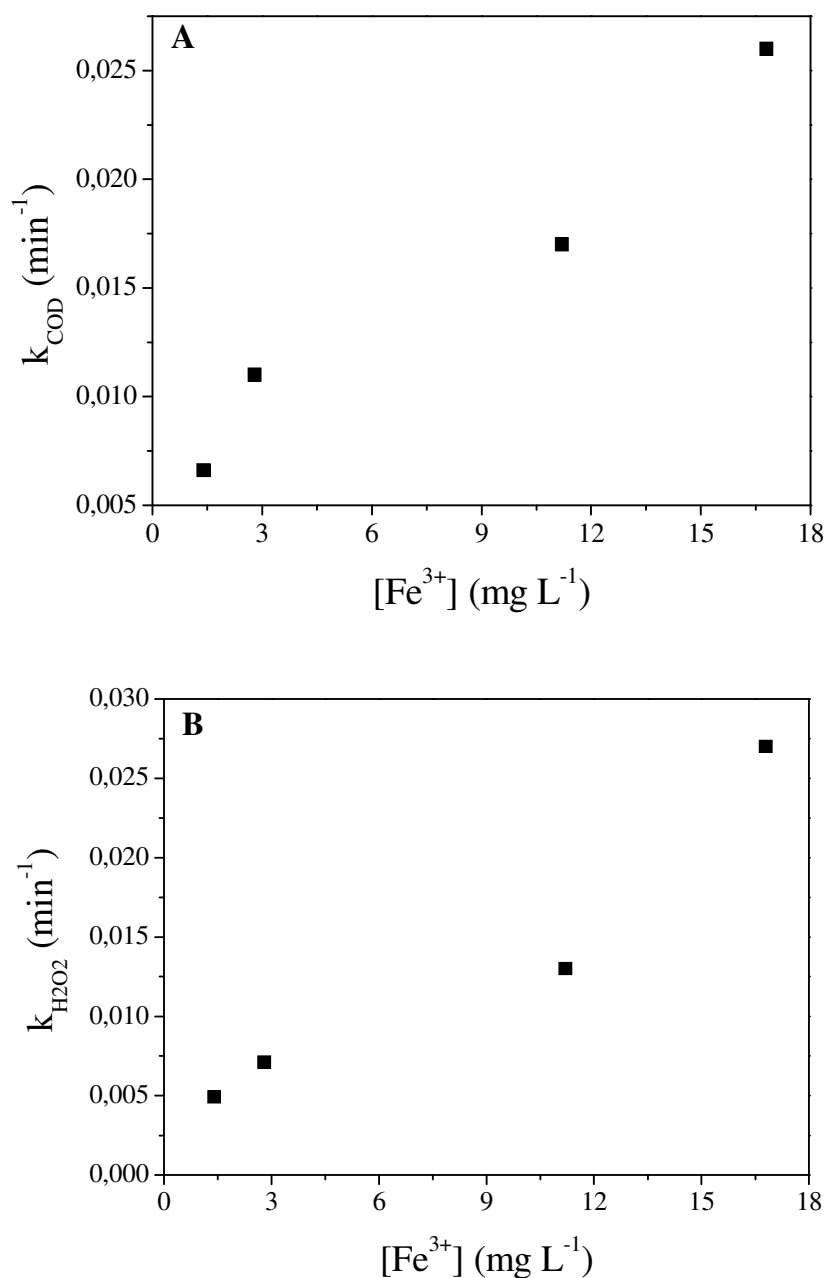
Os valores das constantes para a remoção de COD (k_{COD}), estimados dos dados da curva apresentados na Figura 14A, foram: $6,6 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,91$), $1,1 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,92$), $1,7 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,96$) e $2,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,96$), com tempos de meia-vida de 105, 63, 41 e 27 min, respectivamente para as concentrações de Fe^{3+} de 1,4, 2,8, 11,2 e 16,8 mg L^{-1} . Os valores das constantes para o consumo de H_2O_2 ($k_{H_2O_2}$), estimados dos dados da curva apresentados na Figura 14B, foram: $4,9 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,92$), $7,1 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,96$), $1,3 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,98$) e $2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$), com tempos de meia-vida de 141, 97, 53 e 26 min, respectivamente para as concentrações de Fe^{3+} de 1,4, 2,8, 11,2 e 16,8 mg L^{-1} .

Figura 14. Influência da concentração de Fe^{3+} na (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP em água deionizada pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 510 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5$ -28.



A correlação entre as velocidades de mineralização e consumo de H_2O_2 para diferentes concentrações iniciais de Fe^{3+} estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15. Correlação entre as velocidades de (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 , e, concentração Fe^{3+} obtidas durante a degradação de CIP pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 510 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$.



Como pode ser observado na Figura 15, o aumento da concentração de Fe^{3+} resultou num aumento proporcional nas velocidades de mineralização e consumo de H_2O_2 (Figura 15B).

O efeito positivo na velocidade de mineralização com o aumento da concentração de ferro é devido ao fato de Fe^{2+} atuar como catalisador em reações Fenton, dando origem a uma rápida decomposição de H_2O_2 e consequente aumento na geração da quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$. Os resultados de velocidade de consumo de H_2O_2 (Figura 15B) estão de acordo com os resultados obtidos para mineralização de CIP, o que sugere que a maior velocidade de mineralização está relacionada à maior quantidade de radicais $\cdot\text{OH}$ produzidos, uma vez que a mineralização aumentou com o aumento simultâneo na velocidade de consumo de H_2O_2 (Figura 15B).

