

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU

VALDISLAINE MARIA DA SILVA

DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM CHORUME DE
ATERRO SANITÁRIO E DE CIPROFLOXACINO POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO AVANÇADA

UBERLÂNDIA

2016

VALDISLAINE MARIA DA SILVA

DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM CHORUME DE
ATERRO SANITÁRIO E DE CIPROFLOXACINO POR PROCESSOS DE
OXIDAÇÃO AVANÇADA

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 Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó

UBERLÂNDIA

2016

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

S586d Silva, Valdislaine Maria da, 1987-
2016 Degradação da matéria orgânica presente em chorume de aterro
sanitário e de ciprofloxacino por processos de oxidação avançada /
Valdislaine Maria da Silva. - 2016.
122 f. : il.

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

1. Química - Teses. 2. Química ambiental - Teses. 3. Águas residuais
- Purificação - Floculação - Teses. 4. Toxicidade - Testes - Teses. I.
Trovó, Alam Gustavo. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa
de Pós-Graduação em Química. III. Título.



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 240/PPQUI.

DATA: 18/07/2016

DISCENTE: Valdislaine Maria da Silva

MATRÍCULA: 11422QMI012

TÍTULO DO TRABALHO: Degradação da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário e de ciprofloxacino por processos de oxidação avançada

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Aplicação de tecnologias avançadas para degradação de poluentes orgânicos persistentes em chorume gerado no aterro sanitário de Uberlândia – MG: avaliação como tratamento único ou combinado com processo biológico.

As quatorze horas do dia dezoito de julho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório A do Bloco SO, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Leonardo Santos Andrade, da Universidade Federal de Goiás, Alex Domingues Batista e Alain 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(a) 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 provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será manta.

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 de 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 16 horas e 30 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

UFG

Prof. Dr. Alex Domingues Batista

IQUIFU

Orientador(a): Prof. Dr. Alain Gustavo Trovó – IQUIFU

VALDISLAINE MARIA DA SILVA

DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PRES
ENTE EM CHORUME DE ATERRO SANITÁRIO E DE CIPROFLOXACINO POR
PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

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 Ambiental

Uberlândia, 18 de Julho de 2016.

Banca examinadora

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

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade
(Examinador - UFG)

Prof. Dr. Alex Domingues Batista
(Examinador - UFU)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por estar sempre ao meu lado me concedendo coragem, força e perseverança para lutar pelos meus objetivos, além de sempre iluminar os meus caminhos.

Aos meus pais José Flausino da Silva e Maria Waldir Elias Silva pelo incentivo, e, por acreditar em mim e aos meus irmãos Ezequiel Flausino Silva e Maxwel Elias Silva.

Ao meu orientador Professor Dr. Alam Gustavo Trovó pela paciência, compreensão, confiança e principalmente por tudo que me ensinou durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado por disponibilizar o espaço físico, e, infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Departamento de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE), pelo fornecimento das amostras de chorume.

A todos os amigos integrantes de grupo: Arlene, Bárbara, Eduardo, Jader, Oswaldo e Vinícius por estar presente ao longo desta caminhada.

À FAPEMIG, pela bolsa concedida e suporte financeiro, assim como ao CNPq.

“E esta é a confiança que temos nele, que se pedimos alguma coisa, segundo a sua vontade, ele nos ouve.”

I João 5:14

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a influência da composição do chorume na eficiência de mineralização da matéria orgânica pelo processo foto-Fenton. Primeiramente foram avaliados processos de coagulação-flocação, sendo comparado o uso de dois coagulantes (FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e determinada a melhor concentração do íon em pH 3, monitorando-se a remoção da cor, turbidez e carbono orgânico dissolvido. A concentração de 240 mg L^{-1} de Fe^{3+} foi escolhida como ótima, sendo obtido 60% e 80% de remoção de cor e turbidez, respectivamente. Por outro lado, houve apenas 11% de remoção de carbono orgânico dissolvido. Assim, foi necessário o acoplamento com outro processo para mineralização da matéria orgânica. Neste contexto, o processo foto-Fenton foi aplicado isoladamente ou combinado ao processo de coagulação-flocação, visando a mineralização da matéria orgânica. A influência da concentração de Fe^{2+} (50, 100 e 200 mg L^{-1}) foi avaliada durante a mineralização da matéria orgânica pelo processo foto-Fenton isolado, sendo determinada como melhor condição 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Posteriormente, foi avaliada a influência da composição da matriz (turbidez e cor, bem como a presença dos íons inorgânicos cloreto e sulfato) sobre a eficiência de mineralização pelo processo foto-Fenton. Foi observado que a composição não reduz a eficiência de mineralização, mas influencia significativamente o tempo de reação e consumo de H_2O_2 . Assim, o melhor protocolo é o tratamento de coagulação-flocação (remoção de cor e turbidez) antes da aplicação do processo foto-Fenton para a mineralização da matéria orgânica, desde que a mesma eficiência de mineralização ($73 \pm 3\%$) foi obtida consumindo apenas 17% do tempo e 7% do H_2O_2 para o tratamento do lixiviado bruto. Além disso, foram feitos experimentos avaliando diferentes processos (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , Fe^{2+}/UV , $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV) e fontes de radiação (lâmpada germicida - UVC e lâmpada de luz negra - UVA), ambas com potência de 8W, na degradação do antibiótico ciprofloxacino. Foi observado que a degradação de ciprofloxacino foi fortemente influenciada pela fonte de radiação e pH utilizado. Dentre os processos avaliados, a fotocatálise heterogênea (TiO_2/UVA ou UVC) e o processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$) apresentaram os melhores resultados de degradação de ciprofloxacino, uma vez que sua concentração ficou abaixo do limite de quantificação do equipamento ($< 0,12 \text{ mg L}^{-1}$) após 10 min de tratamento. Somado a isso, durante a degradação de ciprofloxacino pelo processo $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ foram identificados por LC-QTOF-MS/MS, três produtos de transformação, sendo um deles ainda não descrito na literatura. Finalmente, foi observado que os processos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e TiO_2/UVC foram os mais eficientes em relação a atividade antibacteriana contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*, respectivamente.

Palavras chave: coagulação-flocação, antibiótico, foto-Fenton, atividade antibacteriana, toxicidade.

ABSTRACT

In this work the influence of the landfill leachate composition on the mineralization of the organic matter by photo-Fenton process was evaluated. Firstly, the coagulation-flocculation processes were evaluated, being compared the use of two coagulant (FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and determined the better concentration of coagulant ion at pH 3, by monitoring of the removal of color, turbidity and dissolved organic carbon. The concentration of $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ was choosing as the best condition, and 60% and 80% of color and turbidity removal were reached, respectively. On the other hand, only 11% of dissolved organic carbon removal was obtained. So, is required a coupling with a second treatment aiming the mineralization. In this context, the photo-Fenton was applied as a treatment isolated or integrated to the coagulation-flocculation processes, aiming the mineralization of the organic matter. The influence of Fe^{2+} concentration (50, 100 and 200 mg L^{-1}) on the efficiency of mineralization by isolated photo-Fenton process was evaluated, being determined $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ as the best condition. After, the role of the composition of sanitary landfill leachate on the mineralization by photo-Fenton process was evaluated. The composition of the matrix (turbidity and color, as well as presence of inorganic ions sulfate and chloride) does not reduce the efficiency of mineralization by photo-Fenton reactions, but influences significantly the reaction time and consumption of H_2O_2 . Therefore, the best protocol is the pre-treatment of this effluent by coagulation-flocculation (removal of color and turbidity) before the photo-Fenton, since a similar efficiency of mineralization ($73 \pm 3\%$) was achieved using only 17% of the time and 7% of H_2O_2 necessary to the treatment of raw leachate treatment. In addition, experiments were carried out evaluating different processes (UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , Fe^{2+}/UV , $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and TiO_2/UV) and different radiation sources of the same power – 8W (germicidal lamp - UVC and black light lamp - UVA), in the degradation of the antibiotic ciprofloxacin. It was observed that the ciprofloxacin degradation was strongly influenced by the radiation source and pH used. Among the processes evaluated, the heterogeneous photocatalysis (TiO_2/UVA or UVC) and photo-Fenton process ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ or $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$) showed the best results of ciprofloxacin degradation, since its concentration was below the quantification limit of equipment (0.12 mg L^{-1}) after 10 min of treatment. Added to this, during the ciprofloxacin degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ were identified by LC-QTOF-MS/MS, three transformation products, one of them not yet reported in the literature. Finally, it was observed that the $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ and TiO_2/UVC were the most effective for antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, respectively.

Keywords: coagulation-flocculation; antibiotic, photo-Fenton, antibacterial activity, toxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Distribuição de água no mundo.....	15
Figura 2. Índice de abrangência da coleta de RSU (%).....	18
Figura 3. Variação dos parâmetros durante as diferentes fases de estabilização do chorume.....	22
Figura 4. Estruturas hipotéticas bidimensional proposta para os ácidos fúlvicos.....	26
Figura 5. Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos.....	26
Figura 6. Classificação de processos de oxidação avançada.....	33
Figura 7. Espécies de íons ferro em função do pH.....	35
Figura 8. Parâmetros de escolha do melhor tipo de tratamento de chorume.....	41
Figura 9. Local de amostragem no referido aterro.....	46
Figura 10. (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara utilizada durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.....	47
Figura 11. Espectro de emissão característico da lâmpada fluorescente negra – 10W (A) e da luz solar (B).....	58
Figura 12. Efeito da concentração de Fe^{2+} na (a) remoção de COD; (b) concentração de ferro total dissolvido e (c) consumo de H_2O_2 durante tratamento de chorume bruto pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: COD = $680 \pm 13 \text{ mg C L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (reposto próximo de 200 mg L^{-1}); pH = $2,5 - 2,8$	61
Figura 13. Efeito da dosagem dos íons coagulantes na remoção de turbidez, cor e COD do chorume bruto pelo processo de coagulação-flocação-decantação utilizando agente coagulante Fe^{3+} (ícones fechados) e Al^{3+} (ícones abertos).....	64
Figura 14. Influência dos íons cloreto e sulfato e do pré-tratamento na (a) degradação de COD; (b) COD normalizado; (c) consumo de H_2O_2 , durante o processo foto-Fenton aplicado ao chorume bruto (ícones fechados) e chorume após pré-tratamento (ícones abertos) utilizando 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Condições iniciais: COD _{inicial} = 673 mg L^{-1} ; COD _{após pré-tratamento} = $449 \pm 33 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (adicionado quando próximo de 200 mg L^{-1} residual); pH = $2,5 - 2,8$	67
Figura 15. Estrutura geral dos antibióticos da classe das fluoroquinolonas.....	89
Figura 16. Fórmula estrutural do antibiótico CIP ($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{FO}_3 = 331,3 \text{ g mol}^{-1}$).....	90
Figura 17. Representação da fotoativação de um semicondutor para a produção de radicais oxidantes.....	92

Figura 18. Espectro UV-Vis de absorção de CIP na presença e ausência de Fe^{2+} ou Fe^{3+} a pH 2,5 e pH 7. Inserção: aproximação dos espectros de 350-500 nm, com os espectros de emissão da lâmpada de luz negra de 8W. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$	100
Figura 19. Degradção de CIP pelos processos avaliados em (A) fotólise direta em pH 2,5 e 7,0; (B) fotocatálise heterogênea em pH 7,0; (C) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de radiação UVA; (D) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de radiação UVC; (E) Fenton em pH 2,5-2,8 e (F) foto-Fenton em pH 2,5-2,8. A presença de radiação UVA é representada pelos símbolos fechados, radiação UVC pelos símbolos abertos e na ausência de radiação por símbolos semipreenchidos. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{ferro}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 80 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$	102
Figura 20. Consumo de H_2O_2 pelos processos avaliados na presença de radiação ultravioleta UVA (símbolos fechados), radiação UVC (símbolos abertos) e na ausência de radiação (símbolos semipreenchidos). Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,5-2,8 para os experimentos na presença de ferro e pH = 7,0 para os experimentos na ausência de ferro. Inserção: aproximação dos espectros de 0-4 mg L ⁻¹ de H_2O_2 consumido.....	104
Figura 21. Estruturas químicas propostas para CIP e PTs detectados por LC-QTOF-MS durante a degradação por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$	107
Figura 22. Perfil da evolução dos PTs de CIP durante a degradação por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,5-2,8.....	107
Figura 23. Evolução da ecotoxicidade aguda por <i>V. fischeri</i> antes e após a exposição a soluções de CIP por processos fotocatalíticos e fotolíticos.....	108
Figura 24. Perfil da percentagem de inibição do crescimento utilizando (a) <i>E. coli</i> e (b) <i>S. aureus</i> antes e após a exposição a soluções de CIP por processos fotocatalíticos e fotolíticos.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de RSU coletado por regiões do Brasil.....	18
Tabela 2. Classificação dos aterros sanitários e alguns parâmetros de acordo com sua idade.....	21
Tabela 3. Faixas de concentração de parâmetros convencionais de caracterização do chorume durante as fases de degradação.....	25
Tabela 4. Técnicas comumente utilizadas para o tratamento do chorume.....	30
Tabela 5. Potenciais de redução de alguns agentes oxidantes.....	31
Tabela 6. Principais parâmetros físico-químicos do chorume utilizado neste trabalho, determinados antes e após acidificação com H ₂ SO ₄	57
Tabela 7. Geração das quinolonas.....	88
Tabela 8. Concentrações médias de CIP encontradas em ambientes aquáticos em alguns países.....	90
Tabela 9. Medida das massas determinadas por LC-QTOF-MS para CIP e seus produtos intermediários detectados.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA – Atividade antimicrobiana
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOV – Ácidos orgânicos voláteis
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
CIP - Ciprofloxacino
CMI – Concentração mínima inibitória
COD – Carbono orgânico dissolvido
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPAM – Conselho Estadual de Política Ambiental
COT – Carbono orgânico total
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
DNA – Ácido desoxirribonucleico
DQO – Demanda química de oxigênio
ETE – Estações de tratamento de esgoto
IC – Carbono inorgânico
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
NBR – Norma brasileira
ONU – Ácidos orgânicos voláteis
pH – Potencial hidrogeniônico
PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
POA – Processos de oxidação avançada
PT – Produtos de transformação
RSU – Resíduos sólidos urbanos
 TiO_2 – Dióxido de titânio
UV – Ultravioleta
UVA – Ultravioleta A
UVB – Ultravioleta B

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Avaliação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton durante a mineralização da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	15
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1. Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).....	17
2.2. Chorume.....	18
2.3. Impactos ambientais causados pelo chorume.....	27
2.4. Processos convencionais para o tratamento de chorume.....	27
2.5. Processos de oxidação avançada (POA).....	31
<i>2.5.1. Processos baseados nas reações de Fenton.....</i>	<i>31</i>
<i>2.5.2. Combinação de tecnologias para o tratamento de efluentes.....</i>	<i>39</i>
3. OBJETIVOS.....	42
3.1. Geral.....	42
3.2. Específicos.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1. Materiais utilizados.....	43
<i>4.1.1. Reagentes.....</i>	<i>43</i>
<i>4.1.2. Equipamentos.....</i>	<i>44</i>
4.2. Coleta das amostras de chorume e armazenamento.....	44
4.3. Caracterização do chorume.....	46
4.4. Experimentos foto-Fenton.....	46
4.5. Tratamento de coagulação-flocação.....	48
4.6. Análises químicas.....	49
<i>4.6.1. Carbono orgânico dissolvido (COD).....</i>	<i>49</i>
<i>4.6.2. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2).....</i>	<i>49</i>
<i>4.6.3. Determinação de cloreto (Cl^-).....</i>	<i>50</i>
<i>4.6.4. Turbidez.....</i>	<i>51</i>
<i>4.6.5. Cor.....</i>	<i>51</i>
<i>4.6.6. Condutividade.....</i>	<i>51</i>

4.6.7. Sólidos totais dissolvidos	52
4.6.8. Sólidos totais.....	53
4.6.9. Ferro total dissolvido.....	54
4.6.10. Demanda química de oxigênio (<i>DQO</i>).....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Caracterização do chorume.....	56
5.2. Escolha da fonte de radiação utilizada durante o processo foto-Fenton.....	57
5.3. Tratamento utilizando o processo foto-Fenton.....	59
5.3.1. Influência da concentração de Fe^{2+}	59
5.3.2. Influência dos íons cloreto e sulfato e integração de tratamento.....	63
6. CONCLUSÕES.....	70
7. PERSPECTIVAS.....	71
8. REFERÊNCIAS.....	71

CAPÍTULO 2 - Degradação de ciprofloxacino por fotólise e processos de oxidação avançada: ecotoxicidade e avaliação dos produtos de transformação.

1. INTRODUÇÃO.....	84
2. OBJETIVOS.....	86
2.1. Geral.....	86
2.2. Específicos.....	86
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	87
3.1. Fármacos.....	87
3.1.2. Antibióticos.....	87
3.1.3. Fluoroquinolonas.....	88
3.1.4. Ciprofloxacino (CIP).....	89
3.2. Fotocatálise heterogênea.....	90
4. EXPERIMENTAL.....	94
4.1. Reagentes.....	94
4.2. Experimentos de fotodegradação.....	94
4.3. Análises.....	95
4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por absorção na região do ultravioleta	95

4.3.2. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2).....	96
4.3.3. Determinação de ferro total.....	96
4.3.4. Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por tempo de vôo.....	96
4.3.5. Ecotoxicidade aguda para <i>Vibrio fischeri</i>	97
4.3.6. Atividade antimicrobiana (AA).....	97
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
6. CONCLUSÕES.....	112
7. REFERÊNCIAS	113

CAPÍTULO 1 – A valiação dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton durante a mineralização da matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A água é um recurso natural de grande preocupação mundial devido ao seu alto valor econômico, estratégico e social. Embora o planeta Terra seja constituído de 75% de água, 97,5% é água salgada e apenas 2,5% é água doce. Além disso, dos 2,5% de água doce, 69,8% encontram-se em geleiras, 29% são águas subterrâneas enquanto apenas 0,3% está em rios e lagos de fácil acesso (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2013; GRASSI, 2001).

Figura 1. Distribuição de água no mundo



Fonte: PENA, 2015.

Vale ressaltar que no Brasil, grande parte da água doce é consumida na agricultura pela prática de irrigação, a qual consome 70% da água potável, seguido pelas atividades industriais (20%) e uso doméstico (10%). A Organização das Nações Unidas (ONU) estima um crescimento de até 50% do gasto de água potável até o ano de 2025 nos países em desenvolvimento e 18% nos países desenvolvidos. O aumento no consumo de água potável gera como consequência o aumento de esgoto, o qual pode ser de natureza doméstica ou industrial (provenientes de indústrias químicas, farmacêuticas, de pinturas, têxteis, agroquímicas, etc) ou ainda pelas atividades agrícolas. Somado a isso, no Brasil,

o controle do descarte e armazenamento do efluente é insuficiente, assim como a ausência de processos adequados de tratamento de resíduos.