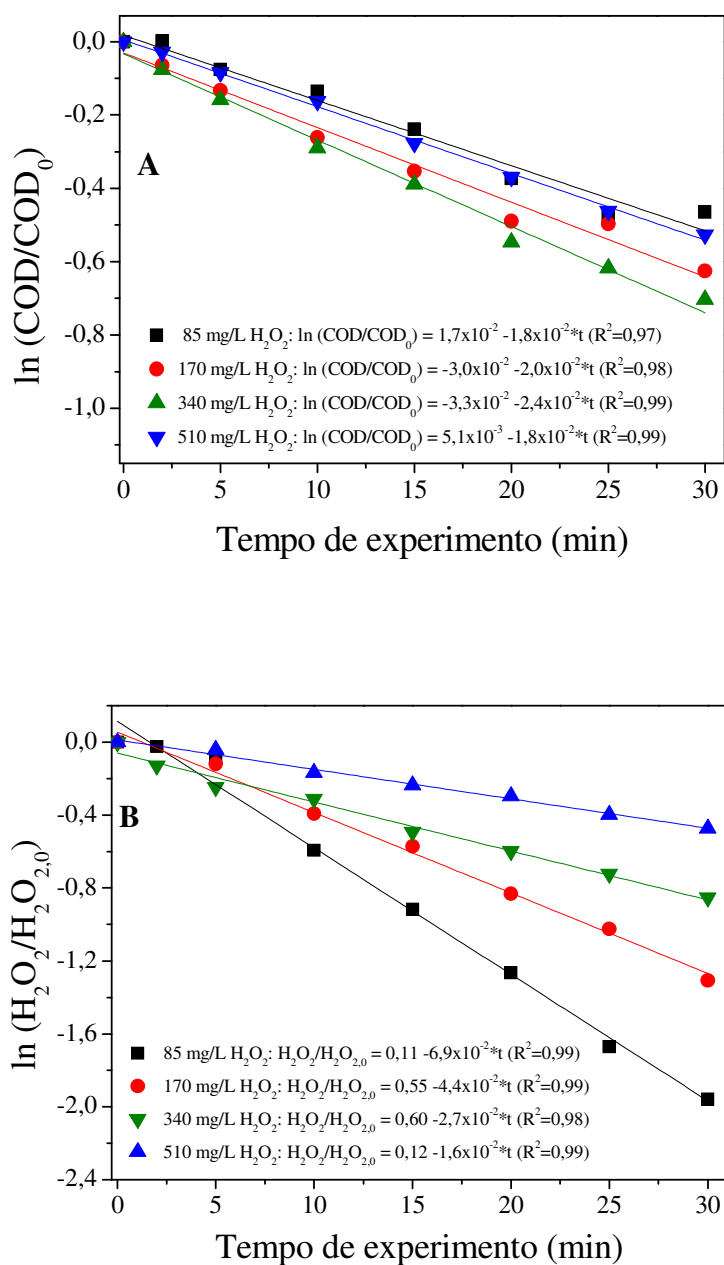
Embora uma maior velocidade de mineralização foi obtida para a maior concentração de Fe^{3+} avaliada ($16,8 \text{ mg L}^{-1}$), esta concentração de ferro dissolvido é superior ao valor estabelecido pela legislação brasileira – CONAMA N°. 430 de 13 de maio de 2011 (15 mg L^{-1}), para descarte de efluentes. Assim, para uma aplicação concreta, uma etapa adicional (pós-tratamento do efluente) envolvendo a precipitação e separação do excesso do ferro dissolvido seria necessário, resultando em custos adicionais. Em vista disso, os ensaios seguintes foram realizados com a concentração de $11,2 \text{ mg L}^{-1}$ estudada, a fim de reduzir os custos do processo.

4.5.2. Influência da concentração de H_2O_2

A concentração de H_2O_2 é outro parâmetro operacional importante a ser considerado no processo Fenton, visto que o excesso tende a reduzir drasticamente a eficiência do processo (TUNÇ et al., 2013; WANG, 2008). Neste contexto, o efeito da concentração de H_2O_2 (85, 170, 340 e 510 mg L^{-1}) sobre a mineralização de CIP e consumo de H_2O_2 , durante o processo de foto-Fenton, foi avaliada.

O mesmo tratamento matemático foi feito com os valores dos resultados obtidos para as diferentes concentrações de H_2O_2 avaliadas (Figura 16).

Figura 16. Influência da concentração de H_2O_2 na (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP em água deionizada pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5\text{-}2,8$.

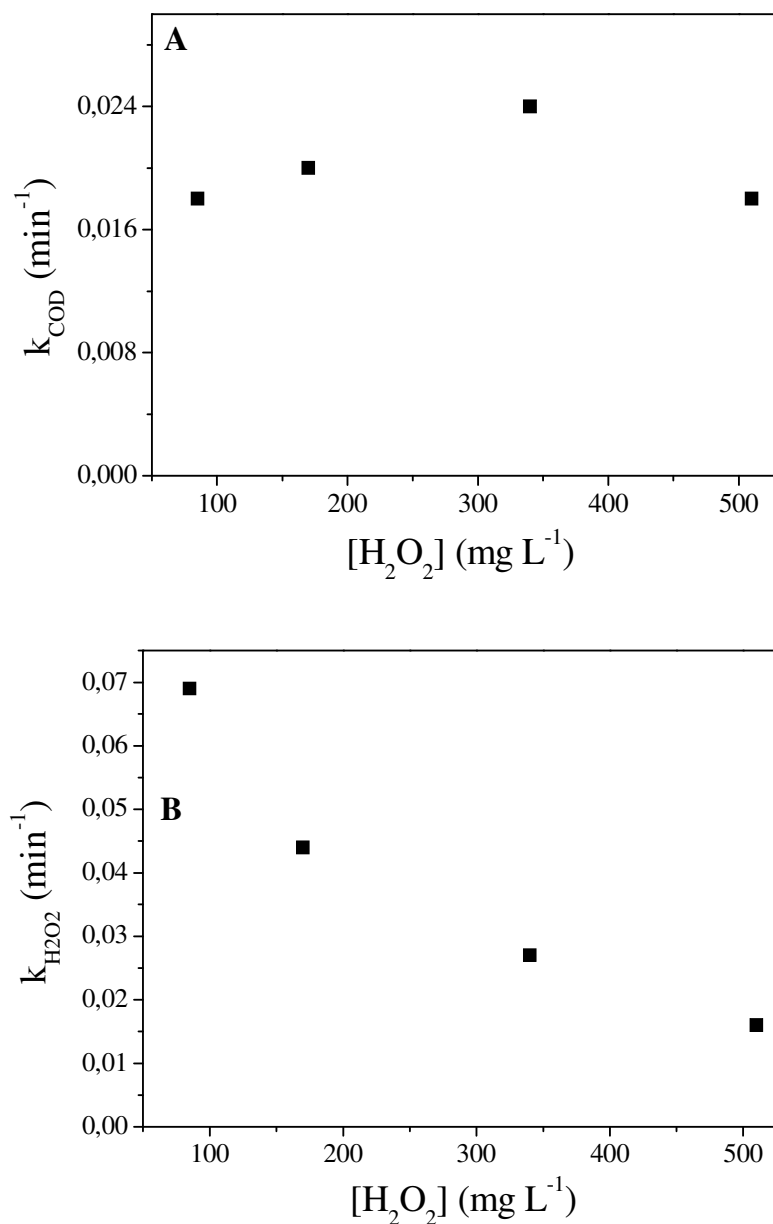


Os valores das constantes para a remoção de COD (k_{COD}), estimados dos dados da curva apresentados na Figura 16A, foram: $1,8 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,97$), $2,0 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,98$), $2,4 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,99$) e $1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$), com tempos de meia-vida de 38, 35, 29 e 38 min, respectivamente para as concentrações de H_2O_2 de 85, 170, 340 e 510 mg L^{-1} .

Os valores das constantes para o consumo de H_2O_2 ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$), estimados dos dados da curva apresentados na Figura 16B, foram: $6,9 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,99$), $5,4 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,99$), $2,7 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,98$) e $1,6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$), com tempos de meia-vida de 10, 13, 26 e 43 min, respectivamente para as concentrações de H_2O_2 de 85, 170, 340 e 510 mg L^{-1} .

A correlação entre as velocidades de mineralização e consumo de H_2O_2 para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 estão apresentadas na Figura 17.

Figura 17. Correlação entre as velocidades de (A) mineralização e (B) consumo de H_2O_2 , e, concentração de H_2O_2 , durante a degradação CIP, em água deionizada, pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$.



A velocidade de mineralização tem uma relação direta com a concentração de H_2O_2 no intervalo entre 85 e 340 mg L^{-1} atingindo um valor máximo nesta última concentração, sendo o valor de k_{COD} reduzido quando a concentração de H_2O_2 aumentou de 340 para 510

mg L⁻¹ (Figura 17A). Contudo, pode ser observado que a sensibilidade não é tão alta, ou seja, à medida que aumenta a concentração de H₂O₂, não há um aumento pronunciado no valor da k_{COD} (Figura 17A) quando comparado com os resultados obtidos variando a concentração de Fe³⁺ (Figura 15A).

O perfil da relação da k_{H2O2} com a concentração de H₂O₂ foi o oposto do obtido para k_{COD}, redução da k_{H2O2} com o aumento da concentração de H₂O₂. Entretanto, é importante ressaltar que as concentrações de H₂O₂ avaliadas foram diferentes. Como esperado, para uma maior concentração inicial de H₂O₂ avaliada (510 mg L⁻¹), a velocidade de consumo é menor (Figura 17B). Contudo, para um mesmo intervalo de tempo, um maior consumo de H₂O₂ foi obtido para a maior concentração de H₂O₂ avaliada (510 mg L⁻¹). Assim, a maior velocidade de consumo de H₂O₂ é devido à menor concentração de H₂O₂ utilizada (85 mg L⁻¹) quando comparado com as demais concentrações de H₂O₂ utilizadas (Figura 17B). Como pode ser observado, o gráfico obtido é inversamente proporcional, ou seja, uma menor velocidade de consumo de H₂O₂ representa um maior consumo de H₂O₂ (Figura 17B).

A redução de k_{COD} com o aumento da concentração de H₂O₂ de 340 para 510 mg L⁻¹, pode ser associado à auto decomposição de H₂O₂ e reações que consomem radicais hidroxila sem promover a degradação da matéria orgânica, comprometendo assim a eficiência do processo (NOGUEIRA et al., 2007). O resultado de k_{H2O2} para a maior concentração de H₂O₂ avaliada (Figura 17B), confirma a explicação acima, uma vez que houve um maior consumo de H₂O₂, contudo, houve redução no valor de k_{COD} (Figura 17A). Resultados semelhantes foram obtidos em prévios estudos do nosso grupo envolvendo a degradação do herbicida glifosato e de um efluente de uma fábrica de tintas de construção (SOUZA et al., 2013b; TROVÓ; PAIVA; MACHADO, 2013a).

Considerando que acima de 340 mg L⁻¹ de H₂O₂ ocorreram reações paralelas ineficientes, e, mesmo havendo baixa sensibilidade no aumento de k_{COD} quando aumentou-se

a concentração de H_2O_2 de 85 para 340 mg L^{-1} , 340 mg L^{-1} de H_2O_2 foi escolhido como a melhor concentração experimental de H_2O_2 , e, foi utilizada nos experimentos avaliando a influência de diferentes matrizes aquosas na degradação de CIP, uma vez que é importante nestas matrizes garantir uma maior concentração de H_2O_2 , visto que outras reações de competição pelos radicais hidroxila devem ocorrer, uma vez que a matriz de ETE possui uma alta concentração de matéria orgânica, enquanto a AM possui elevada concentração de íons inorgânicos, tais como cloreto e sulfato (Tabela 9). Em baixas concentrações de H_2O_2 (85 mg L^{-1}), a comparação da degradação de CIP nestas matrizes ficaria comprometida, pois provavelmente em poucos minutos, todo H_2O_2 seria consumido, cessando a reação de Fenton.