Dentre os efluentes gerados nas cidades, está o chorume, que é um lixiviado proveniente de aterros sanitários, o qual possui uma cor escura e odor fétido, e elevada concentração de espécies inorgânicas, orgânicas e compostos recalcitrantes. O descarte inadequado do chorume em compartimentos aquáticos pode ocasionar severos impactos ambientais à biodiversidade, visto que apresenta toxicidade crônica para humanos e animais (SCHRIKS et al., 2010; DENG et al., 2012; ABREU et al., 2014). Assim, é importante estudos avaliando a aplicação de tecnologias para o tratamento deste tipo de efluente.

Os tratamentos convencionais de esgoto não conseguem degradar os compostos presentes em chorume, principalmente os de idade intermediária e velha (CALISTO; ESTEVES, 2009; FERREIRA, 2014; CATALÁ et al., 2015). Neste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias é de fundamental para a degradação de poluentes recalcitrantes presentes em efluentes aquosos. Os processos de oxidação avançada (POA) têm contribuído de forma significativa devido às vantagens apresentadas frente às tecnologias convencionais de tratamento.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Desde os primórdios observa-se a produção de resíduos pela humanidade. Contudo, naquela época esta atividade não era um problema, visto que a densidade e o crescimento populacional ocorriam em pequena escala. Além disso, os resíduos gerados eram em sua maioria compostos por materiais orgânicos biodegradáveis. A partir da Revolução Industrial (século XVIII), começou a haver um aumento intenso na densidade demográfica, bem como evolução tecnológica quanto aos hábitos da sociedade, o que tem contribuído significativamente para o crescimento da produção de resíduos, e consequentemente tem influenciado a qualidade de vida da sociedade em um processo contínuo de degradação ambiental (MONTEIRO et al, 2002; LEITE, 2005; VALT, 2007; KURNIAWAN; LO, 2009).

Por outro lado, pouco tem sido feito para adequação de locais específicos de depósito e tratamento dos RSU. Tal planejamento é de fundamental importância, uma vez que os RSU geram problemas de saúde populacional devido ao acesso a vetores, obstrução de rios, canais e redes de drenagem urbana, provocando desta forma, inundações e potencializando epidemias, dentre outros (FERREIRA; ANJOS, 2001). Somado a isso está o fato destes resíduos provocarem alterações das características físicas, químicas e biológicas dos solos.

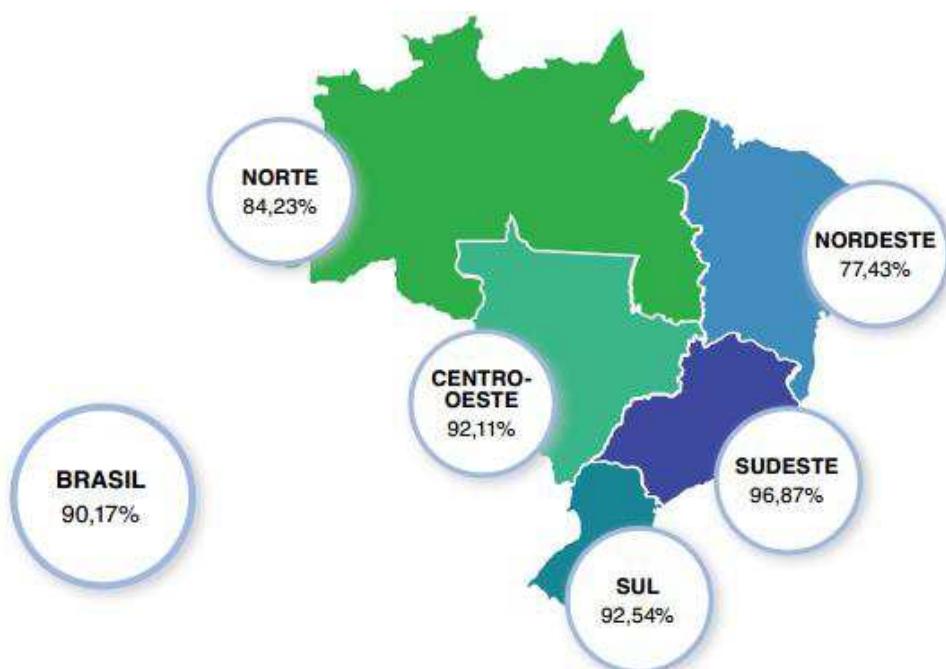
Entre os anos de 2011 e 2012, no Brasil, foi realizada uma pesquisa nacional, referente à quantidade de RSU gerados nas regiões do norte, nordeste, centro-oeste, sudeste e sul, a fim de verificar a quantidade produzida de resíduos por cada região (Tabela 1).

Tabela 1. Quantidade de RSU coletado por regiões do Brasil.

Regiões	RSU total (t/dia)	
	2011	2012
Norte	11.360	11.585
Nordeste	39.092	40.021
Centro-oeste	14.449	14.788
Sudeste	93.911	95.142
Sul	19.183	19.752
Brasil	177.995	181.288

Fonte: ABRELPE e IBGE, 2012.

Conforme pode ser observado na Tabela 1, a região sudeste é responsável por mais de 50% dos RSU, além de apresentar a maior porcentagem de serviços de coleta do país (Figura 2).

Figura 2. Índice de abrangência da coleta de RSU (%).

Fonte: ABRELPE e IBGE (2012).

Considerando tais dados, o Brasil produz atualmente aproximadamente 181 mil toneladas de lixo por dia (ARELPE e IBGE, 2012). Diante disso, são necessários locais de disposição adequados para os RSU gerados.

A Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) mostra que 21% é disposto em lixões, 36% em aterros sanitários e 37% em aterros controlados. Contudo, ainda não se tem conhecimento da disposição dos demais 6% restantes. Desta forma, os três principais sistemas de disposição final dos resíduos são: aterro controlado, aterro sanitário e lixões. Dentre as alternativas tecnológicas para disposição dos RSU, o aterro sanitário ainda é a técnica mais utilizada, a qual é fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas (SOUZA, 2011). O aterro sanitário tem como objetivo a criação de uma estrutura impermeabilizante com o intuito de impedir que elementos tóxicos produzidos na decomposição dos RSU entrem em contato com a água e o solo, poluindo o ambiente (SILVA, 2002a,b; HERMOSILLA et al., 2009).

O aterro sanitário pode ser considerado um reator biológico, no qual as principais entradas são os resíduos e a água, e as saídas são os gases e o lixiviado (BORBA et al., 2006; MÁXIMO et al., 2007; VILAR et al., 2012).

A forma de disposição dos resíduos nos aterros sanitários propicia o aumento da sua decomposição, uma vez que já possuem a ação de microrganismos aeróbios e anaeróbios, formando chorume juntamente com gases (CH_4 , CO_2 , H_2S e dentre outros) (OLIVEIRA; JUCÀ, 2004; VILAR et al., 2012).

2.2. Chorume

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1992), chorume é o nome popularmente conhecido para o lixiviado de aterro sanitário que é definido como:

“Líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos que tem como característica a cor escura, o mau cheiro e a elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)”.

O chorume é oriundo da degradação dos resíduos e da percolação da água da chuva no lixo, a qual dissolve os compostos orgânicos e inorgânicos arrastando estes compostos químicos presentes na massa do lixo aterrada, aumentando assim o volume do percolado (RODRIGUES, 2004).

A composição físico-química do chorume é variável e influenciada por diversos fatores que vão desde as condições climatológicas, hidrogeológicas (precipitação pluviométrica), características dos resíduos (umidade e composição), época do ano, infraestrutura e condições de operação do aterro. Vale ressaltar que sua composição pode alterar em um mesmo local durante as diferentes épocas do ano (SISINO, 1996; BERTAZZOLI, 2002; TELES, 2009). Além disso, é importante mencionar que a composição do chorume também varia de acordo com a sua idade, atividade da flora microbiana e características do solo (PRIMO, RIVERO, ORTIZ, 2008; CASSANO et al., 2011; POBLETE et al., 2011).

Os aterros sanitários recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e industriais. Desta forma, de acordo com KJELDSEIN e colaboradores (2003) os poluentes presentes nos lixiviados de aterros de RSU podem ser divididos em três grupos, sendo eles:

- 1) Macrocomponentes inorgânicos: apresentam materiais inorgânicos como cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), ferro, manganês, cálcio.
- 2) Macro e microcomponentes: zinco, cobre, chumbo, níquel, os quais estão normalmente presentes em pequenas concentrações. Tais metais normalmente são provenientes de pilhas, pinturas, dentre outros. Os metais possuem alta afinidade com colóides e por isso são adsorvidos na matéria orgânica (ERSES; ONAY, 2003).
- 3) Compostos orgânicos xenobióticos (COXs): provenientes de compostos químicos de uso doméstico ou industrial (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, plásticos, álcoois, aldeídos e compostos halogenados).

Segundo SOUTO (2009), as diferenças nas características do chorume permitem classificá-los em três tipos, sendo eles: novo, intermediário e velho. Na verdade, esta classificação deve estar associada às fases de degradação e não a idades propriamente ditas (Tabela 2).

MORAIVA (2007) estabelece chorume novo como sendo a fase que apresenta somente compostos orgânicos, baixa concentração de nitrogênio amoniacal e uma elevada construção de ácidos graxos voláteis. Além disso, é observada uma relação DBO/DQO alta, indicando a presença de grande quantidade de matéria orgânica biodegradável.

Aterros jovens produzem nos primeiros anos o chorume com maior potencial poluidor devido à presença de metais pesados em elevadas concentrações (SEGATO; SILVA, 2000).

Por outro lado, chorume proveniente de aterros mais velhos contém elevados índices de nitrogênio amoniacal, devido à hidrólise e fermentação. Além disso, possuem baixas concentrações de matéria orgânica e a presença de compostos orgânicos refratários (CONNOLY et al., 2004; PRIMO, RIVERO, ORTIZ, 2008; WANG et al., 2009). Também é obtida uma relação DBO/DQO baixa, o que indica a presença de compostos recalcitrantes.

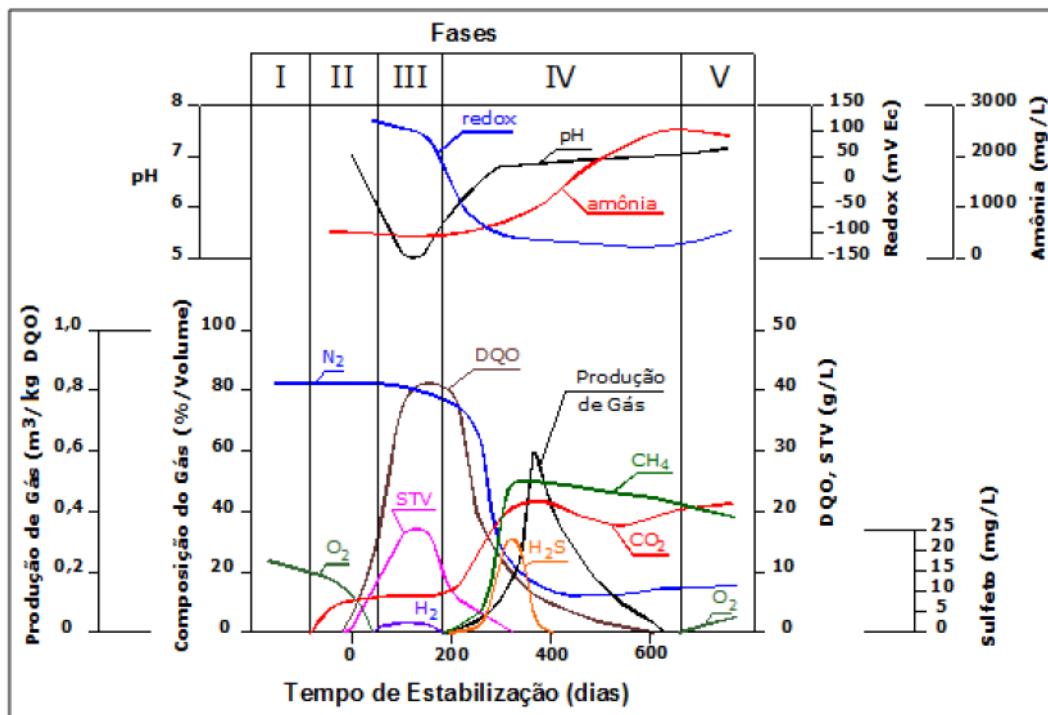
Tabela 2. Classificação dos aterros sanitários e alguns parâmetros de acordo com sua idade.

Parâmetros	Concentração		
	Novo	Intermediário	Velho
Idade (anos)	<5	5 – 10	>10
pH	6,5	6,5 – 7,5	>7,5
DQO (mg L⁻¹)	>10000	4000 – 10000	<4000
DBO₅/DQO	>0,3	0,1 – 0,3	<0,1
Compostos Orgânicos	80% ácidos graxos voláteis	5 – 30% ácidos graxos voláteis e ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos
Metais pesados	Baixo – médio	-	Baixo
Biodegradabilidade	Alta	Média	Baixa

Fonte: Renou et al. 2008.

As fases de degradação dos resíduos sólidos urbanos podem ser classificadas como: fase I (degradação aeróbia); fase II (fase de transição), fase III (acetogênica); fase IV (fermentação do metano); fase V (oxidação ou maturação) (SOUZA, 2005) (Figura 3).

Figura 3. Variação dos parâmetros durante as diferentes fases de estabilização do chorume.



Fonte: CASTILHOS Jr. et al., 2003.

Fase I (degradação aeróbia): ocorre o consumo de oxigênio durante metabolização de carboidratos, proteínas e lipídios pelas bactérias aeróbias. Esta fase ocorre até que haja oxigênio. Nesta fase o nitrogênio orgânico é maior no início, porém começa a decair à medida que o processo vai transcorrendo (FILHO, 2005). A quantidade de oxigênio disponível na fase I depende da forma pela qual o resíduo foi depositado, assim como se houve compactação ou não destes resíduos, visto que não ocorre a reposição de oxigênio, uma vez que os resíduos foram recobertos.

A fase I de decomposição dos resíduos pode levar dias ou meses, o que dependerá da quantidade de oxigênio disponível. Segundo MÁXIMO (2007), o chorume proveniente da fase I é resultado da umidade aterrada com os resíduos sólidos durante a compactação e construção das células, sendo a água e o ácido carbônico os principais produtos desta fase.

Fase II (fase de transição): nesta fase a quantidade de oxigênio fica esgotada, devido ao consumo de oxigênio pelas bactérias aeróbias, alternando o ambiente aeróbio para anaeróbio. As bactérias hidrolisam a matéria orgânica transformando os em

compostos solúveis, como os ácidos orgânicos voláteis (AOV) e a amônia (NH_3). As bactérias acetogênicas convertem os AOVs em ácido acético.

Nesta fase a quantidade de dióxido de carbono aumenta ocasionando a formação do ácido carbônico, ocasionando a redução do pH do chorume entre 3 e 6. Ocorre a mistura do vapor de água com os ácidos formados, bem como a dissolução de nutrientes, liberando nitrogênio e fósforo, disponíveis para o crescimento de diversas espécies de bactérias no aterro (FILHO, 2005). O chorume gerado nesta fase pode também conter elevadas concentrações de metais, os quais são solúveis em condições ácidas (CHRISTENSEN et al., 2001; PACHECO, 2004). A razão DBO/COT possui altos valores, além de possuir altas concentrações de nutrientes e metais (SEGATO; SILVA, 2000).

Fase III (acetogênica): o início desta fase se caracteriza quando bactérias consomem os ácidos formados na fase II, originando o acetato, o que torna o ambiente mais neutro. Como consequência, as bactérias produtoras de metano começam a atuar. Estas bactérias são as metanogênicas e as acidogênicas que possuem uma vida baseada no mutualismo positivo, ou seja, as bactérias acidogênicas geram compostos pelos quais as bactérias metanogênicas consomem (carbono e o acetato) produtos estes que são tóxicos para uma grande parte das bactérias acidogênicas.

As condições ácidas desta fase aumentam a solubilidade dos íons metálicos, aumentando assim as concentrações de metais no chorume. A redução do pH próximo de 5,5-6,5 ocorre devido a presença de ácidos orgânicos, tornando assim a quantidade de metais elevada (Tabela 3) (GABARDO FILHO, 2005).

Fase IV (fermentação do metano): esta é a principal fase, uma vez que são gerados os gases metano e dióxido de carbono. Nesta fase, as bactérias metanogênicas convertem os ácidos orgânicos voláteis e o hidrogênio em metano. A medida que os ácidos orgânicos voláteis vão sendo consumidos, o valor do pH (7,0) volta a aumentar favorecendo assim a proliferação de microorganismos. Nesta fase, com o aumento do pH (Tabela 3), ocorre a precipitação de cátions inorgânicos, principalmente de metais, reduzindo sua concentração no chorume (PACHECO, 2004).

Nesta fase a relação entre a DBO e a DQO resulta em baixos valores, o que indica menor capacidade de biodegradação do chorume. Isso ocorre uma vez que há uma grande quantidade de ácidos fúlvicos (fração colorida que se mantém solúvel em meio alcalino ou em meio ácido, quimicamente constituídos por polissacarídeos, aminoácidos e

compostos fenólicos, de massa molar relativamente baixa) e húmicos (fração escura solúvel em meio alcalino, mas insolúvel em meio ácido, quimicamente constituídos por polímeros de compostos aromáticos e alifáticos com elevada massa molar), os quais são de difícil degradação biológica (LIBÂNIO, 2002; MEIRA, 2003; SILVA FILHO; SILVA 2004).

Fase V (oxidação ou maturação): nesta fase os nutrientes e os substratos são limitados e a atividade biológica é reduzida, assim como a produção dos gases dióxido de carbono e metano.

Na etapa final o aterro sanitário pode retornar à condição aeróbia com condições oxidantes e pequenas quantidades dos gases oxigênio e nitrogênio.

Como observado anteriormente, existe uma grande variação na composição do chorume conforme as suas fases de degradação, desta forma, a Tabela 3 apresenta diversos parâmetros de caracterização do chorume em suas diversas fases de degradação.

O chorume possui um alto poder recalcitrante, termo utilizado para substâncias que são difíceis de serem degradadas, a qual está relacionada com a presença de substâncias fúlvicas (Figura 4) e húmicas (Figura 5), substâncias estas definidas como uma série de polímeros amorfos de estrutura química complexa, e que são responsáveis pela cor escura do percolado (KANG et al., 2002; ZOUBOULIS et al., 2004). As substâncias húmicas são solúveis apenas em meio alcalino, sendo os ácidos fúlvicos solúveis em meio ácido e alcalino.

Estruturalmente as duas frações são similares, porém se diferenciam na massa molar e conteúdo de grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, hidroxilas, amino e amida) o que os tornam estruturas complexas de difícil biodegradação. A sua característica recalcitrante é devido à possibilidade de formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos (SANTOS; CAMARGO, 1999; KLAMERTH et al., 2011).