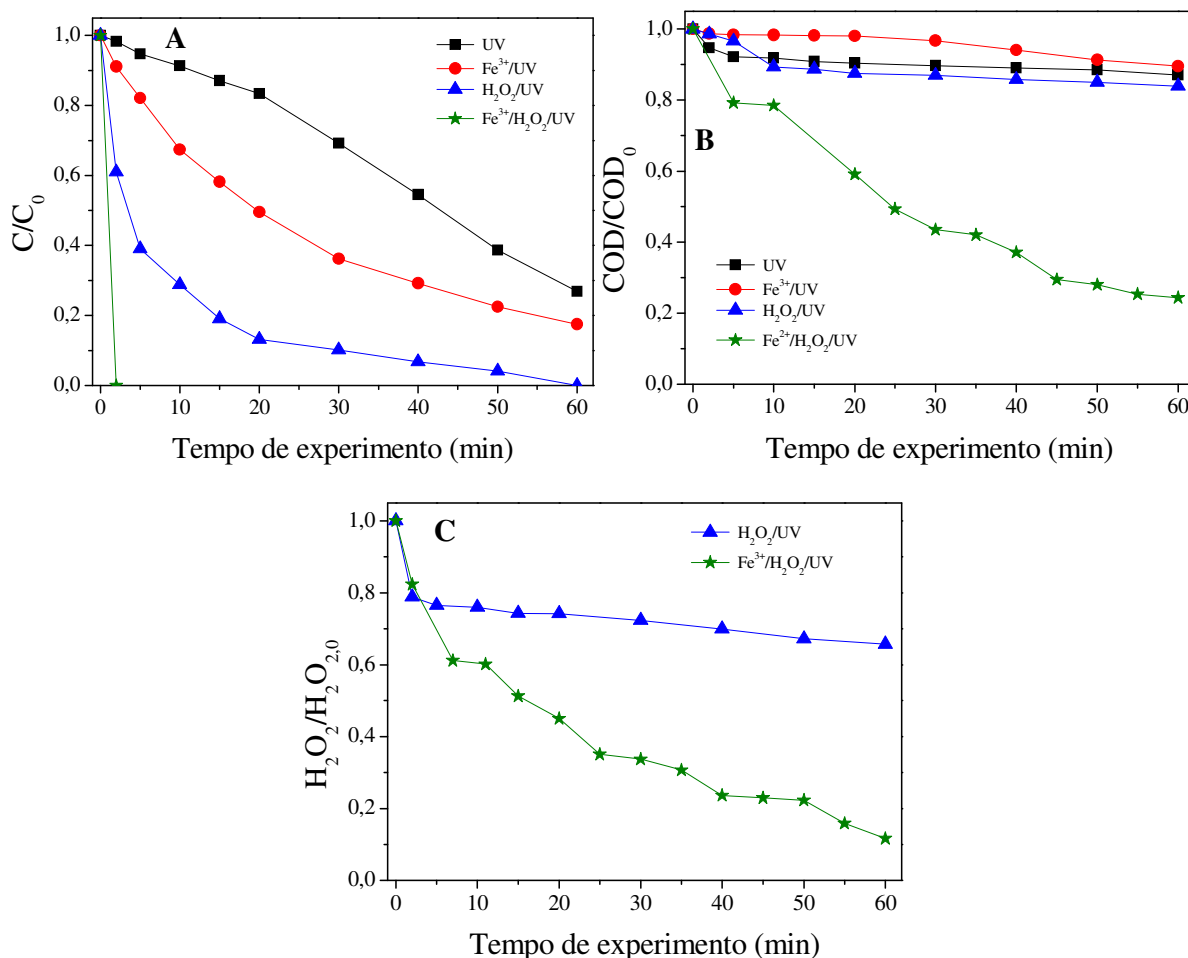
Durante o processo foto-Fenton, H_2O_2 é catalisado por íons ferrosos para produzir radicais hidroxila, $\bullet\text{OH}$. Considerando que baixas concentrações de ferro resultarão em H_2O_2 não utilizado, enquanto o excesso de íons ferrosos atuará como sequestradores de $\bullet\text{OH}$ (SUN et al., 2009b), é importante otimizar a razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Baseado nos resultados obtidos variando a concentração de ferro em concentração fixa de H_2O_2 , e, vice-versa (Figuras 14 e 16), a melhor razão mássica de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ obtida foi respectivamente de 340 para 11,2, ou seja, 30,3. Por exemplo, ótima razão mássica de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ foi de 680:56 (ou seja, igual a 12), em pH 3,0 para efluente de formulação de penicilina ($\text{DQO} = 1395 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $\text{COT} = 920 \text{ mg C L}^{-1}$) (ARSLAN-ALATON; DOGRUEL, 2004), enquanto razão de 400:10 (40) foi obtida em pH 2,5-2,8 para 200 mg L^{-1} de cloranfenicol (TROVÓ et al., 20013b). Estas diferenças sugerem que diferentes mecanismos de oxidação ocorrem durante a degradação de diferentes compostos-alvo, que pode estar associado ao composto-alvo e/ou composição da matriz.

Para assegurar que a alta eficiência de remoção de CIP e COD é proveniente do processo foto-Fenton, foram realizados experimentos controles (hidrólise – Tabela 10, CIP/UV, Fe^{3+} /UV e H_2O_2 /UV) na concentração inicial de CIP 33,1 mg L^{-1} , Fe^{3+} 11,2 mg L^{-1} e H_2O_2 340 mg L^{-1} em pH 2,5-2,8 (Figura 18).

Os processos isolados (exceto hidrólise – Tabela 10) também contribuíram para a remoção de CIP, seguindo a seguinte ordem: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{Fe}^{3+}/\text{UV} > \text{UV}$ (Figura 18A). Contudo, como pode ser observada na Figura 18A, em apenas 2 min de aplicação do processo foto-Fenton, a concentração de CIP ficou abaixo do LQ do equipamento ($< 0,163 \text{ mg L}^{-1}$). Por outro lado, 60 min foram necessários para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, enquanto 83% e 74% foram obtidos para a fotólise de CIP na presença e ausência de Fe^{3+} , respectivamente.

Embora para os experimentos controle houvesse remoção de CIP (Figura 18A), menos de 10% de remoção de COD foi obtido para estes mesmos experimentos, enquanto 75% foram obtidos utilizando-se o processo foto-Fenton (Figura 18B), mostrando o efeito sinérgico da combinação da reação Fenton com radiação artificial. Assim, pode ser observado que a alta eficiência de remoção de COD para os diferentes experimentos efetuados ocorre por meio da combinação de fótons e reação Fenton, e não só apenas por hidrólise ou fotólise. O maior consumo de H_2O_2 (Figura 18C) para o processo foto-Fenton em comparação à fotólise de H_2O_2 , evidencia que mais radicais hidroxilas são formados, proporcionando maior eficiência de remoção de COD (Figura 18B).

Figura 18. Remoção de (A) CIP, (B) COD e (C) H_2O_2 para os experimentos controle em relação ao processo foto-Fenton sob melhores condições experimentais. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$.



4.5.3. Aplicação do processo foto-Fenton para degradação de CIP sob condições otimizadas em AD, AM e efluente de ETE tratado

A eficiência de degradação de CIP em AM e efluente de ETE pelo processo foto-Fenton foi avaliada e os resultados foram comparados com os obtidos em AD (Figura 19). Esta comparação foi feita, pois os efluentes de ETE têm sido apontados como a principal

fonte de antibióticos no ambiente, uma vez que os processos convencionais não conseguem eliminar eficientemente os mesmos (REGITANO; LEAL, 2010). Dentre os antibióticos, CIP (Figura 1) tem sido encontrado em concentrações média de 20 e 200 ng L⁻¹ em águas superficiais nos Estados Unidos e Brasil, respectivamente (MELO et al., 2009; LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011), enquanto concentrações média entre 97 e 370 ng L⁻¹ foram encontradas em efluentes de ETE na França, Grécia, Itália e Suíça (MELO et al., 2009), concentrações média entre 32 e 99, e, também 124 µg L⁻¹ em efluentes hospitalares respectivamente no Brasil e Alemanha (HARTMANN et al., 1999; VASCONCELOS et al., 2009a), e, até 31 mg L⁻¹ em descartes de indústrias farmacêuticas (LARSSON; DE PEDRO; PAXEUS, 2007). Considerando que bilhões de litros de água doce são lançados diariamente nos oceanos, e, a baixa biodegradabilidade de antibióticos, a influência da matriz de AM também foi avaliada na degradação de CIP, uma vez que este antibiótico provavelmente estará presente nesta matriz.

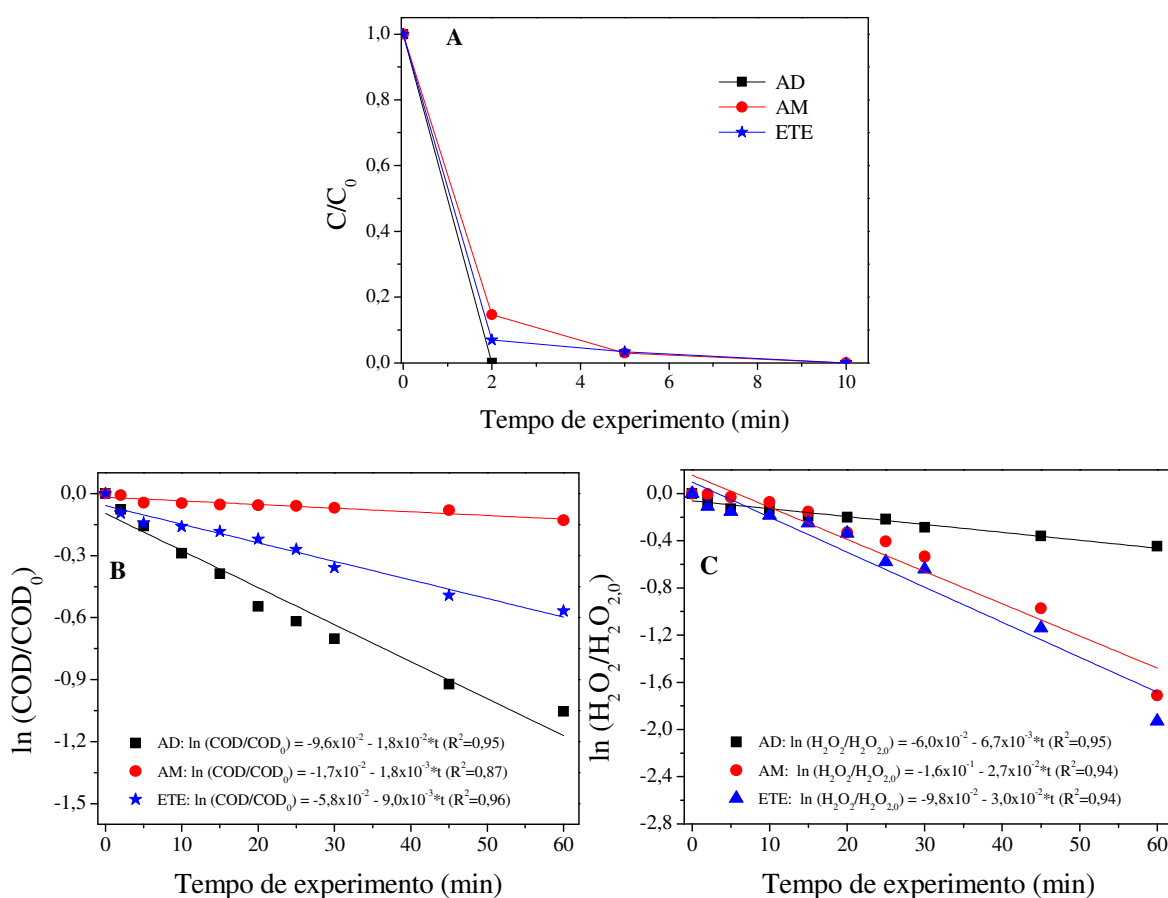
A literatura apresenta alguns possíveis efeitos adversos ao ambiente e à saúde humana principalmente dos antibióticos e hormônios. Neste contexto, a avaliação da eficiência do processo foto-Fenton em efluente de ETE e AM contendo CIP é de suma importância, já que este é o meio natural em que se encontram, e a complexidade da matriz pode influenciar a velocidade de degradação dos poluentes. De um modo geral, a matéria orgânica e as espécies inorgânicas presentes (ZWIENER; FRIMMEL, 2000; VOGNA et al., 2004) podem contribuir para o consumo de $\bullet\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de degradação dos fármacos. Portanto, o processo foto-Fenton foi empregado na degradação de CIP em AD e em efluente de ETE e AM para avaliar os efeitos destas matrizes em um possível tratamento de águas residuárias contendo este composto.

É importante ressaltar que o efluente da ETE contém 74,3 mg C L⁻¹ de carbono total, dos quais 24,8 mg C L⁻¹ são carbono inorgânico e 49,5 mg C L⁻¹ de carbono orgânico,

enquanto a AM contém 14,2 mg C L⁻¹ de carbono total, dos quais 5,2 mg C L⁻¹ são carbono inorgânico e 8,7 mg C L⁻¹ são carbono orgânico (Tabela 9). Entretanto, ao realizar os experimentos foto-Fenton, com o ajuste do pH para 2,5-2,8, a concentração de carbono inorgânico foi reduzida para aproximadamente 2,6 e 0,8 mg C L⁻¹, respectivamente para efluente de ETE e AM, eliminando praticamente a interferência de carbonatos e bicarbonatos.

A concentração de CIP em AD ficou abaixo do LQ (< 0,163 µg L⁻¹) após 2 minutos do processo foto-Fenton, enquanto que para AM e efluente de ETE 10 min foram necessários, o que mostra a influência da composição da amostra na remoção de CIP (Figura 19A). Comportamento semelhante foi observado em termos de mineralização e consumo de H₂O₂ (Figura 19 B,C).