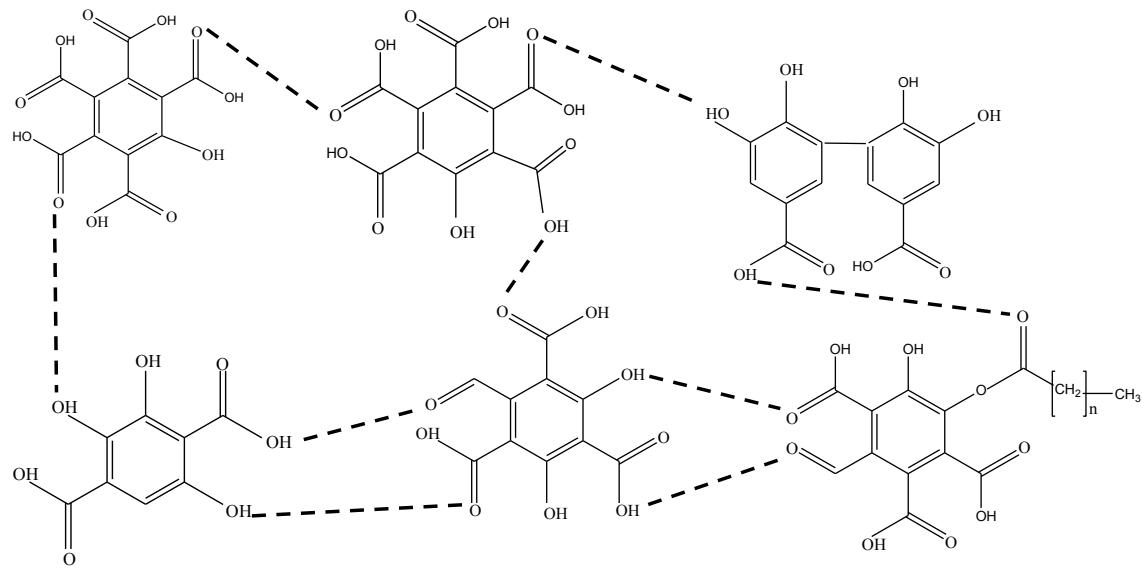
Segundo KANG e colaboradores (2002), conforme se aumenta a idade do aterro sanitário maior será a quantidade de compostos húmicos, e consequentemente, compostos recalcitrantes.

Tabela 3. Faixas de concentração de parâmetros convencionais de caracterização do chorume durante as fases de degradação.

Parâmetros	Fase II	Fase III	Fase IV	Fase V
DQO (mg L⁻¹)	480-18000	1500-71100	580-9760	31-900
DBO (mg L⁻¹)	100-10900	1000-57700	600-3400	4-120
DBO/DQO	0,23-0,87	0,40-0,80	0,17-0,64	0,02-0,13
pH	6,7	4,7-7,7	6,3-8,8	7,1-8,8
NTK (mg L⁻¹)	180-860	14-1970	25-82	7-490
N-NH₃ (mg L⁻¹)	120-125	2-1030	6-430	6-430
P-PO₄³⁻ (mg L⁻¹)	0,6-1,7	0,2-120	0,7-14	0,2-14
Alcalinidade total (mg L⁻¹)	200-2.500	140-9650	760-5050	200-3520
AVT (mg L⁻¹)	100-3000	3000-18800	250-4000	Ausente
Cloreto (mg L⁻¹)	30-5000	30-5000	30-5000	30-5000
Sulfatos (mg L⁻¹)	10-458	10-3240	Ausente	5-40
Sólidos totais (mg L⁻¹)	2050-2450	4120-55300	2090-6410	1460-4640
Cádmio (mg L⁻¹)	190-490	70-3900	76-490	76-254
Chumbo (mg L⁻¹)	0,001-0,004	0,01-1,44	0,01-0,10	0,01-0,10
Cobre (mg L⁻¹)	0,085-0,39	0,005-2,2	0,03-0,18	0,02-0,56
Cromo (mg L⁻¹)	0,023-0,28	0,06-18	0,05	0,05
Ferro (mg L⁻¹)	68-312	90-2200	115-336	4-20
Magnésio (mg L⁻¹)	66-96	3-1140	81-505	81-190
Manganês (mg L⁻¹)	0,60	0,6-41	0,6	0,60
Níquel (mg L⁻¹)	0,02-1,55	0,03-79	0,01-1	0,07
Potássio (mg L⁻¹)	35-2300	35-2300	35-2500	35-2500
Sódio (mg L⁻¹)	20-7600	-	-	-
Zinco (mg L⁻¹)	0,06-21	0,65-220	0,40-6	0,40
Coliformes totais (NMP/mL)	10 ⁰ -10 ⁵	10 ⁰ -10 ⁵	Ausente	Ausente
Coliformes termotolerantes (NMP/mL)	10 ⁰ -10 ⁵	10 ⁰ -10 ⁵	Ausente	Ausente

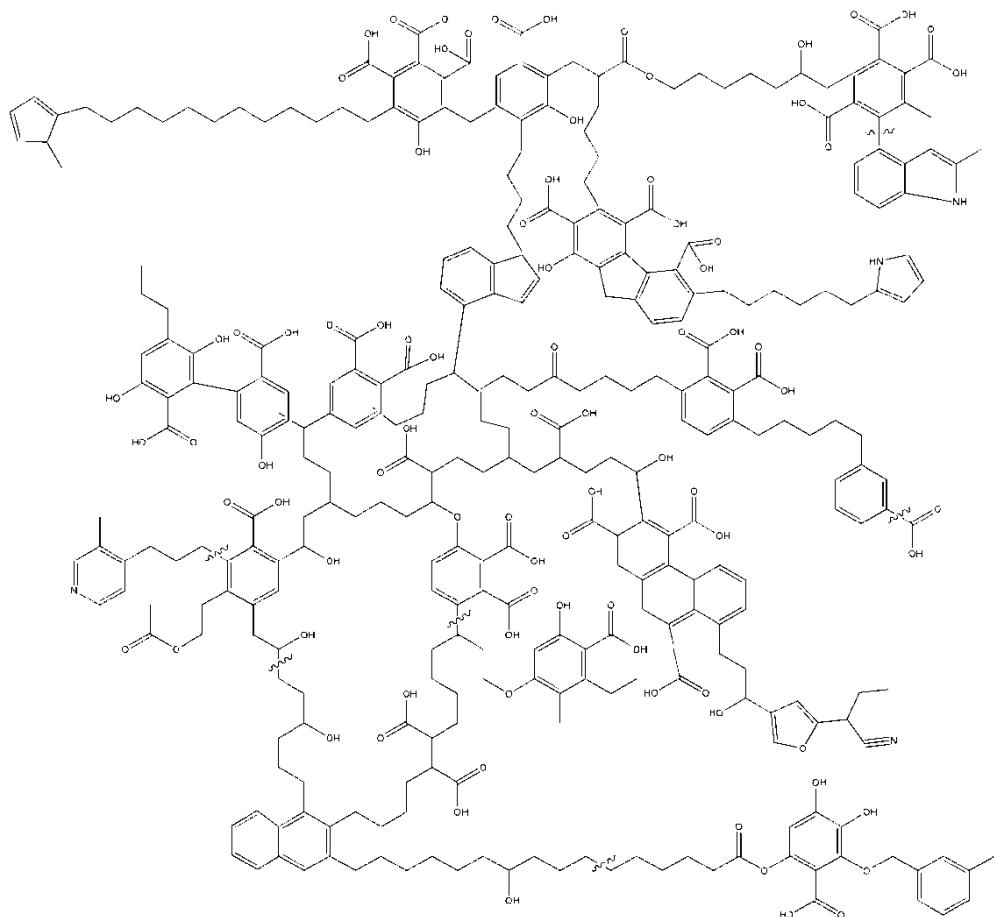
Fonte: Adaptado de D'Almeida; Vilhena, 2000.

Figura 4. Estruturas hipotéticas bidimensional proposta para os ácidos fúlvicos.



Fonte: Adaptado de SCHULTEN; SCHNITZER, 1997.

Figura 5. Estrutura hipotética bidimensional proposta para os ácidos húmicos.



Fonte: Adaptado de SCHULTEN; SCHNITZER, 1997.

2.3. Impactos ambientais causados pelo chorume

A disposição inadequada dos RSU pode ocasionar a contaminação do solo, recursos hídricos subterrâneos e superficiais, além da degradação dos ecossistemas terrestres e aquáticos (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

A presença de alta concentração de matéria orgânica em água ocasiona a redução da quantidade de oxigênio dissolvido e aumento da demanda bioquímica de oxigênio o que ocasiona a morte de plantas e peixes. Com a redução da quantidade de oxigênio dissolvido, ocorre o desenvolvimento de organismos anaeróbios responsáveis pela liberação de gases como CH_4 e NH_3 , os quais são tóxicos para a maioria das formas de vida superiores (LIMA, 2004).

Existem duas formas de nitrogênio presente em águas superficiais, como o nitrogênio orgânico devido a presença de proteínas, aminoácidos, etc, e o nitrogênio amoniacal na forma de amônia (NH_3) ou do íon amônio (NH_4^+). O nitrogênio amoniacal são formas biologicamente disponíveis como nutrientes para as plantas, algas e organismos vivos (BAIRD, 2002; MACÊDO, 2006; ROCHA et al., 2009). Altas concentrações de nitrogênio amoniacal provoca o fenômeno da eutrofização, ocasionando problemas estéticos e recreacionais, dificultando a navegação e o crescimento de algas (VON SPERLING, 2005).

Pelo fato do chorume ser um lixiviado de grande complexidade, é extremamente importante e essencial a avaliação de tecnologias que possam ser utilizadas como alternativa de tratamento para este tipo de efluente.

2.4. Processos convencionais para o tratamento de chorume

Um dos principais desafios no tratamento de chorume é a variabilidade na sua composição. Os chorumes provenientes de aterros sanitários normalmente apresentam altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas, as quais possuem elevado potencial poluidor em águas subterrâneas e solo (KJELDSEN et al., 2003).

Os tratamentos biológicos foram utilizados por muitos anos como tecnologia para o tratamento de efluentes de alta resistência como os lixiviados de aterros sanitários, por apresentarem vantagens quanto a nitrificação/desnitrificação que tem como objetivo eliminar o nitrogênio em lixiviados. Apesar do tratamento biológico possuir um baixo

custo, apresenta alguns inconvenientes como elevado tempo de reação, demanda por grandes áreas, e presença de substâncias tóxicas e não-biodegradáveis aos microorganismos (OLLER et al., 2011).

De forma geral, uma das alternativas mais utilizadas para o tratamento do chorume é o seu lançamento nas redes coletoras de esgoto doméstico para posterior tratamento em estações de tratamento de esgoto (ETE), ou ainda tratá-lo separadamente aplicando processos físico-químicos.

Assim, é extremamente importante avaliar a implementação de sistemas de tratamento para este tipo de efluente, ou até mesmo a combinação de dois ou mais processos. Diversas são as técnicas que podem ser empregadas para o tratamento de chorume coletado dos aterros sanitários (Tabela 4).

O uso dos processos de coagulação-flocação depende das características do líquido a ser tratado, assim como da dosagem do coagulante, pH e tempo de velocidade da mistura (DI BERNARDO, DANTAS, 2005). Geralmente é utilizado para a remoção de compostos coloidais orgânicos e sólidos suspensos. O tratamento consiste na neutralização das cargas elétricas do material em suspensão, por adição de agentes de flocação (sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico, policloreto de alumínio, clorosulfato férrico, bipolímeros etc). Após a neutralização a mistura é deixada em repouso o que facilita a aglutinação das partículas (SILVA, 2002).

A etapa de coagulação favorece a atração entre as partículas coloidais pela desestabilização de cargas negativas, ocasionado pela adição de agentes coagulantes que eliminam a carga eletrostática negativa da superfície das partículas, reduzindo a repulsão entre elas (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

Logo após o processo de coagulação, ocorre o processo de flocação que consiste na ocorrência de colisões entre as partículas formadas no processo anterior propiciando a formação de flocos com maior densidade e volumes, permitindo a sua sedimentação. É importante ressaltar a necessidade do controle da velocidade de agitação visto que altas velocidades favorecem o cisalhamento das partículas, destruindo os flocos formados anteriormente (DI BERNARDO, DANTAS, 2005).

A decantação é o processo seguinte à flocação, em que as partículas possuem movimento descendente devido à ação da gravidade, propiciando a clarificação do meio líquido (DI BERNARDO et al. 2002).

O processo de coagulação-flocação tem sido empregado como pré-tratamento para a remoção de compostos coloidais orgânicos recalcitrantes e metais pesados.

As tecnologias de tratamento convencionais como os processos biológicos e os físico-químicos, normalmente não são eficientes, pois dependem das características do chorume e da eficiência requerida pela legislação ambiental (VILAR et al., 2011a,b).

Tabela 4. Técnicas comumente utilizadas para o tratamento do chorume.

Processo	Aplicação	Observação
Biológicos (lodos ativados)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Podem ser necessários aditivos (anti-espumantes)
Biológicos (reator batelada sequencial RBS)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Similar a lodos ativados, somente é aplicável para vazões de operação não muito elevadas
Biológicos (aeração prolongada)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Requer uma grande área
Biológicos (filtros percoladores, contactores biológicos rotativos)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Frequentemente utilizado para efluentes industriais similares ao lixiviado, porém não muito testados com lixiviados
Biológicos (lagoas anaeróbias)	Remoção de substâncias orgânicas biodegradáveis	Requer menor energia e produz menos lodo que os sistemas aeróbios; possui maior potencial para a instabilidade do processo; mais lento que os sistemas aeróbios
Biológicos (nitrificação/desnitrificação)	Remoção de nitrogênio	Pode ocorrer simultaneamente com a degradação da matéria orgânica
Químicos (neutralização)	Controle de pH	De aplicação limitada para a maioria dos lixiviados
Físico-químicos (precipitação)	Remoção de metais e alguns ânions	Produz um lodo que pode requerer descarte como resíduo perigoso
Químicos (oxidação)	Remoção de compostos orgânicos; detoxificação e remoção de algumas espécies inorgânicas	Funciona melhor com resíduos diluídos; o uso de cloro pode provocar a formação de organoclorados
Químicos (oxidação por ar úmido)	Degradação de compostos orgânicos	De alto custo; funciona bem com poluentes orgânicos resistentes
Físicos (coagulação/flocação/sedimentação)	Separação do material em suspensão	Tem aplicação limitada; pode ser utilizado conjuntamente com outros processos de tratamento
Físico químicos (filtração)	Separação do material	Somente útil como processo de refino
Arraste por ar	Separação de amônia e compostos orgânicos voláteis	Pode requerer equipamento de controle da contaminação atmosférica
Separação por vapor	Separação de compostos orgânicos voláteis	Alto custo energético; o vapor condensado requer tratamento adicional
Absorção	Remoção de compostos orgânicos	Tecnologia aprovada; custos variáveis de acordo com lixiviado
Troca iônica	Remoção de substâncias e íons inorgânicos dissolvidos	Útil somente como processo de polimento
Ultrafiltração	Separação de bactérias e de compostos orgânicos com alta massa molar	Propenso a entupimento; aplicação limitada para alguns lixiviados
Evapotranspiração	Quando não se permite a descarga de lixiviados	O lodo resultante pode ser perigoso; é viável normalmente apenas em regiões áridas
Osmose reversa	Remoção de substâncias orgânicas e dessalinização	Custo elevado; é necessário pré-tratamento extensivo

Fonte: TCHOBANOGLOUS et al, 2002.

Desta forma, a busca por procedimentos que apresentem uma maior eficiência ou que possam ser integrados aos processos convencionais utilizados no tratamento do chorume é essencial a fim de obter uma maior eficiência. Neste contexto, os POA têm sido visto como uma alternativa para o tratamento de chorume.

2.5. Processos de oxidação avançada (POA)

Na busca de novas técnicas de tratamento, os POA têm recebido grande destaque no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos e recalcitrantes, como é o caso da matriz de chorume. Estes processos são baseados na formação de radicais hidroxila (HO^\bullet), que possui um elevado potencial de redução (Equação 1) (NOGUEIRA et al., 2007), capaz de oxidar compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.



A Tabela 5 apresenta alguns dos principais oxidantes geralmente utilizados em POA.

Tabela 5. Potenciais de redução de alguns agentes oxidantes.

Espécie	E° (V)
$\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$	3,03
$\text{HO}^\bullet + e^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
$\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,42
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,57
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{I}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0,54

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004; TITUS et al., 2004.

Dentre as espécies oxidantes, o flúor é o mais forte agente oxidante (Tabela 5). Contudo, seu uso é limitado pelo fato de ser considerada uma tecnologia de alto custo operacional, além de exigir materiais altamente resistentes à corrosão, muitas vezes inviabilizando sua utilização.

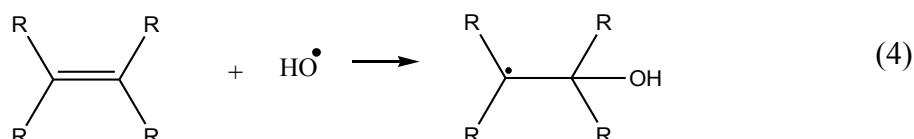
Em contrapartida o radical hidroxila (HO^\bullet) é amplamente utilizada em POA, pelo fato de reagir não seletivamente, degradando uma variedade de compostos orgânicos

(BELTRÁN, 2003). As constantes cinéticas de reação com os radicais hidroxila são da ordem de 10^6 a $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ASSALIN; SILVA; DURÁN, 2006).

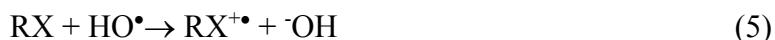
Os radicais hidroxila podem desencadear diversas reações com a matéria orgânica. A oxidação da matéria orgânica (representados por RH, RX e PhX) pode ocorrer de acordo com os principais mecanismos: adição eletrofílica, abstração de átomos de hidrogênio e transferência eletrônica (NOGUEIRA et al., 2007). A reação por abstração, geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos, e baseia-se na geração de radicais orgânicos através dos radicais hidroxila (Equação 2). Em seguida, ocorre a adição de oxigênio molecular, formando os peróxidos (Equação 3), iniciando desta forma a reação em cadeia, proporcionando a completa mineralização a CO_2 e H_2O .