Figura 19. Influência da matriz na (A) remoção de CIP, e, velocidades de (B) mineralização e (C) consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[CIP] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$ ($COD = 20,4 \text{ mg C L}^{-1}$); $[H_2O_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 2,5-2,8$; AD = água destilada; AM = água do mar simulada e ETE = efluente de estação de tratamento de esgoto após tratamento convencional.

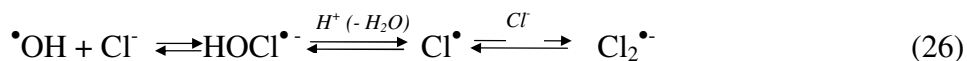


Diferença significativa na velocidade de mineralização para as matrizes estudadas foi obtida (Figura 19B). A fim de comparar quantitativamente os resultados, parâmetros cinéticos aparentes (k_{COD} e $t_{1/2}$) foram estimados considerando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Em vista disso, a seguinte sequência de velocidade de mineralização foi obtida: AD ($k_{COD} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 38 \text{ min}$) > ETE ($k_{COD} = 9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 77 \text{ min}$) > AM ($k_{COD} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 385 \text{ min}$).

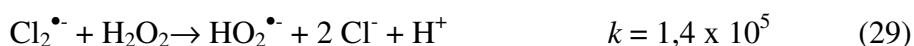
Como esperado, para uma maior carga orgânica inicial, a degradação é mais demorada, como é o caso dos resultados obtidos para a matriz de ETE em comparação à AD. No entanto, é importante ressaltar que para um mesmo intervalo de tempo, uma maior remoção de COD pode ser obtida para a matriz contendo maior carga orgânica, como é o caso da matriz de ETE. Assim, a elevada velocidade de mineralização em AD é devido à menor concentração de COD quando comparado com o COD em AM e efluente de ETE (Tabela 9). O efluente de ETE contribui com $49,5 \text{ mg C L}^{-1}$, 243% do valor de concentração de COD proveniente da dissolução de CIP obtido em AD (Tabela 9). A elevada concentração de COD contribuiu para reduzir a velocidade de mineralização, uma vez que compete com o COD proveniente do CIP, por radicais hidroxila.

Considerando a explicação acima, maior velocidade de mineralização em AM era para ter ocorrido nesta matriz quando comparado ao efluente de ETE, uma vez que ela contribui com $8,7 \text{ mg C L}^{-1}$, enquanto o efluente de ETE contribui com $49,5 \text{ mg C L}^{-1}$ (Tabela 9). Contudo, praticamente não houve mineralização na matriz de AM (Figura 19B).

Isto pode estar associado à alta concentração de íons inorgânicos como cloreto e sulfato presentes em AM (Tabela 9), diminuindo a eficiência do processo foto-Fenton. O efeito negativo dos íons cloreto na eficiência dos sistemas $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$ pode ser explicado pela: (i) formação de cloro-complexos de ferro(III) (FeCl^+ , FeCl^{2+} , FeCl_2^+) (Eq. 23-25) e (ii) sequestro de radicais hidroxila pelos íons cloreto. A reação de $\bullet\text{OH}$ com Cl^- gera radicais $\text{Cl}\bullet$ e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 26) que também podem oxidar H_2O_2 e Fe(II) e são menos reativos com compostos orgânicos quando comparados com $\bullet\text{OH}$ (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000; DE LAAT; LE; LEGUBE, 2004; DE LAAT; LE, 2006; PIGNATELLO; OLIVEROS; MacKAY, 2006). Assim, provavelmente a mineralização em AM ocorre por radicais $\text{Cl}\bullet$ e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ que são seletivos. Com a formação de intermediários mais estáveis, sua posterior degradação não foi possível por estes radicais.



Também pode ser observado que a velocidade de consumo H_2O_2 em AM foi superior a obtida em AD e ficou bem próxima à obtida em efluente de ETE ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 26 \text{ min}$, $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 103 \text{ min}$ e $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 23 \text{ min}$, respectivamente para AM, AD e efluente de ETE), embora a velocidade de remoção de COD tenha sido bem maior para a matriz de ETE, mesmo na presença de uma maior carga orgânica inicial. Isto sugere que os radicais $\cdot\text{OH}$ gerados são consumidos pelos íons cloreto em solução (Eq. 26) ou devido ao alto consumo de H_2O_2 pelos radicais Cl^{\bullet} e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 27-29).

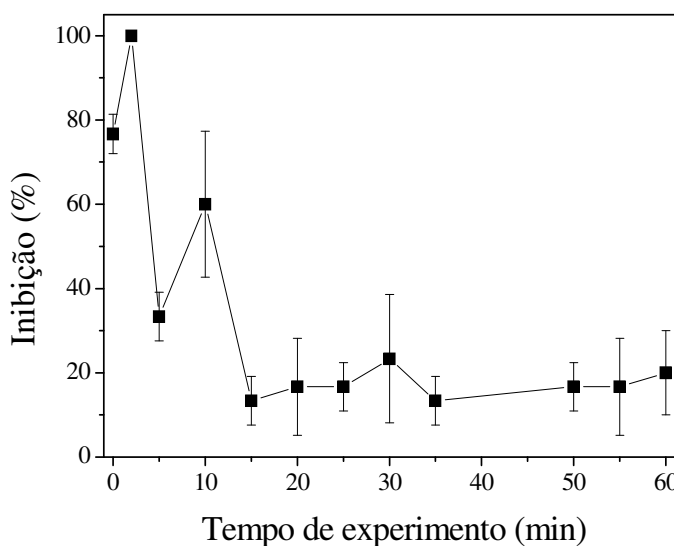


Os radicais Cl^{\bullet} e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ podem reagir com alguns compostos orgânicos em solução aquosa, contudo, com uma menor constante de velocidade que os radicais $\cdot\text{OH}$ (BUXTON et al., 2000).

Ensaio de toxicidade aguda com *A. salina* também foram feitos para o experimento foto-Fenton em AD sob condições otimizadas, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$. Após 2 minutos do processo foto-Fenton, quando a concentração de CIP ficou abaixo do LQ do equipamento ($< 0,163 \text{ mg L}^{-1}$), a toxicidade aumentou de $76,7 \pm 4,7$ para 100%, o que sugere a formação de produtos iniciais de degradação de maior toxicidade (Figura 20).