A adição eletrofílica de radicais hidroxila normalmente é predominante na oxidação de compostos insaturados e aromáticos. A adição eletrofílica ocorre nas ligações π de compostos orgânicos de cadeia insaturada originando assim um radical orgânico (Equação 4) (NOGUEIRA et al., 2007):

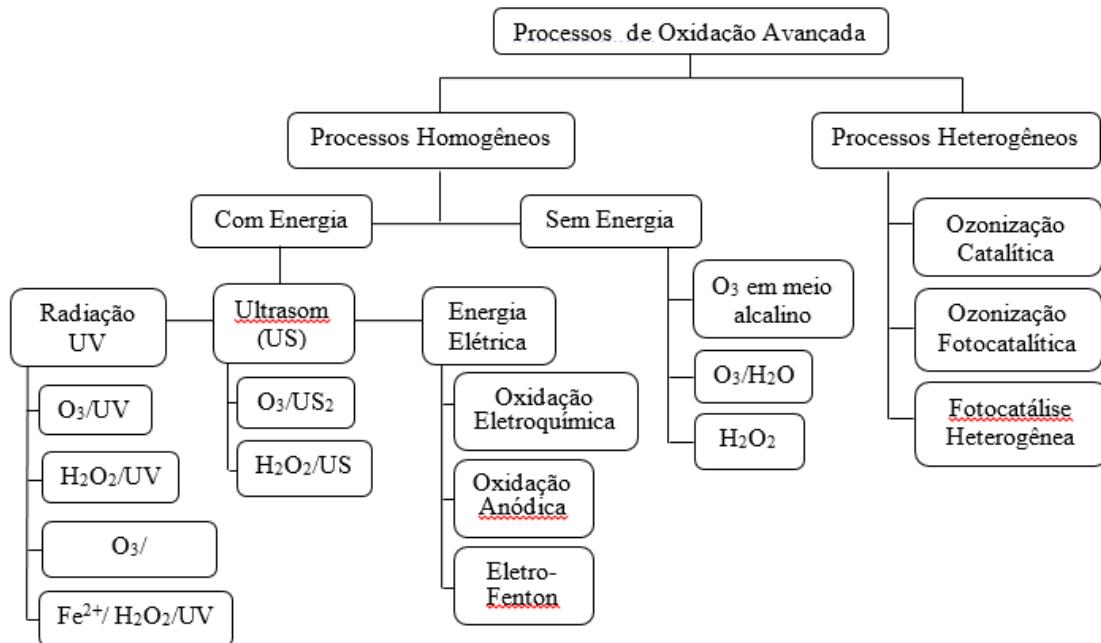


No caso de hidrocarbonetos clorados ocorre a reação de transferência eletrônica (Equação 5) uma vez que a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio não são favorecidas (NOGUEIRA et al., 2007).



Os POA podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, de acordo com o estado físico do catalisador, bem como na presença ou ausência de radiação (Figura 6).

Figura 6. Classificação dos POA.



Fonte: POYATOS et al., 2010.

2.5.1. Processos baseados nas reações de Fenton

O processo Fenton consiste na geração de radicais hidroxila pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos em meio ácido, (Equação 6) (MELO et al., 2009).



Os íons férricos gerados na Equação 6 reagem com o peróxido de hidrogênio e o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) (Eq. 7 e 8), regenerando íons ferrosos. A regeneração de íons ferrosos a partir dos íons férricos também pode ocorrer por radicais orgânicos intermediários (Eq. 9 e 10).



Pode-se observar pelas constantes, k_6 e k_7 que a reação entre o Fe^{2+} e H_2O_2 (Equação 6) possui velocidade 10^4 vezes maior que a reação entre o íon Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 7), o que indica que a regeneração dos íons Fe^{2+} nesse processo apresenta velocidade lenta quando comparada com o seu consumo.

O processo foto-Fenton consiste na combinação da radiação UV com a reação de Fenton, permitindo assim o aumento da eficiência na geração de radicais hidroxila devido a regeneração de íons Fe^{2+} (Equação 11).



A irradiação UV nos complexos formados de Fe^{3+} provoca uma transferência de carga ligante-metal o que promove a promoção de um elétron de um orbital ligante para um orbital centrado no metal, provocando a redução do metal e a oxidação do ligante, resultando na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e oxidação do ligante (Equação 11).

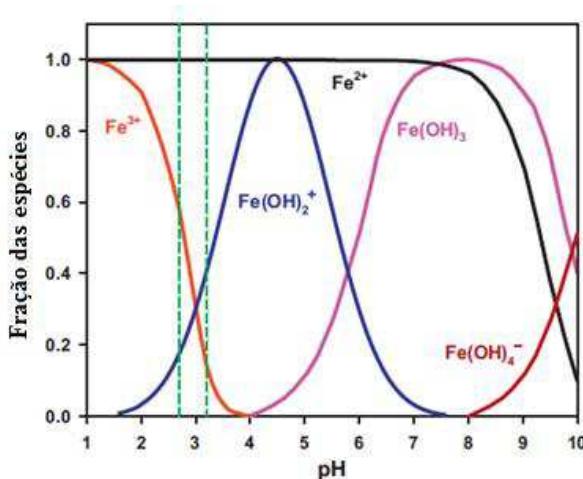
A reação de Fenton e foto-Fenton são influenciadas por vários parâmetros operacionais como: temperatura, pH, concentração de H_2O_2 , ferro, matéria orgânica e a presença de íons inorgânicos, sendo que a radiação é um interferente apenas no processo foto-Fenton.

O excesso de H_2O_2 provoca a formação de radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) (Equação 12), reduzindo a eficiência do processo, uma vez que esse radical possui um menor potencial padrão de redução quando comparado aos radicais hidroxila (HO^\bullet), além de favorecer a auto-decomposição do peróxido em H_2O e O_2 (Equação 13) (VILLA; SILVA; NOGUEIRA, 2007).



O valor de pH influencia a espécie química do ferro predominante no meio (Figura 7).

Figura 7. Espécies de íons ferro em função do pH.



Fonte: BOKARE; CHOI, 2014.

A faixa de pH que proporciona maior eficiência do processo Fenton está entre 2,5 e 3,0, pois em pH acima de 3 ocorre a formação de hidróxidos insolúveis $[Fe(OH)_3]$ reduzindo a interação dos íons ferro com o peróxido de hidrogênio (NOGUEIRA et al., 2007), enquanto que em valores de pH abaixo de 2,5, existem altas concentrações de íons hidrogênio que atuam como sequestradores de radicais hidroxila (Equação 14) (NOGUEIRA et al., 2007).



As espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} e Fe^{3+}) existem na forma de aquo complexos, na forma de complexos octaédricos, FeL_6 ($[Fe(H_2O)_6]^{3+}$) em pH 0 (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009; MAGARIO et al., 2012). O aumento do pH proporciona a ocorrência da hidrólise da H_2O formando espécies hidroxiladas cuja proporção depende do valor de pH, como ocorre em $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ em pH 2,5 e $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ em pH 5,0 (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996).

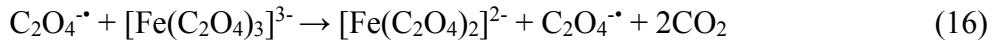
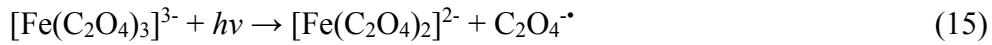
Os íons Fe^{3+} formam um complexo com o H_2O_2 (Equação 7), que se decompõe formando radicais hidroperoxila e Fe^{2+} (Equação 8).



Desta forma, é necessário um controle rigoroso do pH do meio reacional, o qual deve ser mantido na faixa de 2,5-2,8 para garantir a máxima eficiência do processo de degradação. Contudo, existem algumas estratégias para superar a limitação com relação ao pH, como a utilização de complexos de ferro, como ferrioxalato de potássio, citrato de ferro (III) e malonato, os quais permitem trabalhar em condições próximas da neutralidade, além de proporcionar um aumento da eficiência de absorção da luz na região do visível (SUN; PIGNATELLO, 1992; APLIN; FEITZ; WAITE, 2001; FEITZ; WAITE, 2001; NOGUEIRA et al., 2007; SILVA et al., 2007; DOUMIC, et al., 2015).

Embora o uso de tais complexos contribui para aumento da carga orgânica, vários estudos mostram que os mesmos são completamente mineralizados durante o processo de fotodegradação (LEE et al., 2003; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005; SILVA et al., 2015).

O complexo ferrioxalato de potássio (FeOx) é muito sensível na faixa de irradiação de 200 a 500 nm, gerando Fe^{2+} e CO_2 em meio ácido (Eq. 15 a 17) (NOGUEIRA et al., 2007).



Durante o processo de fotodegradação são gerados íons ferrosos a partir do complexo que são consumidos pela reação de Fenton, estabelecendo assim um ciclo. Além disso, tem sido observado que o uso de complexos aumenta a eficiência de degradação de vários compostos orgânicos quando comparado ao uso de sais de ferro. A redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} obtido a partir de sais de ferro possui um rendimento quântico (Φ) em torno de 0,14 em 313 nm. Por outro lado, o uso de complexos de ferro, como é o caso do FeOx, proporciona um rendimento quântico de 1,24 em 300 nm. Estes dados demonstram o maior rendimento quântico obtido por complexos em relação aos sais de ferro. Assim, há uma maior geração de íons ferrosos por fôtons absorvidos com FeOx, o que proporciona uma maior geração de radicais hidroxila, e consequentemente, uma maior eficiência de degradação (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996 a,b; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007).

O complexo de citrato de ferro (III) também é amplamente utilizado uma vez que apresenta baixa toxicidade, fácil disponibilidade e pode ser utilizado em altos valores de pH (até pH = 9,0) (ZEPP; FAUST; HOIGNE, 1992; ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994; SILVA; TROVO; NOGUEIRA, 2007; SILVA et al., 2007; DOUMIC, et al., 2015; SILVA et al., 2015).

Além do pH outro parâmetro a ser levado em consideração é a concentração de ferro na solução, pois em geral a velocidade de degradação aumenta com o aumento da concentração de ferro, porém isso ocorre somente até um limite máximo de concentração (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Elevadas concentrações de ferro favorecem a formação de precipitado, o que consequentemente limita a penetração de UV na solução (TROVÓ; PATERLINI; NOGUEIRA, 2006; GALVÃO et al., 2006). Além disso, em excesso, íons ferrosos competem com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila (Equação 18), sendo oxidado a Fe³⁺ (TORRADES et al., 2003).

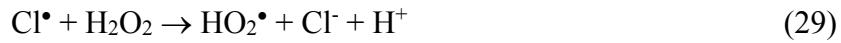


A concentração de ferro deve ser levada em consideração uma vez que a legislação ambiental brasileira limita a concentração de ferro em água a 15 mg L⁻¹, pelo fato de ser classificado como poluente secundário por causar efeitos negativos no sabor e cor da água (CONAMA Res. 430/2011).

Durante o processo de degradação existem vários íons que podem estar presentes na forma de ânions (KUMAR, 2011). Desta forma, a presença de íons carbonatos, sulfatos, fluoreto, fosfato, nitrato, cloreto e álcoois podem diminuir a eficiência das reações de Fenton, uma vez que são responsáveis por sequestrar radicais hidroxila e a formação de alguns complexos de ferro menos reativos durante os processos Fenton e foto-Fenton, diminuindo assim a eficiência do processo (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000; DE LAAT; LE; LEGUBE, 2004; DE LAAT; LE, 2006; PIGNATELLO et al., 2006; NOGUEIRA et al., 2007).

Os efeitos causados pelos ânions inorgânicos (Cl⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻) normalmente encontrados em águas residuais, estão relacionados com a velocidade da reação dos processos Fenton e foto-Fenton, e, com a ocorrência de reações de complexação com Fe²⁺ ou Fe³⁺, precipitação de fosfato que contribui com a diminuição

da atividade do Fe^{2+} dissolvido, consumo de radicais hidroxila e a formação de radicais inorgânicos menos reativos ($\text{Cl}^{\bullet-}$, $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ e $\text{SO}_4^{\bullet-}$) (Equações 19 a 30).

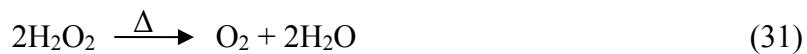


A oxidação pode ser inibida de várias formas pelos sulfatos, fosfatos, fluoretos, brometos, cloretos e organosulfurados dependendo da concentração em que estes se encontram no meio reacional (PIGNATELLO et al., 2006).

Vale ressaltar que a ocorrência desses complexos de ferro com íons inorgânicos especialmente cloretos varia de acordo com a faixa de pH.

Diante disto pode-se dizer que o processo de oxidação é extremamente sensível aos ânions inorgânicos presentes na solução (RATANATAMSKUL et al., 2010).

Além disso, é importante salientar que o H_2O_2 se decompõe (Equação 31) em temperaturas elevadas (40-50 °C). Assim, o ideal é manter a reação em uma temperatura de 20-30 °C.



A concentração de matéria orgânica também é uma característica a ser levada em consideração uma vez que influênciaria diretamente no consumo de H_2O_2 , assim como na eficiência do processo (HOMEM; SANTOS, 2011).

Embora alguns parâmetros operacionais limitam a eficiência das reações de Fenton, o processo foto-Fenton é muito utilizado para a degradação de compostos recalcitrantes presentes em lixiviados, efluentes farmacêuticos, de indústrias têxteis, dentre outros tipos de efluentes (NOGUEIRA et al., 2007; SILVA et al., 2014; AMOR et al., 2015).

No processo foto-Fenton, energia solar pode ser utilizada como fonte de radiação, o que é extremamente importante, uma vez que contribui para redução dos custos energéticos do processo (DE LAAT; GALLARD, 1999; NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2005; TROVÓ; SILVA; NOGUEIRA, 2005).

2.5.2. Combinação de tecnologias para o tratamento de efluentes

Uma das dificuldades encontradas no tratamento de algumas matrizes é a complexidade de sua composição. Assim, nem sempre é possível obter alta eficiência aplicando processos isolados. Por outro lado, a integração de processos pode ser uma alternativa para obtenção de altas eficiências, buscando alcançar os padrões estabelecidos pela legislação.

Vários estudos integrando processos físico-químicos e POA, processos biológicos e POA, ou até mesmo a combinação entre o físico-químico, POA e biológico têm sido feitos (GASPARINI, 2011; CAVALCANTI et al., 2013).

PRIMO e colaboradores (2008) compararam diferentes processos: UV/Fe²⁺/H₂O₂; H₂O₂/Cu²⁺; H₂O₂; Fe²⁺/H₂O₂; UV/H₂O₂ e UV no tratamento de chorume. Foi observado que o processo de fotólise resultou em apenas 3% de remoção de COD e cor, enquanto que H₂O₂/UV conseguiu remover 36% de COD e 92% de cor. Já os processos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e Fenton-like (Cu²⁺/H₂O₂) apresentaram eficiência de 64% e 58% de remoção de COD e cor, respectivamente. Por fim, o processo foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) resultou em 86% de remoção de COD e uma descoloração total da cor, sendo este o mais eficiente.

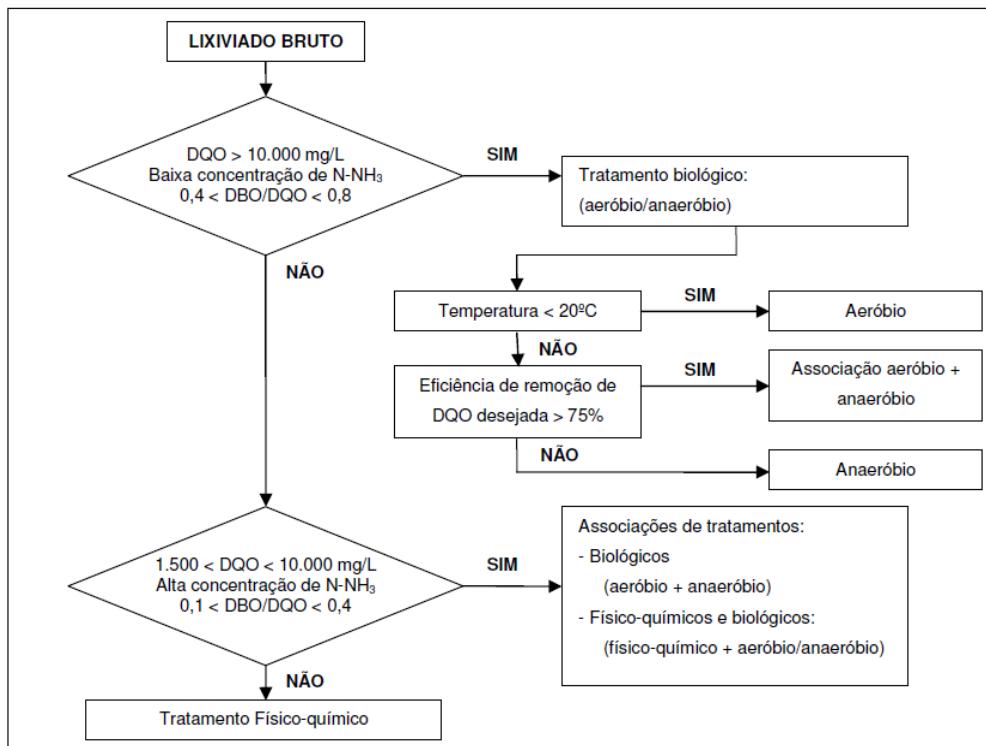
SILVA e colaboradores (2013) avaliaram o processo de degradação do chorume utilizando o processo foto-Fenton acoplado ao processo biológico. O chorume avaliado apresentava uma baixa biodegradabilidade devido à presença de uma elevada concentração de substâncias húmicas e uma elevada carga de nitrogênio principalmente na forma de amônia. A acidificação do chorume a um pH 3,0 levou a uma redução de

COD de 54-58%, devido à precipitação dos ácidos húmicos. Além do mais foi observado que a eficiência de remoção de COD do sistema combinado foi de 86% o que corresponde a 55% de remoção referente ao processo foto-Fenton e 31% ao biológico.

Segundo ESKELINEN e colaboradores (2010), foi aplicado POA na remoção de compostos recalcitrantes presente no efluente do branquiamento de celulose de papel utilizando precipitação, irradiação ultrasonica, Fenton-like, eletro-oxidação e foto-Fenton. A precipitação química acoplada a todos os processos citados proporcionou uma remoção de 90% de COD, enquanto que a irradiação ultrasonica acoplada ao processo Fenton-like (12%), eletro-oxidação (28%) e foto-Fenton (20%) processos estes empregados isoladamente com as mesmas condições de funcionamento (Fe^{3+} 1 g L⁻¹ e H_2O_2 3 g L⁻¹, 200 rpm e 60 min de exposição). Apesar dos tratamentos testados serem capazes de reduzir a carga orgânica em 90%, ainda é necessário a aplicação de um tratamento sequencial visando atingir os limites estabelecidos pela legislação de descarte de efluente.

Conforme descrito acima, a combinação de processos para o tratamento de efluentes é uma boa alternativa, considerando os riscos potencias a saúde humana e ao ambiente que estes podem causar. A Figura 8 sugere alguns critérios de seleção do tipo de tratamento de chorume de acordo com alguns parâmetros (DBO, COD e DQO) do efluente.

Figura 8. Parâmetros de escolha do melhor tipo de tratamento de chorume.



Fonte: Adaptado de KUNIAWAN, et al., 2006.

Analizando a Figura 8, é possível observar que a escolha de um tratamento adequado para chorume deve levar em consideração a eficiência requerida, custos de operação, características do efluente, disposição final que será dada ao efluente e a sua complexidade operacional.

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Aplicar o processo foto-Fenton para degradar a matéria orgânica presente em chorume de aterro sanitário, bem como avaliar os efeitos da matriz (cor, turbidez e presença dos ânions sulfato e cloreto, na forma isolada ou combinada) sobre a eficiência do tratamento.

3.2. Específicos

- ✓ Avaliar a influência dos parâmetros operacionais (espécie e dosagem do coagulante – Fe^{3+} ou Al^{3+}) na eficiência de remoção de cor e turbidez durante os processos de coagulação-flocação;
- ✓ Avaliar a influência da concentração de Fe^{2+} na eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) durante aplicação do processo foto-Fenton;
- ✓ Avaliar a influência dos íons Cl^- e SO_4^{2-} no processo foto-Fenton durante a degradação do COD;
- ✓ Avaliar a combinação dos processos de coagulação-flocação e foto-Fenton como alternativa para a remoção de COD.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

4.1.1 Reagentes

1. 1,10-fenantrolina - C₁₂H₈N₂H₂O (Synth): preparo de solução estoque 5,05x10⁻³ mol L⁻¹;
2. Acetato de sódio - CH₃COONa (Panreac): preparo de solução estoque 1,22 mol L⁻¹;
3. Ácido nítrico – HNO₃ (65% m/m) (CRQ);
4. Ácido sulfúrico - H₂SO₄ (Synth): preparo de solução estoque 3 mol L⁻¹;
5. Cloreto férrico hexahidratado- FeCl₃.6H₂O (F. Marques de Sa): preparo de solução estoque 14 g L⁻¹;
6. Cloridrato de hidroxilamina – NH₂OH.HCl (Vetec): preparo de solução estoque 1,45 mol L⁻¹;
7. Cromato de potássio - K₂CrO₄ (Reagen): preparo de solução estoque 0,27 mol L⁻¹;
8. Dicromato de potássio - K₂Cr₂O₇(Vetec): preparo de soluções estoque 0,167 mol L⁻¹ para análise de DQO;
9. Hidróxido de sódio - NaOH (Synth): solução estoque 1 mol L⁻¹;
10. Metavanadato de amônio (NH₄VO₃) (Vetec): preparo de solução 62 mmol L⁻¹ em meio ácido (proporção de 7,254 g NH₄VO₃ em concentrado H₂SO₄);
11. Nitrato de bário - Ba(NO₃)₂ (Nuclear);
12. Nitrato de prata - AgNO₃(Synth): preparo de solução estoque 0,0141 mol L⁻¹;
13. Padrões de carbono total (CT) hidrogenoftalato ácido de potássio (KHC₈H₄O₄) (vetec); carbonato (Na₂CO₃) e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) para a determinação de carbono inorgânico (CI)⁻ preparo de solução padrão de 1000 mg L⁻¹ para CT e CI;
14. Peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) - H₂O₂ (Synth);
15. Sulfato de alumínio - Al₂(SO₄)₃.18H₂O (Proquímicos): preparo de solução estoque 13,5 g L⁻¹;
16. Sulfato de mercúrio - HgSO₄ (Synth);

17. Sulfato de prata - (Ag_2SO_4) (Vetec): utilizado no preparo de soluções estoque de Ag_2SO_4 em meio ácido (proporção de 5,5 g Ag_2SO_4 /kg de H_2SO_4);
18. Sulfato ferroso heptahidratado- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec);
19. Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (Synth): preparo de solução estoque 1 mol L^{-1} .

4.1.2 Equipamentos

- ✓ Agitador magnético 752A (FISATOM);
- ✓ Analisador de carbono TOC – VCPH7CPN (SHIMADZU);
- ✓ Balança analítica AUY 220 (SHIMADZU): $\pm 0,0001$ g;
- ✓ Bloco digestor para DQO (HACH);
- ✓ Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- ✓ Centrifuga Allegra X- 22R (BECKMAN COULTER)
- ✓ Condutivímetro TEC4-MP (TECNAL);
- ✓ Dessecador;
- ✓ Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- ✓ Estufa TE-396/1 (TECNAL);
- ✓ pHgâmetro (BEL ENGINEERING);
- ✓ Radiômetro PMA2100 (SOLAR LIGHT CO.)
- ✓ Turbidímetro 2100Q (HACH).

4.2. Coleta das amostras de chorume e armazenamento

O aterro sanitário de Uberlândia localiza-se na BR 452, Km 123,8 no Estado de Minas Gerais, o qual recebe RSU gerado por uma população de aproximadamente 660 habitantes, distribuída numa área de 4.115 km^2 , resultando numa densidade demográfica em torno de 147 hab/ km^2 (IBGE,2015). O aterro atual, iniciado em 2011, tem capacidade para receber 490 toneladas/dia de RSU, possui uma área de 20 hectares, com uma previsão de vida útil de 20 anos. Ele atende 100% da população urbana, inclusive os distritos e recebe diariamente a capacidade máxima de RSU (490 toneladas/dia) (SECRETARIA MUNICIPAL DE PLANEJAMENTO URBANO, 2012).

Em 2011 o aterro recebeu 156.692 toneladas de resíduos domiciliares e comerciais e 18.863 toneladas de resíduos industriais (SECRETARIA MUNICIPAL DE PLANEJAMENTO URBANO, 2012).

De maneira geral, a composição do RSU em Uberlândia está distribuída da seguinte forma: 64% matéria orgânica, 11% metais, 8% papel misto, 7% papelão, 3% plástico filme, 4% vidro e 3% referente à madeira e outros (SECRETARIA MUNICIPAL DE PLANEJAMENTO URBANO, 2012).

O aterro sanitário de Uberlândia foi construído pela compactação do solo com uma camada de argila, buscando uma completa impermeabilização. Uma vez preparado o solo, foram instalados drenos horizontais constituídos por tubos perfurados de PVC de 100 mm de diâmetro. Tais tubos foram colocados em valas de aproximadamente 0,5 m de largura por 0,5 m de profundidade, sendo estes protegidos com pedra de mão e capim, para filtrar e evitar o entupimento dos drenos.

O aterro sanitário da cidade de Uberlândia produz chorume a uma vazão média de 1,9 L S⁻¹ (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2009).

O chorume gerado no aterro sanitário é tratado em um reator anaeróbio, porém foi constatado que a eficiência do tratamento é muito baixa obtendo uma média anual de 26,5% para DBO e 16,9% para DQO. Contudo, a DN COPAM/CERH-MG 01/08 determina que haja um percentual de redução de no mínimo 70%. A ineficiência do tratamento deve-se a variação da composição do chorume gerado. Desta forma, com o intuito de atingir os parâmetros estabelecidos pela legislação, o efluente tratado é encaminhado a ETE Uberabinha através de um emissário (SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2009).

Uma vez coletado o lixiviado este é submetido a vários percursos até o seu lançamento no emissário de esgoto do DMAE (Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia), seguido em direção a ETE Uberabinha.

As amostras de chorume foram coletadas após o percurso de drenagem em manta de polietileno de alta densidade (Figura 9), entre os meses de Maio de 2012 e Abril de 2014. Foram coletados 50 L de chorume em frascos de polietileno, seguido do ajuste de pH ≈ 3 com H₂SO₄ e refrigeração a 4 °C, conforme estabelecido no Standard Methods, até o momento dos testes (CLESCERI et al., 2005).

Figura 9. Local de amostragem no referido aterro.



Fonte: Autor.

4.3. Caracterização do efluente

Inicialmente foram retiradas alíquotas do efluente bruto que foram submetidas às seguintes análises: COD, carbono inorgânico dissolvido, carbono total dissolvido, cloreto, ferro dissolvido, sulfato, sólidos totais, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, cor, turbidez, demanda química de oxigênio total (DQO_{total}), demanda química de oxigênio dissolvido ($DQO_{dissolvido}$), condutividade, demanda bioquímica de oxigênio total (DBO_{5t}), demanda bioquímica de oxigênio dissolvido (DBO_{5d}), nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e fósforo total.

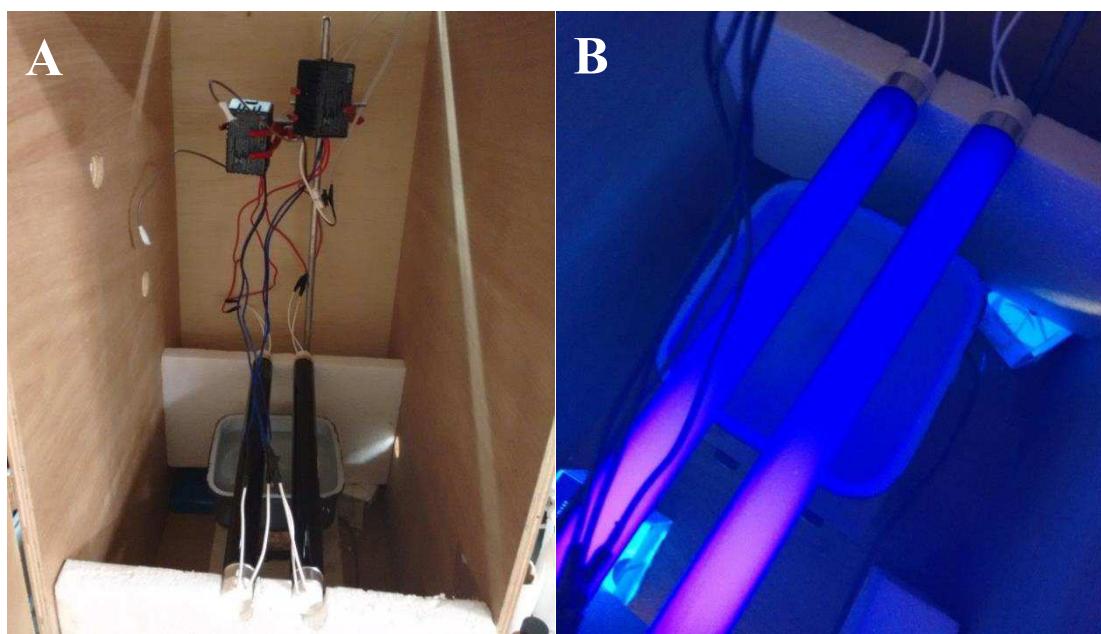
4.4. Experimentos foto-Fenton

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em escala de laboratório utilizando como fonte de radiação duas lâmpadas de luz negra de 10W. As lâmpadas foram posicionadas em paralelo e separadas entre si por uma distância de 3,5 cm, sendo mantidas a 1 cm acima do topo da superfície do reator de 5,5 cm de profundidade (0,13x 0,13 m) com um volume de 0,8 L e 0,016 m² de área superficial (Figura 10). Este recipiente foi preenchido com o chorume resultando em uma profundidade de 5 cm. A

irradiação foi medida utilizando um radiômetro (PMA 2100 solar Light Co) na região UVA (320 – 400 nm), com o sensor posicionado no mesmo ângulo e distância definida para a incidência da radiação no reator, obtendo-se uma irradiância média de 35 Wm^{-2} .

Um volume de 0,8 L de chorume foi irradiado imediatamente após a adição da solução de Fe^{2+} ajuste de pH entre 2,5 e 2,8 e adição de H_2O_2 .

Figura 10. (A) Sistema completo do reator fotoquímico, (B) interior da câmara utilizada durante os experimentos de fotodegradação com radiação artificial.



Fonte: Autor.

Foram feitos três conjuntos de experimentos: 1) influência da concentração de Fe^{2+} (50, 100 e 200 mg L^{-1}), sendo a eficiência monitorada pela remoção de matéria orgânica (COD) e consumo de H_2O_2 durante 20 horas de experimento, utilizando o chorume bruto do aterro sanitário. As concentrações de Fe^{2+} utilizadas neste trabalho foram baseadas em estudos da literatura (ROCHA et al., 2011; TROVÓ; GOMES JUNIOR; MACHADO, 2013). A concentração de H_2O_2 foi mantida em excesso entre 200 e 2000 mg L^{-1} durante os experimentos, sendo feitas novas adições de mais H_2O_2 , a fim de compensar o seu consumo, a qual foi determinada pelas análises feitas ao longo do experimento; 2) Experimentos realizados sob a melhor condição obtida ($100 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$), utilizando o chorume após pré-tratamento com $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ em pH 3; 3) Efeito dos

íons cloreto e sulfato de forma isolada ou simultânea durante o processo foto-Fenton aplicado no efluente bruto sob a melhor condição estabelecida Fe^{2+} (100 mgL^{-1}). Os íons cloreto e sulfato foram precipitados utilizando AgNO_3 e $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente, de acordo com a estequiometria da reação e do número de mols de cada íons presente em solução.

Após a amostragem e antes de todas as análises, um excesso de solução 1,0 mol de Na_2SO_3 foi adicionado às amostras (exceto nas análises de determinação de H_2O_2 e ferro), de acordo com a estequiometria entre H_2O_2 e Na_2SO_3 para assegurar a eliminação do H_2O_2 residual, cessando assim a reação de Fenton. Além disso, o pH foi ajustado entre 6 e 8 induzindo a precipitação de ferro presente na amostra, seguido de filtração através de membranas com tamanho médio de poro 0,45 μm .

4.5. Tratamento de coagulação-flocação

Antes de integrar o processo de coagulação-flocação ao tratamento foto-Fenton no chorume, foram feitos experimentos a fim de avaliar a ação dos agentes coagulantes FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, representados simplesmente pelas concentrações dos íons Fe^{3+} e Al^{3+} em pH 3. Este valor de pH foi utilizado uma vez que após a amostragem do chorume, foi adicionado H_2SO_4 para preservar a amostra como sugerido por métodos padrão (STANDARD METHODS, 2005; VILAR et al., 2012; SILVA et al., 2015).

A influência da dosagem dos íons coagulantes (5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 e 960 mg L^{-1}), foram avaliadas monitorando-se a remoção de turbidez, cor e COD. As concentrações dos íons coagulantes foram definidas com base no trabalho de AMOR e colaboradores (2015) e estudos de nosso grupo de pesquisa (COSTA FILHO et al., 2016).

Os experimentos foram realizados utilizando bêqueres contendo 50 mL de chorume. Depois da dosagem do agente coagulante, a solução foi mantida sob agitação magnética a 120 rpm durante 5 minutos, para favorecer a coagulação. Em seguida, a velocidade de agitação foi reduzida para 20 rpm e mantida sob agitação magnética por 20 minutos, com o objetivo de favorecer a flocação. Finalmente, a agitação magnética foi desligada e a solução foi deixada em repouso por 60 minutos com o intuito de favorecer a sedimentação do floculado. O sobrenadante foi retirado a partir de um ponto localizado cerca de 1,5-2,0 cm abaixo do topo do nível do líquido, posteriormente submetido a análise.

4.6. Análises químicas

4.6.1. Carbono orgânico dissolvido (COD)

A mineralização, conversão da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, durante o processo de fotodegradação foi avaliada pela medida do decaimento da concentração de COT, utilizando-se um analisador de carbono (TOC-VCPh/CPN – Shimadzu). O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). O COT é dado pela subtração de CT e CI. É importante ressaltar, que após filtração em membranas 0,45 µm, o que foi determinado é COD.

A determinação de CT se dá através da combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina suportada sobre esferas de alumina e posterior análise do gás (CO₂) por absorção no infravermelho, o sinal gera um pico e o processador de dados calcula a área correspondente ao pico. Esta área é proporcional à concentração de CT.

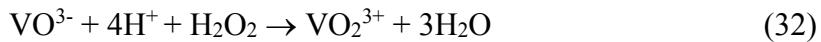
Para a determinação de carbono inorgânico (CI), o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25% as amostras, reduzindo assim o pH e com o borbulhamento de ar, provoca-se a geração de CO₂ a partir de carbonatos e bicarbonatos, ou seja, proveniente do CI, ao qual é conduzido diretamente ao detector de infravermelho, sendo o princípio da medida o mesmo que CT.

O cálculo das concentrações é realizado utilizando-se curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoque de CT e CI. Em cada determinação de CT e CI são realizadas duas injeções da amostra e uma terceira no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

4.6.2. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A quantificação de peróxido de hidrogênio residual é de extrema importância, uma vez que envolve a reação de Fenton no decorrer da degradação de efluentes.

O consumo de H₂O₂ durante o processo de fotodegradação foi monitorado espectrofotometricamente UV-vis, com o máximo de absorção em 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) pela geração de peroxovanádio (VO₂³⁺) de coloração castanha, formado pela reação do H₂O₂ com metavanadato de amônio (Equação 32).



A concentração de peróxido pode ser calculada pela equação 33:

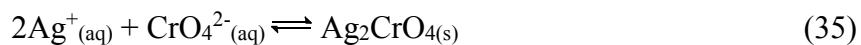
$$\Delta A_{450} = \epsilon[\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (33)$$

Onde ΔA_{450} é o valor da absorbância lida, V_1 é o volume (mL) da alíquota retirada para análise, V_2 é o volume final após a diluição e ϵ é a absorvidade do cátion peroxovanádio igual a $277 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtida pela curva analítica do peróxido de hidrogênio na faixa de $0,025$ a $6,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Para a realização das análises foram retiradas alíquotas de $0,5 \text{ mL}$ da amostra em tempos pré-determinados e adicionados em balão de $10,0 \text{ mL}$ contendo $1,0 \text{ mL}$ de metavanadato de amônio (62 mmol L^{-1}), seguido de diluição. Posteriormente foi realizado a leitura no espectrofotômetro utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm .

4.6.3. Determinação de íons cloretos (Cl^-)

A determinação dos íons cloretos foi realizada através do Método de Mohr, o qual consiste na titulação dos íons cloreto (Cl^-) com uma solução padrão de nitrato de prata ($\text{AgNO}_3 0,0141 \text{ mol L}^{-1}$) utilizando-se como indicador o cromato de potássio ($\text{K}_2\text{CrO}_4 5\% \text{ m/v}$) que na presença de íons Cl^- forma um precipitado insolúvel AgCl (Equação 34).

O ponto final da titulação é determinado quando ocorre a precipitação completa do cloreto, o primeiro excesso de íons prata (Ag^+) adicionado irá se combinar com os íons cromato formando um precipitado de cromato de prata (Ag_2CrO_4) de cor avermelhada indicando o ponto final da titulação (Equação 35) (BACCAN, 2001).



Para corrigir o erro cometido na detecção do ponto final da titulação faz-se a titulação em branco (água destilada), este valor deve ser subtraído do valor da titulação propriamente dita. A concentração de íons cloretos pode ser calculada através da seguinte equação:

$$Cl^- (\text{mg L}^{-1}) = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 35,450}{A} \quad (36)$$

Onde:

V_A = Volume gasto da solução titulante para a amostra;

V_B = Volume gasto da solução titulante para o branco;

M = Molaridade da solução titulante (AgNO_3);

A = Volume da amostra titulada.

4.6.4. Turbidez

A medida de turbidez foi realizada utilizando o método nefelométrico que tem como base a leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra de 90° em direção a luz incidente. O turbidímetro faz a comparação do espalhamento do feixe de luz através da amostra analisada com o espalhamento do feixe de uma amostra padrão. Quanto maior o espalhamento, maior a turbidez.

Para a medida da turbidez das amostras de chorume utilizou-se um turbidímetro 2100Q (HACH), sendo este calibrado com soluções padrões de 10, 20, 100 e 800 NTU indicados pelo fornecedor.

4.6.5. Cor aparente

A medida foi realizada utilizando o método padrão de cor APHA 500, este padrão que é composto por hexacloroplatinato de potássio (1 g L^{-1}), cloreto cobaltosohexahidratado (1 g L^{-1}) e ácido clorídrico 3,6% (v/v).

Este método se baseia na determinação da cor aparente pela absorbância da amostra em $\lambda = 455 \text{ nm}$. Os valores obtidos para as amostras foram confrontados com a curva de calibração previamente construída.