Contudo, pode ser observado que aumentando o tempo de experimento até 5 minutos, estes produtos de degradação foram degradados e convertidos em produtos de menor toxicidade. Em seguida, aumentando o tempo de experimento até 10 minutos, estes produtos de degradação foram degradados e convertidos novamente em produtos de degradação de maior toxicidade. Aumentando o tempo de experimento, de 10 até 60 minutos, novos produtos de degradação foram obtidos, sendo de menor toxicidade em relação aos obtidos anteriormente, bem como ao composto-alvo inicial (Figura 20). Estes resultados mostram a viabilidade de aplicação do processo foto-Fenton para tratamento de águas contendo CIP, visto que contribuiu para remoção completa de CIP (considerando $LQ < 0,163 \text{ mg L}^{-1}$, remoção de 75% de COD e redução da toxicidade de $76,7\% \pm 4,7\%$ para $20,0\% \pm 10,0\%$).

Figura 20. Evolução da toxicidade aguda para *A. salina*, das soluções, antes e durante aplicação do processo foto-Fenton sob melhores condições experimentais. Condições iniciais: $[CIP] = 33,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,5-2,8$.



5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostram que a velocidade de mineralização de CIP e de consumo de H_2O_2 seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem para todas as condições experimentais avaliadas, e foram significativamente afetadas pelas concentrações iniciais de Fe^{3+} e H_2O_2 , bem como pela composição da matriz aquosa.

As velocidades de mineralização e de consumo de H_2O_2 durante a degradação de CIP pelo processo de foto-Fenton aumentaram proporcionalmente com o aumento da concentração de Fe^{3+} (entre 1,4 e 16,8 mg L^{-1}), sendo possível estabelecer uma relação quantitativa entre eles. Este mesmo comportamento foi observado para as diferentes concentrações de H_2O_2 avaliadas (entre 85 e 340 mg L^{-1}). Contudo, para este parâmetro operacional avaliado, houve um aumento na velocidade de mineralização até uma determinada concentração de H_2O_2 – 340 mg L^{-1} (concentração crítica), sendo possível verificar um efeito negativo na velocidade de mineralização para a maior concentração de H_2O_2 avaliada (510 mg L^{-1}). Estes resultados mostram a importância de otimizar os parâmetros operacionais de um processo, a fim de garantir uma elevada eficiência de degradação, minimizando também a utilização de um excesso de reagentes. Assim, as melhores condições experimentais obtidas foram: $[\text{Fe}^{3+}] = 11,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 340 \text{ mg L}^{-1}$.

Sob as melhores condições experimentais, o processo foto-Fenton foi aplicado em diferentes matrizes aquosas, sendo observado que a composição das matrizes (água do mar e efluente de ETE) afeta fortemente a remoção de CIP. Isto ocorre devido à presença de ânions inorgânicos (cloreto e sulfato) que formam complexos estáveis com ferro e que atuam como sequestradores de radicais hidroxila, reduzindo a eficiência do processo. A matéria orgânica natural presente no efluente de ETE também compete com o composto-alvo pelos radicais hidroxila, influenciando assim o processo de degradação.

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho pode ser observado que o processo foto-Fenton pode ser uma alternativa de tratamento de águas contendo CIP, pois houve completa remoção de CIP (considerando o LQ do equipamento) após apenas 2 minutos, seguido de 75% de remoção de COD e redução da toxicidade aguda para *A. salina* de $76,7\% \pm 4,7\%$ para $20,0\% \pm 10,0\%$ após 60 minutos. Também é importante ressaltar que luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação, reduzindo assim os custos energéticos do processo. Visto que vários efeitos ecotoxicológicos estão associados aos resíduos de fármacos presentes nos ambientes aquáticos e que os processos convencionais não conseguem removê-los eficientemente, a aplicação deste processo se mostra bastante viável.

REFERÊNCIAS

AGÜÍ, M. L.; GARCÍA-CAMPAÑA, A. M.; GÁMIZ-GRACIA, L.; CRUCES-BLANCO, C. Determination of quinolones of veterinary use in bee products by ultra-highperformance liquid chromatography–tandem mass spectrometry using a QuEChERS extraction procedure. **Talanta**, v. 93, p. 193–199, 2012.

ARAKI, T.; KITAOKA, H. ESR detection of free radical and active oxygen species generated during photolysis of fluoroquinolones. **Chemical & Pharmaceutical Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 1021-1026, 1998.

ARSLAN-ALTON, I.; DOGRUEL, S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1-2, p. 105-113, 2004.

BABIC, S.; PERIŠA, M., ŠKORIC, I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1635–1642, 2013.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio**. 2012, 113 p. (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2012.

BASSETTE, Fernanda. **Mesmo com restrição, consumo de antibióticos cresce 4,8% em um ano**. São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://saude.estadao.com.br/noticias/geral,mesmo-com-restricao-consumo-de-antibioticos-cresce-4-8-em-um-ano,779742>>. Acesso em: 20 novembro 2013.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Pharmaceutical drugs in the environment. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n° 3, p. 651-666, 2007.

BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, págs. 58-63.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 430, de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente –

CONAMA. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio 2011. Seção 1, pág. 89.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Uso racional de medicamentos: temas selecionados** / Ministério da Saúde, Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos – Brasília: Ministério da Saúde, 2012.

BRUNTON, Laurence L.; CHABNER, Bruce A.; KNOLLMANN, Björ C. **As bases farmacológicas da terapêutica de Goodman e Gilman**. McGraw Hill, Artmed. 12^a ed. Porto Alegre, 2012.

BUXTON, G. V.; BYDDER, M.; SALMON, G. A.; WILLIAMS, J. E. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part III. The reactions of Cl^\bullet with solutes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 2, p. 237-245, 2000.

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

DE LAAT, J.; LE, G. T. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 137-146, 2006.

DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715-723, 2004.

DE WITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; VAN LANGENHOVE, H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 701-708, 2009.

GAD-ALLAH T. A.; ALI M. E. M.; BADAWAY M. I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 751-755, 2011.

GERAN, R. I.; SCHUMACH, A. M.; ABBOTT, B. J.; GREENBER, N. H.; MACDONAL, M. M. Protocols for screening chemical agents and natural-products against animal tumors and other biological-systems. **Cancer Chemotherapy Reports Part 3**, v. 3, n. 2, p. 1-&, 1972.

GRASSI, Marco Tadeu. As águas do planeta Terra. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**. n.1- Maio 2001.

GROMBONI, C. F. FERREIRA, A. G.; KAMOGAYA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 264-267, 2007.