4.6.6. Condutividade

Este parâmetro avalia a concentração de íons presentes em uma solução. A condutividade demonstra a capacidade do efluente em conduzir corrente elétrica.

As medidas de condutividade das amostras de chorume foram realizadas utilizando um condutivímetro TEC4-MP (TECNAL), calibrado com padrão 146,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25 °C.

4.6.7. Sólidos totais dissolvidos (SD)

Para determinar a quantidade de sólidos dissolvidos totais na amostra, uma cápsula de porcelana foi seca em estufa a 180 °C durante 1 hora, levada ao dessecador por 30 minutos para resfriamento e posteriormente, pesada em uma balança analítica.

A amostra foi vigorosamente agitada e uma quantidade capaz de proporcionar entre 2,5 e 200 mg de sólidos suspensos foi filtrada por sistema a vácuo previamente montado e umedecido com uma pequena porção de água destilada. Após passagem da amostra, o filtro foi lavado com duas porções de 10 mL de água destilada. A sucção a vácuo foi mantida por aproximadamente 3 minutos após a lavagem.

O filtrado foi transferido para a cápsula de porcelana a qual foi mantida em estufa a 180 °C até completa secagem da amostra, seguida de repouso em dessecador por 30 minutos e pesagem. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi repetido até a obtenção de massa constante ou até que a massa da cápsula não sofresse variação maior que 4% da massa pesada anteriormente.

Cálculos:

$$SD = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (37)$$

Onde:

SD = sólidos dissolvidos (mg L^{-1});

M_1 = massa da cápsula seca;

M_2 = massa da cápsula com resíduo, em gramas;

V = volume da amostra utilizada na filtragem em mL.

Para efeito comparativo, o mesmo procedimento foi realizado com outra alíquota, contudo utilizando 103-105 °C ao invés de 180 °C.

A quantificação de sólidos suspensos totais secos foi realizada utilizando-se um filtro de fibra de vidro previamente seco em estufa a 103-105 °C juntamente com um

vidro de relógio por 1 hora e posteriormente foi levado ao dessecador por 30 minutos para resfriamento e pesagem. Em seguida, o filtro foi colocado em um sistema de filtração a vácuo e umedecido com uma pequena porção de água destilada.

A amostra foi vigorosamente agitada, filtrando-se 25 mL da mesma, seguido de duas lavagens com porções de 10 mL de água destilada. A sucção a vácuo foi mantida por aproximadamente 3 minutos após a lavagem.

O filtro foi retirado do sistema de filtração a vácuo e, com o auxílio de um vidro de relógio, foi novamente colocado em estufa para secagem a 103-105 °C. Medidas de massa foram feitas a cada 1 hora de secagem até que a massa do filtro não sofresse variação maior que 4 % da massa pesada anteriormente.

A quantidade de sólidos suspensos foi calculada segundo a fórmula 38:

$$SS = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (38)$$

Onde:

SS = sólidos em suspensão (mg L^{-1});

M_1 = massa do filtro seco antes da filtragem da amostra, em gramas;

M_2 = massa do filtro com resíduo, após filtragem da amostra e secagem, em gramas;

V = volume da amostra utilizada na filtragem em mL.

4.6.8. Determinação de sólidos totais

Para a determinação de sólidos totais presentes na amostra, uma cápsula de porcelana foi seca em estufa a 103-105 °C por 1 hora. Em seguida foi armazenada em dessecador para resfriamento e pesagem.

Após agitação da amostra, uma alíquota de 25 mL foi transferida para a cápsula de porcelana previamente pesada, levando-a novamente em estufa a 103-105 °C até completa evaporação. Em seguida, a cápsula de porcelana foi levada ao dessecador para resfriamento pesagem. O ciclo de secagem, resfriamento e pesagem foi repetido até a obtenção de massa constante.

Cálculo:

$$ST = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000000}{V} \quad (39)$$

Onde:

ST = sólidos totais (mg L^{-1});

M_1 = massa da cápsula, em gramas;

M_2 = massa da cápsula com resíduo, após filtragem da amostra e secagem, em gramas;

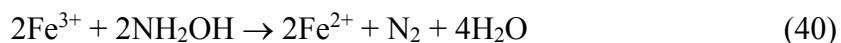
V = volume da amostra utilizada em mL.

Para efeito comparativo, o mesmo procedimento foi realizado com outra alíquota, contudo utilizando 180 °C ao invés de 103-105 °C.

4.6.9. Ferro total dissolvido

Esta análise é baseada pela formação de um complexo entre os íons Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina, este complexo é determinado espectrofotometricamente em ($\lambda = 510$ nm), este complexo formado apresenta uma coloração laranja.

Para a formação do complexo do ferro com a 1,10-fenantrolina ($5,05 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) é necessário que o ferro esteja presente na forma Fe^{2+} . Assim, foi adicionado um agente redutor (hidroxilamina 1,22 mol L^{-1}), objetivando a redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação 40).

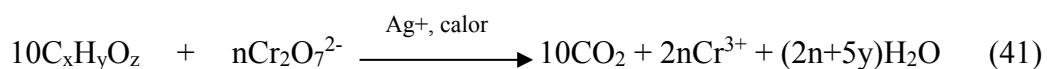


O procedimento consiste na adição de 300 μL de hidroxilamina, 2000 μL de 1,10-fenantrolina, 1600 μL de acetato de sódio e 1000 μL da amostra em um balão de 10 mL. Consequentemente esta solução é submetida a leitura de absorbância em um espectrofotômetro cujo comprimento de onda é 510 nm.

4.6.10. Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi feita utilizando o método padrão 5220 D (APHA, 2000). Este método baseia-se na estimativa de quantidade de matéria orgânica ($C_xH_yO_z$) que pode ser oxidada por agentes oxidantes fortes em condições ácidas.

O agente químico oxidante forte $K_2Cr_2O_7$ (Cr^{6+}) é reduzido a Cr^{3+} ao oxidar os componentes da amostra. O dicromato é submetido a aquecimento em bloco digestor em meio ácido (H_2SO_4) catalisada por íons prata (Ag_2SO_4) na presença de mercúrio II como complexante/eliminador de cloretos. A reação principal pode ser representada pela Equação 38 (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).



Onde: $n = 4X + Y - 2Z$

A faixa de DQO utilizada foi de 100 a 1200 mg L⁻¹ de O₂, a concentração de Cr³⁺ é proporcional a quantidade de matéria orgânica oxidada uma vez que todo o Cr⁶⁺ é reduzido a Cr³⁺ durante a reação. O Cr³⁺ é determinado espectrofotometricamente com medidas de absorbância em $\lambda = 600$ nm, onde todos os valores de absorbância foram confrontados com curvas de calibração previamente construídas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do chorume

As principais características físico-químicas do chorume antes e depois do ajuste do pH com H₂SO₄ foram determinadas (Tabela 6).

O chorume em pH natural (7,8) apresentou uma razão DBO₅/COD de 0,58 o que pode ser considerado como biodegradável. No entanto, após o ajuste de pH para 3 observa-se uma diminuição na razão DBO₅/COD de 0,58 para 0,35 indicando uma amostra com uma baixa biodegradabilidade (MARCO, 1997; JARDIM, 2004). Este resultado pode estar associado com a precipitação parcial (50%) dos compostos biodegradáveis, uma vez que o valor da DBO₅ diminui de 2,211 para 1,090 mg de O₂ L⁻¹. Também foi observado uma diminuição acentuada nos valores de COD e DQO (31% e 22%, respectivamente).

Em contrapartida, houve um aumento nos valores de cor aparente, turbidez e sólidos suspensos após a acidificação (Tabela 6) do chorume. Isto está associado as substâncias húmicas, compostas por humina, ácidos húmicos e fúlvicos. A humina é insolúvel em água em qualquer valor de pH, enquanto os ácidos fúlvicos são solúveis em água em qualquer valor de pH, sendo responsáveis pela cor amarela brilhante ou amarela acastanhada (STEVENSON, 1994). Por outro lado, a solubilidade dos ácidos húmicos (responsáveis pela cor acastanhada) é fortemente dependente do pH, sendo insolúvel em pH < 2 (STEVENSON, 1994; UYGNER-DEMIREL; BEKBOLET, 2011). A diferença de solubilidade entre os ácidos húmicos e fúlvicos se dá pela diferença de sua composição elementar, grupos funcionais, massa molar etc.

A composição elementar média (%) das substâncias húmicas extraídas de águas é de 55,03% C, 5,24% H, 36,08% O, 1,42% N e 2,00% S, enquanto que para os ácidos húmicos é de 54,99% C, 4,84% H, 33,64% O, 2,24% N e 1,51% S (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009). Desta forma, pode se dizer que quanto maior for a presença de oxigênio, maior será a concentração de grupos funcionais, tornando-os mais hidrofilico. Além disso, uma elevada quantidade de grupos oxigenados torna a substância mais ácida, favorecendo a formação de complexos com espécies metálicas.

Portanto, é observado que durante a fase de acidificação uma grande parte dos ácidos húmicos precipitam, o que justifica o aumento na cor aparente, turbidez e sólidos

suspensos (Tabela 6). Além disso, houve um aumento pronunciado na concentração de sulfato (de <10 para 6741 mg L⁻¹) devido ao processo de acidificação com H₂SO₄. O aumento no total de sólidos dissolvidos é justificado pela adição de H₂SO₄.

Tabela 6. Principais parâmetros físico-químicos do chorume utilizado neste trabalho, determinados antes e após acidificação com H₂SO₄.

Parâmetros	Antes	Após
pH	7,8	3,0
Cor aparente (mg L ⁻¹ Pt/Co)	4.100	5.064
Turbidez (NTU)	149	410
Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	163	237
Sólidos dissolvidos (mg L ⁻¹)	7.630	9.743
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	8.144	10.223
COD (mg C L ⁻¹)	981	679
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	3.965	3.085
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	2.211	1.090
BOD ₅ /DQO	0,58	0,35
Cloreto (mg L ⁻¹)	2.651	2.074
Nitrogênio total	915	n.d
Nitrogênio amoniacial	776	n.d
Sulfato (mg L ⁻¹)	<10*	6.741
Fósforo total (mg L ⁻¹)	7,5	5,7
Ferro total dissolvido (mg L ⁻¹)	n.d.	20,5

*Limite de quantificação = 10 mg L⁻¹; n.d. = não determinado.

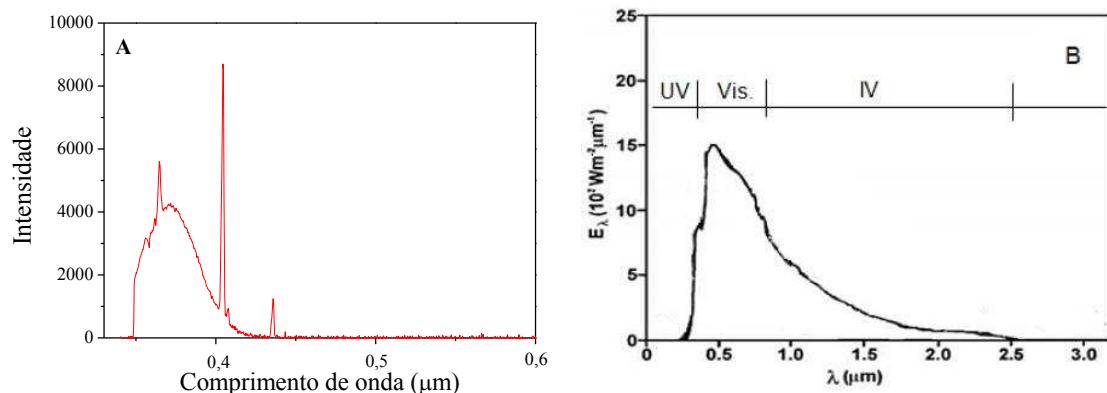
5.2. Escolha da fonte de radiação utilizada durante o processo foto-Fenton

A reação de Fenton é eficiente na degradação de compostos orgânicos, porém é influenciada por vários parâmetros operacionais, tais como: pH, temperatura, concentração de H₂O₂, ferro e matéria orgânica, assim como pela fonte de radiação. A concentração de ferro, H₂O₂ e a fonte de radiação são determinantes no custo, assim como na eficiência.

Diante disto, é necessário selecionar a fonte de radiação a ser utilizada que melhor represente o espectro de emissão da radiação solar. Segundo GRIMM (2014), 43% da energia solar corresponde a luz visível (400-700 nm), 49% corresponde ao infravermelho próximo, 7% ultravioleta (UV) e menos de 1% a raios X, gama e ondas de rádio.

Dentre as lâmpadas existentes no mercado as que melhor representam a luz solar são as de xênon juntamente com as halógena, por possuírem um amplo espectro de emissão de comprimentos de onda desde o UV até o infravermelho próximo. A Figura 11 apresenta o espectro de emissão de uma lâmpada fluorescente negra (NARDS -Light Express - 10W) que foi adotada neste trabalho e o espectro da luz solar.

Figura 11. Espectro de emissão característico da lâmpada fluorescente negra – 10 W (A) e da luz solar (B).



Fonte: (A) autor, (B) Grimm, 2014.

Analizando a Figura 11A pode ser observado que a emissão da lâmpada fluorescente utilizada abrange desde a região do UV-A, em maior intensidade, até a região do infravermelho próximo. A região de 0,38-0,40 μm apresentou maior intensidade de emissão, porém a partir de 0,35-0,370 μm também houve uma emissão considerável. De modo geral, o perfil do espectro de emissão da lâmpada fluorescente mostrou-se similar ao da luz solar (Figura 11B), podendo esta lâmpada ser utilizada como fonte de radiação durante o processo foto-Fenton.

Embora haja a possibilidade do emprego de radiação solar no processo foto-Fenton, ela não foi utilizada pelo fato dos experimentos terem sido feitos durante um período de 20 h. Este tempo foi definido com base em experimentos prévios feitos até 6 h, não sendo observada uma eficiência significativa de mineralização. Além disso,

considerando a possibilidade de utilizar luz solar somente no período das 9:00 às 15:00 h (devido a maior intensidade luminosa solar), vários dias são necessários, o que limitaria os estudos deste trabalho. Assim, optou-se por utilizar radiação artificial.

5.3. Tratamento utilizando o processo foto-Fenton

5.3.1. Influência da concentração de Fe²⁺

A concentração inicial de íons ferrosos é de fundamental importância na eficiência do processo foto-Fenton, uma vez que em baixas concentrações a reação de decomposição do H₂O₂ catalisada pelo íon Fe²⁺ (Equação 6) ocorre em menor extensão. Por outro lado, em excesso favorece a formação de precipitado, o que compromete negativamente a eficiência do processo, uma vez que aumenta a turbidez e consequentemente inibe a penetração da radiação UV na solução (Equação 11). Além disso, pode competir com a matéria orgânica por radicais hidroxila (Equação 17) (RIVAS et al., 2001; ZAPATA et al., 2009; BABUPONNUSAMI; MULTHUMKUMAR 2014; POURAN et al., 2015).

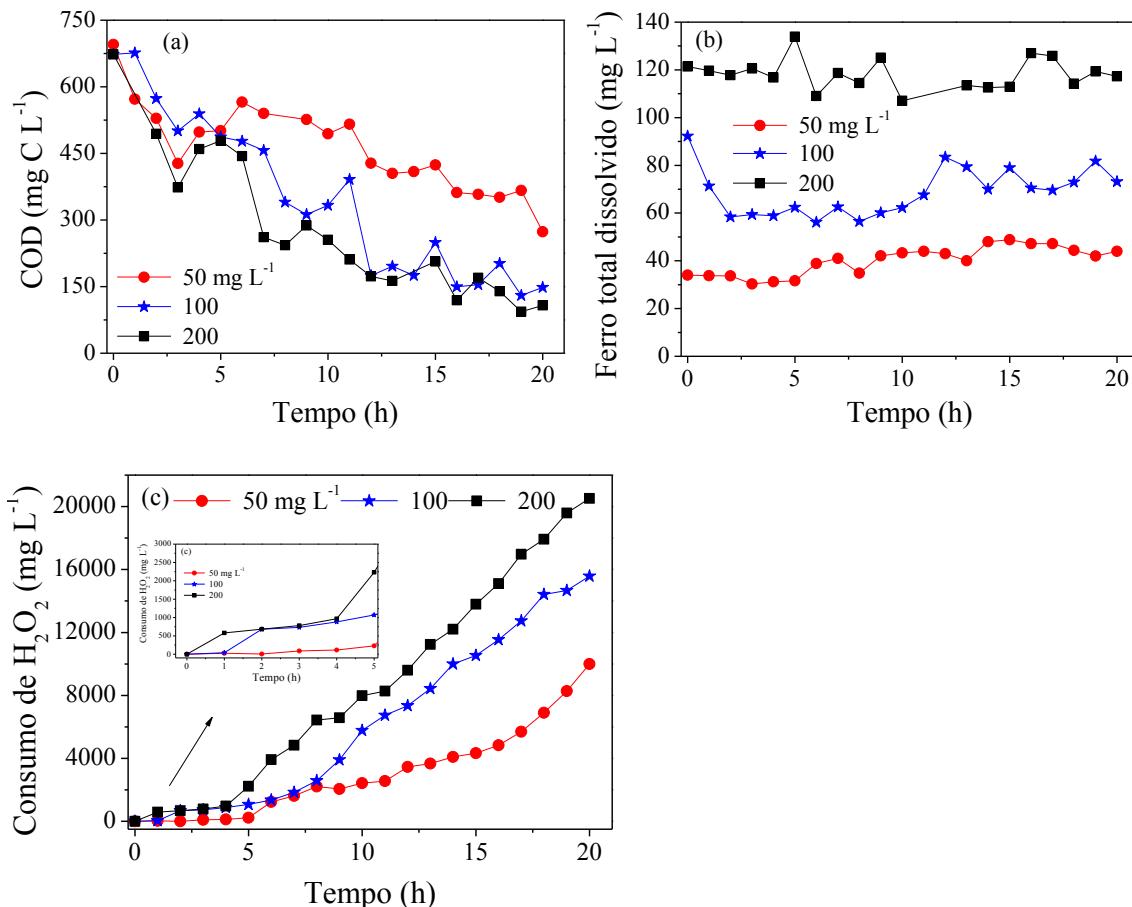


Foram avaliadas diferentes concentrações de Fe²⁺ (50, 100 e 200 mg L⁻¹) na remoção de COD pelo processo foto-Fenton. A Figura 12a mostra um decaimento rápido na concentração de COD durante as três primeiras horas de reação, seguido por um aumento da concentração de COD entre 5 e 7 h. A maior velocidade de decaimento do COD nas três primeiras horas ocorreu provavelmente pela ação simultânea da acidificação com o processo de coagulação-flocação, e, em menor extensão pelo processo foto-Fenton. Embora após amostragem, o pH do chorume foi ajustado para próximo de 3, um novo ajuste foi necessário para fixar o pH entre 2,5 e 2,8, com o objetivo de favorecer a reação de Fenton. É conhecido que a redução do pH, diminuiu a solubilidade das substâncias húmicas, pelo fato de haver deslocamento no equilíbrio dos grupos carboxílicos, o que justifica a redução na concentração de COD. Como pode ser

observado na Tabela 6, houve uma diminuição de 31% durante a fase de acidificação. Comportamento semelhante foi observado por AMOR et al., 2015, onde observou-se uma redução de 42% de COD em amostras de chorume quando houve um ajuste de pH para próximo de 3.

Além disso, espera-se uma contribuição do processo de coagulação-flocação, uma vez que a concentração inicial de ferro total dissolvido foi aproximadamente 23-51% mais baixo do que os valores teóricos (Figura 12c), considerando o ferro dissolvido natural do lixiviado ($20,5 \text{ mg L}^{-1}$) (Tabela 6).

Figura 12. Efeito da concentração de Fe^{2+} na (a) remoção de COD; (b) concentração de ferro total dissolvido e (c) consumo de H_2O_2 durante tratamento de chorume bruto pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: COD = $680 \pm 13 \text{ mg C L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (reposto próximo de 200 mg L^{-1}); pH = 2,5-2,8. Inserção: aproximação do consumo de H_2O_2 durante as primeiras cinco horas.



Fonte: Autor.

As concentrações de ferro disponíveis durante o processo foto-Fenton foram sempre inferiores aos valores previamente definidos ($50, 100$ e 200 mg L^{-1}). As concentrações médias determinadas durante as 20 h de experimento foram respectivamente: $(40,2 \pm 6,0) \text{ mg L}^{-1}$, $(68,9 \pm 10,0) \text{ mg L}^{-1}$ e $(118,3 \pm 6,5) \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 12b). A redução na concentração de ferro dissolvido na solução também pode ser devido à sua complexação com substâncias fúlvicas, bem como pelos íons cloreto e sulfato (PIGNATELLO et al., 2006; VILAR et al, 2012; DA SILVA et al, 2014).

A baixa eficiência do processo foto-Fenton nas três primeiras horas pode ser associada ao baixo consumo de H₂O₂ (Figura 12c). De 5-7 h provavelmente ocorreu uma degradação lenta das substâncias húmicas não dissolvidas, proporcionando assim um aumento do COD (Figura 12a). A partir deste ponto observa-se que o processo predominante ocorrido foi o foto-Fenton, uma vez que apresentou um consumo considerável de COD, combinado com um consumo elevado de H₂O₂ (Figura 12a e Figura 12c).

Observa-se que dentro das condições avaliadas (Figura 12), duplicando a concentração de Fe²⁺ de 50 mg L⁻¹ para 100 mg L⁻¹ houve um aumento na remoção de COD. Entretanto duplicando a concentração para 200 mg L⁻¹ não houve melhoria na eficiência de remoção de COD. Estes resultados sugerem que a concentração de 100 mg L⁻¹ de Fe²⁺ é o suficiente para desencadear o processo fotocatalítico induzido pela radiação artificial. Assim, pode ser afirmado que utilizando 100 mg L⁻¹ de Fe²⁺ a regeneração fotocatalítica de íons ferrosos a partir dos íons férricos é bastante rápida, assegurando a disponibilidade de íons ferrosos para consumir H₂O₂ e consequentemente produzir radicais hidroxila. Estes resultados estão de acordo com trabalhos publicados na literatura (ROCHA et al., 2011; TROVÓ et al., 2013). Além disso, é conhecido que o excesso de ferro tende a competir com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUMKUMAR, 2014; POURAN et al., 2015), o que justifica o maior consumo de H₂O₂ na presença de 200 mg L⁻¹ de Fe²⁺ quando comparado com a utilização de 100 mg L⁻¹ (Figura 12c). Em paralelo, o excesso de ferro aumenta a turbidez, limitando o acesso de luz no meio reacional, comprometendo a regeneração de íons ferrosos.

Como mencionado anteriormente, devido as reações de precipitação e complexação, uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹, corresponde a uma concentração de (68,9 ± 10,0) mg L⁻¹ de ferro durante todo o processo foto-Fenton, sendo esta concentração o suficiente para promover de forma eficiente o tratamento do lixiviado bruto. Estes resultados estão de acordo com o obtido por ROCHA e colaboradores (2011), onde a melhor remoção de COD foi alcançada começando com uma concentração de ferro inicial de 60 mg L⁻¹. É importante ressaltar que os reatores utilizados neste trabalho e por ROCHA e colaboradores (2011) eram diferentes, no entanto, apresentam o mesmo caminho ótico, 5 cm, o que justifica os resultados obtidos.

Porém é importante salientar que se faz necessário remover o excesso de ferro ($68,9 \pm 10,0 \text{ mg L}^{-1}$) em solução, uma vez que excede o limite de 15 mg L^{-1} permitido pela legislação brasileira para o descarte de efluentes (NOGUEIRA et al., 2007; CONAMA Res. 430/2011). Este excesso de ferro pode ser removido através do ajuste de pH para (>3), visto que favorece a formação de oxi-hidróxidos de ferro de baixa solubilidade, os quais podem ser removidos por sedimentação ou flotação. Além disso, pode-se utilizar a troca iônica, microfiltração e nanofiltração como estratégias para a remoção do ferro (MORUZZI; REALI, 2012).

Desta forma, a concentração de 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} foi utilizada para avaliar a influência dos íons cloreto e sulfato sobre o tempo, assim como o consumo de reagentes e a eficiência do tratamento do chorume bruto e pré-tratado, mediado pelo processo foto-Fenton.

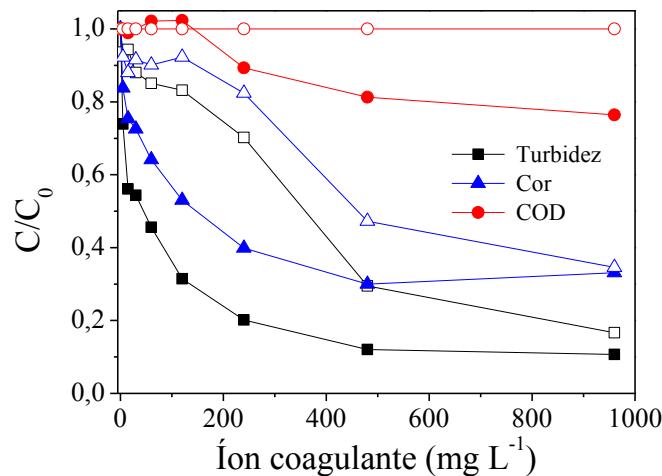
5.3.2. Influência dos íons cloreto e sulfato e integração de tratamento

Devido aos altos valores de cor, turbidez e sólidos suspensos (Tabela 6), é importante avaliar a aplicação de um pré-tratamento, como é o caso do processo de coagulação-flocação, buscando remover ao máximo tais parâmetros, visto que na sequência será acoplado um processo fotoquímico, no qual é importante que haja uma solução mais próxima do transparente, a fim de favorecer a penetração de radiação (ZAYAS; GEISSLER; HERNANDEZ, 2007; YALILI KILIC; YONAR; KESTIOGLU, 2013). Além disso, altas concentrações de Cl^- e SO_4^{2-} afetam a eficiência das reações de Fenton (VILAR et al., 2012).

A eficiência do processo de coagulação-flocação pode ser afetada por vários parâmetros operacionais tais como o tipo de coagulante, tempo de tratamento, pH, agitação, aeração e a presença de substâncias inorgânicas e orgânicas na composição da matriz (AMOR et al., 2015). Neste trabalho, foram avaliados o tipo e a dosagem do agente coagulante, uma vez que após a amostragem do chorume no aterro sanitário o pH inicial foi ajustado para 3 com H_2SO_4 , como o sugerido pela literatura (STANDARD METHODS, 2005; VILAR et al., 2012; SILVA et al., 2015).

A influência da concentração dos íons coagulantes Al^{3+} e Fe^{3+} foram avaliadas em diferentes concentrações ($5, 15, 30, 60, 120, 240, 480$ e 960 mg L^{-1}), sendo monitorada a eficiência de remoção de cor, turbidez e COD (Figura 13).

Figura 13. Efeito da dosagem dos íons coagulantes na remoção de turbidez, cor e COD do chorume bruto pelos processos de coagulação-flocação-decantação utilizando agente coagulante Fe^{3+} (símbolos fechados) e Al^{3+} (símbolos abertos).



Fonte: Autor.

De acordo com a Figura 13, pode-se observar que o tipo de coagulante influência fortemente a remoção de cor aparente e turbidez, parâmetros estes que interferem fortemente o processo fotoquímico, principalmente para concentrações até 480 mg L^{-1} .

Além disso, considerando a concentração de 480 mg L^{-1} de cada íon coagulante melhores resultados foram obtidos utilizando Fe^{3+} . Por outro lado, a mesma eficiência de remoção foi observada utilizando 960 mg L^{-1} de Al^{3+} (Figura 13). Embora estudos revelem que sais de ferro sejam mais eficientes do que o alumínio (RENOU et al., 2008; DAUD et al., 2012;), nossos resultados demonstram que a escolha depende da dose do agente coagulante a ser utilizado.

No entanto, é importante salientar que a utilização de ferro é mais viável que o uso de alumínio, considerando a sua concentração em mol L^{-1} , uma vez que a massa molar de ferro (56 g mol L^{-1}) é quase duas vezes maior que a massa molar de alumínio (27 g mol L^{-1}). Isso significa que para obter a mesma concentração do agente coagulante Fe^{3+} em (mg L^{-1}), é necessária uma concentração molar duas vezes maior de Al^{3+} . Além disso, existem estudos epidemiológicos que sugerem uma possível relação entre o Mal de Alzheimer e o alumínio utilizado em tratamento de águas como um dos agentes

etiológicos de doenças mentais (FREITAS et al., 2001; FERREIRA et al., 2008), sendo assim, mais viável o uso do ferro.

Além disso, pode ser observado que o processo de coagulação-flocação é ineficiente na remoção de matéria orgânica (Figura 13). A baixa eficiência durante a remoção de COD está associada ao processo de acidificação, onde uma grande parte dos ácidos húmicos foram precipitados pela redução do pH. Assim, podemos dizer que apenas uma fração de ácidos húmicos foi removida durante o processo de coagulação-flocação. Deve salientar-se que é necessário um valor de pH inferior a 2 para ocorrer a precipitação completa dos ácidos. Uma vez que os ácidos fúlvicos não são precipitados pelos íons de ferro, pressuponha-se que haja formação de complexos solúveis com o mesmo.

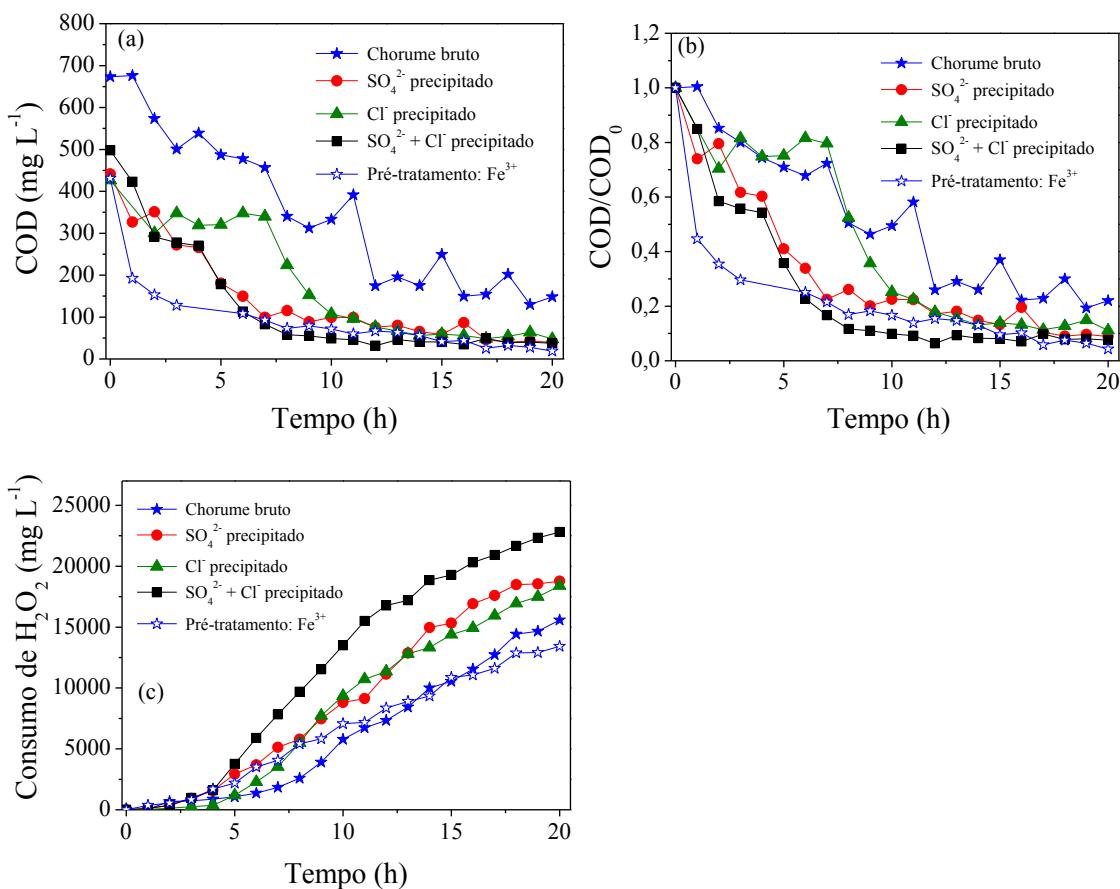
Considerando que baixa concentração do agente coagulante reduz os custos de funcionamento, a concentração de 240 mg L⁻¹ de Fe³⁺ foi escolhida como a melhor concentração a ser utilizada no pré-tratamento. Optou-se por empregar 240 mg L⁻¹ e não 480 mg L⁻¹, uma vez que o ganho na eficiência da remoção de cor e turbidez, duplicando a concentração de Fe³⁺ não é justificada. Utilizando Fe³⁺ em pH inicial 3, houve uma redução de 60%, 80% e 11% na remoção de cor, turbidez e COD, respectivamente (Figura 13). Este mesmo percentual de remoção de turbidez foi obtido por AMOR e colaboradores (2015) durante o pré-tratamento de lixiviados de aterros, utilizando FeCl₃. No entanto, foi utilizada uma maior concentração de Fe³⁺ (415 mg L⁻¹) a pH 5, o que demonstra a necessidade de se avaliar as condições operacionais para cada matriz.

Após determinar o melhor íon coagulante assim como a sua concentração (240 mg L⁻¹ de Fe³⁺) foram feitos experimentos a fim de comparar a eficiência do processo foto-Fenton aplicado diretamente ao chorume bruto e em uma amostra previamente tratada com Fe³⁺ (Figura 14). Além disso, foi avaliada a influência dos íons cloreto e sulfato de forma isolada ou combinada durante o processo foto-Fenton (Figura 14). É importante salientar que todos os experimentos utilizando o processo foto-Fenton foram feitos utilizando a melhor concentração de Fe²⁺ (100 mg L⁻¹), determinada previamente na seção 5.3.1.

Após precipitação dos íons cloreto (2.041 mg L⁻¹, 58 mmol L⁻¹) e sulfato (6.741 mg L⁻¹, 70 mmol L⁻¹) ou pelo tratamento utilizando Fe³⁺, foi obtida uma redução de 33% no conteúdo de COD (Figura 14a). Além disso, observou-se que a precipitação destes íons favorece o processo foto-Fenton quando comparado com a sua aplicação direta ao chorume bruto (Figura 14a).

A presença dos íons sulfato interfere muito mais do que a presença dos íons cloreto no processo foto-Fenton, como melhor demonstrado pelos resultados normalizados de COD (Figura 14b). Foi obtida uma melhor remoção de COD quando os íons sulfato foram previamente precipitados e uma eficiência semelhante foi alcançada quando os íons cloreto e sulfato foram simultaneamente precipitados (Figura 14a). Por exemplo, com a precipitação dos íons sulfato, uma concentração residual de COD de 181 mg C L^{-1} foi obtida após 5 h. Por outro lado, precipitando somente íons cloreto, um residual de 152 mg C L^{-1} de COD foi alcançado somente após 9 h, enquanto para o chorume bruto este mesmo residual foi alcançado após 12 h de processo. Além disso, houve um menor consumo de H_2O_2 na ausência de sulfato (2.937 mg L^{-1}), quando comparado com 7.727 e 7.345 mg L^{-1} na ausência de cloreto e no chorume bruto, respectivamente (Figura 14c).

Figura 14. Influência dos íons cloreto e sulfato e do pré-tratamento na (a) degradação de COD; (b) COD normalizado; (c) consumo de H_2O_2 , durante o processo foto-Fenton aplicado ao chorume bruto (símbolos fechados) e chorume após pré-tratamento (símbolos abertos) utilizando 100 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Condições iniciais: $\text{COD}_{\text{inicial}} = 673 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{COD}_{\text{após pré-tratamento}} = 449 \pm 33 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2000 \text{ mg L}^{-1}$ (adicionado quando próximo de 200 mg L^{-1} residual); $\text{pH} = 2,5\text{--}2,8$.



Fonte: Autor.

A menor velocidade de remoção de COD no tratamento do chorume bruto pode ser atribuída a quatro razões sendo elas: 1) diminuição da produção de radicais hidroxila, devido a formação de complexos de Fe(III), tais como FeCl , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeSO_4^+ , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, as quais afetam a distribuição e a reatividade das espécies de ferro; 2) sequestro de radicais hidroxila e formação de radicais inorgânicos (Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^\bullet^-$ e SO_4^\bullet), sendo estes menos reativos que os radicais hidroxila (HO^\bullet); 3) decomposição do H_2O_2 por íons menos

reativos (cloreto e sulfato) aumentando o consumo de H₂O₂ e 4) reações de oxidação que envolvem estes radicais inorgânicos.

É importante ressaltar que altas concentrações de cloreto (>50-100 mmol L⁻¹) são necessárias para inibir a formação do íon Fe(III) peroxocomplexo, para contribuir significativamente na redução da velocidade de decomposição do H₂O₂ (DE LAAT; LE, 2006). Por outro lado, estes mesmos autores relataram uma redução de 50% na velocidade de decomposição do H₂O₂ por Fe(III) quando uma concentração de sulfato próxima de 7 mmol L⁻¹ foi utilizada. A influência dos íons sulfato na eficiência do tratamento foto-Fenton deve ser relacionada com a sua capacidade de estabelecer ligações mais estáveis nos complexos de Fe(III), quando comparado com o cloreto.