GUINEA, E.; BRILLAS, E.; CENTELLAS, F.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation: a comparison. **Water Research**, v. 43, p. 2131-2138, 2009.

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

HARTMANN, A.; GOLET, E. M.; GARTISER, S.; ALDER, A. C.; KOLLER, T.; WIDMER, R. M. Primary DNA damage but not mutagenicity correlates with ciprofloxacin concentrations in German hospital wastewaters. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 36, n. 2, p. 115-119, 1999.

HOMEM, V.; SANTOS, L., Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. 2002. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>>. Acesso em: 16 maio de 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. 2008. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1691&id_pagina=1>. Acesso em: 16 maio de 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. 2011. Disponível em:
<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1998&id_pagina=1>. Acesso em: 16 maio de 2014.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH[•] radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, 2000.

KASSAB, N. M.; SINGH, A. K.; KEDOR-HACKMAM, E. R. M.; SANTORO, M. I. R. M. Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 4, p. 507- 513, 2005.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009a.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435-441, 2009b.

LARSSON, D. G.; PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceutical. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751-755, 2007.

LEWAN, L.; ANDERSSON, M.; MORALESGOMEZ, P. The use of artemia-salina in toxicity testing. **Atla-Alternatives to Laboratory Animals**, v. 20, n. 2, p. 297-301, 1992.

LITCHFIELD, J. T.; WILCOXON, F. A simplified method of evaluating dose-effect experiments. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 96, n. 2, p. 99-113, 1949.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385-393, 2011.

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MULLER, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, 2008.

MACHADO, A. E. H.; DE MIRANDA, J. A.; DE FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTTLER, C.; DE OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, n. 1-3, p. 231-241, 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, n. 1, p. 31-34, 1982.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN A.; CORRAL J. M.; CARNICER A.; FRADES J. M.; ALONSO M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 281-288, 2012.

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

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.; MODÉ D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 385-391, 2002.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANCA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 1, p. 563-572, 2012.

PAUL, T.; DODD, M. C.; STRATHMANN, T. J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 3121-3132, 2010.

PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGÓ, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PÉREZ, L.M.; MANSILLA, H.D. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**, v. 44, p. 2533-2540, 2010.

PERINI, J. A. L.; PEREZ-MOYA, M.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 259, n. 1, p. 53-58, 2013.

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.; 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. 1, p. 1-84, 2006.

REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Performance and Environmental Impact of Antibiotics in Animal Production in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601-616, 2010.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 771-780, 2004.

RODRIGUES, C R. B. **Aspectos legais e ambientais do descarte de resíduos de fármacos**. 2009, 112p. (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Produção. Ponta Grossa, 2009.

SILVA, J. M. B.; HOLLENBACH, C. B. Fluorquinolonas x Resistência bacteriana na medicina veterinária. **Arquivo Instituto Biologia**. v. 77, n. 2, p. 363-369. São Paulo, 2010.

SOUZA, M. I. A.; LAGE, M. E.; PRADO, C. S. **Resíduos de antibióticos em carne bovina**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, v. 9, n. 16, Goiânia, 2013a.

SOUZA, D. R.; TROVÓ, A. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; SILVA, M. A. A.; MACHADO, A. E. H. Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-Fenton process: evaluation of kinetic parameters and toxicity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n.9, p. 1451-1460, 2013b.

SUN, S. P.; GUO, H. Q.; KE, Q.; SUN, J. H.; SHI, S. H.; ZHANG, M. L.; ZHOU, Q. Degradation of antibiotic ciprofloxacin hydrochloride by photo-Fenton oxidation process. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 4, p. 753-759, 2009a.

SUN, J.-H.; SHI S.-H.; LEE Y.-F.; SUN, S.-P. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 680-683, 2009b.

TOALDO, Isabela Maia. **Desenvolvimento e validação de método multirresíduo para determinação de resíduos de antimicrobianos em leite por CLAEFL/DAD e CLAE-MS/MS**. 2011, 146 p. (Mestrado Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias. Florianópolis, SC, 2011.

TONG, C. L.; ZHUO, X. J.; GUO, Y. Occurrence and Risk Assessment of Four Typical Fluoroquinolone Antibiotics in Raw and Treated Sewage and in Receiving Waters in Hangzhou, China. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 7303-7309, 2011.

TROVÓ, A. G.; de PAIVA, V. A. B.; MACHADO, A. E. H. Treatment of effluent from a factory of paints using solar photo-Fenton process. **International Journal of Photoenergy**, vol. 2013, artigo ID 340347, 9 páginas, 2013a.

TROVÓ, A. G.; GOMES JR, O.; MACHADO, A. E. H.; de OLIVEIRA, C. A.; SANTOS, R. O. Degradation of the antibiotic chloramphenicol by photo-Fenton process at lab-scale and solar pilot plant: Kinetic, toxicity and inactivation assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 596-604, 2013b.

TUNÇ, S.; DUMAN, O.; GÜRKAN, T. Monitoring the decolorization of Acid Orange 8 and Acid Red 44 from aqueous solution using Fenton's reagents by online spectrophotometric method: effect of operation parameters and kinetic study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 4, p. 1414-1425, 2013.

VAN DOORSLAER, X.; DEMEESTERE, K.; HEYNDEKX, P. M.; VAN LANGENHOVE, H.; DEWULF, J. UV-A and UV-C induced photolytic and photocatalytic degradation of aqueous ciprofloxacin and moxifloxacin: reaction kinetics and role of adsorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n.3-4, p. 540-547, 2011.

VASCONCELOS, T. G.; KUMMERER, K.; HENRIQUES, D. M.; MARTINS, A. F. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 1154-1158, 2009a.

VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; KÖNIG, A.; MARTINS, A. F.; KUMMERER, K. Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: identification and biodegradability assessment of the primary by-products. **Chemosphere**, v. 76, n. 4, p. 487-493, 2009b.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, n. 4, p. 497-505, 2004.

YUAN, F.; HU, C.; Hu, X.; WEI, D.; CHEN, Y.; QU, J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1256-1263, 2011.

WANG, S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 714-720, 2008.

WIKIPÉDIA. http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81gua_do_mar. Acessado em 20 de março de 2014.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

1) Identificar os produtos de degradação do CIP durante aplicação do processo foto-Fenton, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detector de tempo de voo;

2) Avaliar a biodegradabilidade das soluções (dada pela razão DBO/DQO) antes e durante aplicação do processo foto-Fenton.