SILVA e colaboradores 2015, fizeram uma comparação do tipo de ácido a ser utilizado (H₂SO₄, HCl e H₂SO₄ + HCl), assim como o valor de pH na solução durante a eficiência de remoção de COD de chorume pelo processo foto-Fenton. Estes autores verificaram que em pH 2,8 as espécies de ferro predominantes em solução são: FeSO₄⁺ (59,4%), Fe(SO₄)₂⁻ (29,5%), Fe³⁺ (4,4%), Fe(OH)₂⁺ (2,9%), FeOH²⁺ (2,4%) e FeCl²⁺ (1,3%). Estas espécies de ferro podem produzir por fotólise SO₄^{•-}, HO[•], Cl[•] e Cl₂^{•-}. No entanto, considerando o baixo rendimento quântico da fotólise referente às espécies FeSO₄⁺ em condições ácidas, a fonte principal dos radicais sulfato ocorre pelo sequestro de radicais hidroxila a partir dos íons hidrogenosulfato. Isto justifica os resultados obtidos neste trabalho, desde que uma maior quantidade de H₂O₂ foi necessária para atingir o mesmo valor residual de matéria orgânica na ausência de cloreto, mas na presença de sulfato e no tratamento do chorume bruto, quando comparado ao chorume contendo apenas cloreto. É importante salientar que embora Cl₂^{•-} e SO₄^{•-} sejam fortes oxidantes ($E^\circ(Cl_2^{•-}/2Cl^-) = 2,09\text{ V}$ e $E^\circ(SO_4^{•-}/SO_4^{2-}) = 2,43\text{ V}$), capazes de oxidar H₂O₂ e Fe(II), eles são mais seletivos e menos reativos que os radicais hidroxila HO[•] (NETA et al., 1988; STANBURY, 1989). Além disso, os radicais sulfato podem contribuir para a degradação de espécies orgânicas somente quando presente em altas concentrações [SO₄²⁻] > 1 mol L⁻¹.

Em relação ao pré-tratamento utilizando Fe³⁺ seguido do processo foto-Fenton, pode ser observado um efeito sinérgico na remoção de COD, quando comparado ao processo isolado (Figura 14a), desde que somente após 2 h de reação, uma concentração residual de COD de 153 mg C L⁻¹ (Figura 14) foi obtida com um consumo de 549 mg L⁻¹ de H₂O₂ foi obtido (Figura 14c). O acoplamento deixa explícito um melhor resultado do

que o obtido removendo apenas íons sulfato. Como pode ser observada na Figura 14a, a aplicação de Fe^{3+} como agente coagulante promoveu uma remoção de COD de 36%, um resultado semelhante ao obtido por precipitação de íons cloreto e sulfato. É importante ressaltar que não houve a remoção de íons cloreto e sulfato durante o pré-tratamento, conforme verificado pelas respectivas análises de tais íons. Assim, embora inicialmente uma remoção de COD foi obtida testando diferentes estratégias, uma solução praticamente incolor foi obtida utilizando Fe^{3+} como pré-tratamento, enquanto uma solução escura com intensidade média foi obtida após a precipitação dos íons cloreto e sulfato, sugerindo que a interferência dos ânions pode ser compensada pela maior penetração de luz na solução, favorecendo a reação foto-Fenton.

O maior consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 14c) quando a remoção de COD foi mantida praticamente constante (Figura 14a) é devido às reações ineficientes, as quais não justificam a aplicação do processo foto-Fenton para longos períodos de reação (TROVÓ et al., 2013; BABUPONNUSAMI; MUTHUMKUMAR, 2014; POURAN et al., 2015).

De uma forma geral, pode ser observado que a presença de íons inorgânicos (sulfato e cloreto) e principalmente turbidez e cor, afetam fortemente a velocidade de mineralização (Figura 14a, b) e o consumo de H_2O_2 (Figura 14c), visto que foi necessário um tempo maior de reação para atingir a mesma eficiência de remoção de COD (70-77%) no chorume bruto (Figura 14a,b).

Diante dos resultados apresentados observa-se que o pré-tratamento utilizando Fe^{3+} , seguido pelo processo foto-Fenton foi o mais eficiente, uma vez que após 2 h de reação uma concentração residual de COD de 153 mg C L^{-1} foi obtida com um consumo de 549 mg L^{-1} de H_2O_2 , enquanto que para o chorume bruto foi necessário um tempo e concentração de H_2O_2 6 e 13 vezes maior, respectivamente. Embora o pré-tratamento implique em custos adicionais devido a utilização do cloreto férrico, o menor consumo de H_2O_2 acaba compensando. Além disso, é possível tratar um maior volume de chorume devido ao menor tempo de tratamento.

6. CONCLUSÕES

Este estudo demonstra a importância da combinação de processos para a degradação de compostos recalcitrantes presentes em chorume. O processo físico-químico foi eficiente para remover turbidez e cor. Por outro lado, ficou evidente a necessidade de acoplamento com outra tecnologia para degradar a matéria orgânica, visto que os processos de coagulação-flocação-decantação apresentaram baixa eficiência para remoção da mesma.

Foi observado que o aumento da concentração de Fe^{3+} de 0-480 mg L⁻¹ aumenta a remoção da cor e turbidez, porém optou-se por empregar 240 mg L⁻¹ e não 480 mg L⁻¹ uma vez que o ganho na eficiência de remoção de cor e turbidez, não é significativa. Utilizando 240 mg L⁻¹ Fe^{3+} em pH 3, foi possível reduzir em 60%, 80% e 11% os valores de cor, turbidez e COD, respectivamente.

Além disso, foi observado que a presença de íons inorgânicos (sulfato e cloreto) não afetam o processo foto-Fenton, mas sim o tempo de tratamento, consumo de peróxido de hidrogênio, assim como a velocidade da reação, visto que foi necessário um maior tempo de reação e consumo de peróxido de hidrogênio para atingir a mesma eficiência no lixiviado bruto.

Da mesma maneira, a avaliação das variáveis envolvidas durante o processo foto-Fenton (concentrações Fe^{2+} e H_2O_2) é essencial para maximizar a eficiência do tratamento do efluente após o pré-tratamento do chorume com Fe^{3+} (240 mg L⁻¹). Diante disto, as concentrações ideais determinadas para H_2O_2 e Fe^{2+} foram 2000 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹ respectivamente.

Melhores resultados de mineralização foram obtidos acoplando os processos de coagulação-flocação e foto-Fenton, haja visto que após 2 h de reação obteve-se uma concentração residual de 153 mg C L⁻¹ com um consumo de 549 mg L⁻¹ de H_2O_2 , enquanto que para o chorume bruto foi necessário um tempo e concentração de H_2O_2 6 a 13 vezes maior, respectivamente.

Diante disto, pode-se concluir que o acoplamento entre o processo de coagulação-flocação e foto-Fenton constituem uma boa alternativa para o tratamento de chorume da cidade de Uberlândia, uma vez que houve remoção de cor, turbidez e matéria orgânica.

7. PERSPECTIVAS

- ✓ Avaliar a evolução da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* antes e durante a aplicação do processo foto-Fenton;
- ✓ Avaliar a evolução da biodegradabilidade, dada pela razão DBO/DQO durante a aplicação do processo foto-Fenton.

8. REFERÊNCIAS

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric-acid and other carboxylic-acid. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n 1-2, p. 117-127, 1994.

ABRELPE. Panorama do Resíduos Sólidos no Brasil. Disponível em <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf>>. Acessado em: 28 Novembro, 2015.

ABREU, M. S.; KOAKOSKI, G.; FERREIRA, D.; OLIVEIRA, T. A.; ROSA, J. G. S.; GUSSO, D.; GIACOMINI, A. C. V.; PIATO, A. L.; BARCELLOS, L. J.G. Diazepam and Fluoxetine Decrease the Stress Response in Zebrafish. **Plos ONE**, v. 9, n. 7, p. 1-5, 2014.

AMOR, C.; DE TORRES-SOCÍAS, E.; PERES, J.A.; MALDONADO, M.I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M.S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal Hazard Mater.** v. 286, p. 261-268, 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Disponível em: <www.ana.gov.br/>. Acesso em: 15 dezembro, 2015.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.

ASSALIN, M.R.; SILVA, P.L. Comparação da Eficiência do Processo de Ozonização e Ozonização Catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de Fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos: procedimentos. Rio de Janeiro, 1992.

BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

- BACCAN, N; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3 ed. Edgard blucher e Instituto de Mauá de Tecnologia, 2001.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ºed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 607p.
- BELTRÁN, F. J. Ozone-UV Radiation Hydrogen Peroxide Oxidation Techonologies. Chemical degradation Methods for Wastes and Pollutants. **Environmental Science and Pollution Control Series**. v., p. 1-76, 2003.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. v. 25, n. 3, p. 470, 2002.
- BOKARE, A.D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, n. 10, p. 121–135, 2014.
- BORBA, S. M. P. **Análise de modelos de geração de gases em aterros sanitários: estudo de caso**.2006. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
- CALISTO, V; ESTEVES, V. I. Psychiatric pharmaceuticals in the environment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1257-1274, 2009.
- CASSANO, D.; ZAPATA, A.; BRUNETTI, G.; MORO, G. D.; LACONI, C.D.; OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G. Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and efluente toxicity. **Chemical Engineering Journal**. v. 172, n. 1, p. 250-257, 2011.
- CASTILHOS JR., A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). **RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE**. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 294p., 2003.
- CATALÁ, M.; MORUECO, N. D.; MIGENS, A.; MOLINA, R.; MARTINEZ, F.; VALCÁRCEL, Y.; MASTROIANNI, N.; ALDA, M. L.; BARCELÓ, D.; SEGURA, Y. Elimination of drugs of abuse and their toxicity from natural waters by photo-Fenton treatment. **Science of the Total Environment**, v. 520, p.198-205, 2015.
- CAVALCANTI, A. S.; IZARIO FILHO, H. J.; COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S; SILVA, M. B. Estudo da aplicação de foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) solar no pré-tratamento do chorume. **Augm Domus**, v. 5, p. 141-153, 2013.
- CLESCERI, L.S; GREENBERG, A. E. Eaton, Standard Methods for Examination of Water &Wastewater, 21st ed, American Public Health Association (APHA), American

Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington, 2005.

CONNOLY, R.; ZHAO, Y.; SUN, G.; ALLEN, S. Removal of Ammoniacal-nitrogen from an Artificial Landfil Leachate in Downflow Reed Beds. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 12, p. 1971-1976, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em:<
www.mma.conama.gov.br/conama> Acesso em 12 Fevereiro, 2016.

COSTA FILHO, B.M.; DA SILVA, V.M.; SILVA, J.O.; MACHADO, A.E.H.; TROVÓ, A.G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 174, p. 71-78, 2016.

CHRISTENSEN, T.; KJELDSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, T. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachates plumes. **Applied Geochemistry**. v. 16, p. 659-718, 2001.

D'ALMEIDA, M.L.O.; VILHENA, A. Lixo municipal: manual de gerenciamento integrado. CEMPRE, São Paulo, 2000.

DA SILVA, S. S; CHIAVONE-FILHO, O; DE BARROS NETO, E. L; FOLETTI, E. L; MOTA, A. L.N. Effect of inorganic Salt Mixtures on Phenol Mineralization by Photo-Fenton-Analysis via na Experimental Design. **Water, Air and Soil Pollution** v.225, n. 1, p. 1-10, 2014.

DAUD, Z.; AZIZ, A.; LATIF, A.; MAO, L. Coagulation-Flocculation in leachate treatment by using ferric chloride and alum as coagulant. **International Journal Research**. v. 2, p. 1929-1934, 2012.

DE LAAT, J.; GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. **Environmental Science Technology**, v. 33, n. 16, p. 2726-2732, 1999.

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. 3, 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 Fe(II)/ H_2O_2 and Fe(III)/ H_2O_2 . **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715-723, 2004.

DENG, Y., MUNIZ, E. R., MA, X. Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate. **Waste Management & Research**. v. 30, n. 1, p. 12-19, 2012.

DI BERNARDO, L. DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água.** 2ed. v.1 Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2005.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO A.; CENTURIONE, P.L.F. **Ensaios de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água.** São Carlos: RiMa, 2002.

DOUMIC, L.I; SOARES, P. A; AYUDE, M. A; CASSANELLO, M; BOAVENTURA, R. A. R; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal.** v. 277, p. 86-96, 2015.

ERSES, A. S; ONAY, T. T. In Situ Metal Attenuation in Landfills Under Methanogenic Conditions. **Journal of Materials.** v. B99, p. 159-175, 2003.

ESKELINEN, K.; SARKKA, H.; KURNIAWAN, T. A.; SILLANPAA, M. E. T. Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. **Desalination.** v. 255, n. 1, p. 179-187, 2010.

FERREIRA, A. P. Environmental Investigation of Psychiatric Pharmaceuticals: Guandu River, Rio de Janeiro State, Southeast Brazil. **Journal of Chemical Health Risks,** v. 4, n. 3, p. 25-32, 2014.

FERREIRA, J. A; ANJOS, L. A. Aspectos de saúde coletiva e ocupacional associados a gestão dos resíduos sólidos municipais. Occupational health issues related to municipal solid waste management. **Cad. Saúde Pública,** v. 17, n. 3, p. 689 – 696, 2001.

FERREIRA, P. C; PIAL, K. A; TAKAYANAGUI, A. M. M; SEGURA-MUNOZ, S. I. Alumínio como fator de risco para a doença de Alzheimer. **Revista Latino-am Enfermagem.** V. 16, n. 1, 2008.

FREITAS, M. B; BRILHANTE, O. M; ALMEIDA, L. M. Cadernos de Saúde pública. v. 17, n. 3, p. 651-660, 2001).

FILHO, A. G. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A.O.; FILHO, O. C. Application of the photo-Fenton process to the

treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 1, p. 42–49, 2006.

GASPARINI, M. C. **Águas de processo da REPLAN: qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados**. 2011. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2011.

GRASSI, M.T. As águas do planeta terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 1, p. 31-40, 2001.

GRIMM, A. M. Meteorologia Básica. Disponível em:
[<http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/index.html>](http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/index.html). Acessado em: 15 Dezembro, 2015.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3473-3481, 2009.

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, 2015. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?codmun=317020>>. Acessado em: 10 Outubro, 2015.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos, 2004. Disponível em: <<https://docs.google.com/viewer?a=v&pid=sites&srcid=ZGVmYXVsdGRvbWFpbnxxdWltaWNhdmVyZGV1Y3B8Z3g6M2MyNzA5M2I4OGQyNjQwNQ>>. Acessado em: 30 Janeiro, 2016.

KANG, K. H.; SHIN, H. S.; PARK,H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4023-4032, 2002.

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.

KUMAR, S. M. Degradation and mineralization of organic contaminants by Fenton and photo-Fenton process. Review of mechanisms and effects of organic and inorganic additives. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 15, p. 96-112, 2011.

KURNIAWAN, T. A; LO, W. H. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using na integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. **Water Research**. v.43, n. 16, p. 4079-4091, 2009.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, p.80-100, 2006.

KJELDSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 297 - 336, 2003.

KLAMERTH, N., MALATO, S., MALDONADO, M.I., AGÜERA, A., ALBA, A.F. Modified photo-Fenton for degradation of emerging contaminants in municipal wastewater effluents. **Catalysis Today**. v.161, n. 1, p. 241-246, 2011.

LEITE, Tânia M.C. **Entraves espaciais: Brownfields caracterizados por aterros de resíduos sólidos desativados no município de São Paulo/SP.** 2005. Tese Doutorado em Geografia - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2005.

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v. 51, n 9, p. 901-912, 2003.

LIBÂNIO, P.A.C. **Avaliação da Eficiência e Aplicabilidade de um Sistema Integrado de Resíduos Sólidos Urbanos e de Chorume.** 2002. Dissertação de Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia UFMG, Belo Horizonte2002.

LIMA, M. Q. Tratamento e biorremediação. São Paulo: Hemus Editora Ltda. p. 265, 2004.

MARCO, A; ESPULGAS, S; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Water Science and Technology**. v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução a Química Ambiental.** 2 ed. CRQ- Minas Gerais, 2006. 1028p.

MAGARIO, I.; EINSCHLAG, F. S. G.; RUEDA, E. H.; ZYGADLO, J.; FERREIRA, M. L. Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using diferente Fe-based catalytic systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 352, p. 1-20, 2012.

MÁXIMO, V. A.; CASTILHOS JR, A. B. Estudo do tratamento por coagulação-flocação de lixiviados gerados em aterro sanitário da região metropolitana de Florianópolis. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL.** 2007, Belo Horizonte. UFMG, 2007.

MEIRA, J. C. R. **Chorume do aterro sanitário de Goiânia: Tratamento por flocação/coagulação/degradação fotoquímica e custos operacionais.** 2003.

Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina UFSC, Florianópolis, 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MONTEIRO, V.E.D.; MELO, A.C.; JUCÁ, J.F.T. Biological Degradation Analysis in Muribeca Solid Landfill Associated With Local Climate – Recife, Brasil. In: FOURTH INTERNATIONAL CONGRESS ON ENVIRONMENTAL GEOTECHINICS., 2002, Rio de Janeiro, UFRJ, 2002.

MORAIVA, W. G; LANGE, L. C; AMARAL, M. C. S. Avaliação da microfiltração para remoção do lodo gerado no processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. **Engenharia Sanitária Ambiental**. v. 16, n. 4, p. 379-386, 2007.

MORUZZI, R. B.; REALI, M. A. P.. Oxidação e remoção de ferro e manganês em águas para fins de abastecimento público ou industrial—uma abordagem geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, v. 4, n. 1, p. 29-43, 2012.

NETA, P.; HUIE, R. E.; ROSS, A. B. Rate constants for reactions of inorganic in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**. v.17, n. 3, p. 1027-1284, 1988.

NOGUEIRA R. F. P., TROVÓ A. G.; VILLA R. D. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA R. F. P., TROVÓ A. G.; VILLA R. D. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

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

OLIVEIRA, F. J. S.; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária Ambiental**. Pernambuco, v.9, p.211-217, 2004.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination – A Review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PACHECO, J. R. **Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário.** Curitiba. UFP. 2004.
Dissertação (Mestrado em Química Analítica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PENA, R. F. A. "Distribuição da água no mundo". Disponível em <<http://brasilescola.uol.com.br/geografia/distribuicao-agua-no-mundo.htm>>. Acesso em 09 janeiro, 2016.

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

POBLETE, R.; OTAL, E.; VILCHES, L. F.; VALE, J., PEREIRA, C. F. Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 102, n. 1, p. 172-179, 2011.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 21, p. 53-69, 2015.

POYATOS J. M., MUÑIO M. M., ALMECIJA M. C., TORRES J. C., HONTORIA E.; OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water Air Soil Pollut**, v. 205, n. 1, p. 187 – 204, 2010.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an eficiente alternatve to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, n. 1, p. 834-842, 2008.

RATANATAMSKUL, C.; CHINTITANUN,S., MASOMBOON, N.; LU, M. C. Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process. **Journal of molecular Catalysis**. v. 331, n. 1, p. 101-105, 2010.

RENOU, S.; GIVAUDAN J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUIYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p 468-493, 2008.

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

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da Ozonização e do Reativo de Fenton como Pré-Tratamento de Chorume com os Objetivos da Redução da Toxicidade e do Impacto no Processo Biológico.** 2004. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro. POLI/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Landfil leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**. v. 85, n. 1, p. 46-56, 2011.

ROCHA, J. C; ROSA, A. H; CARDOSO, A. A. **Introdução a Química Ambiental.** 2ºed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROCHA, E. M. R; VILAR, V. J. P; FONSECA, A; SARAIVA, I; BOAVENTURA, R. A. R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Solar Energy*. v. 1, p. 46-56, 2011.

ROCHA, J. C; ROSA, A. H; CARDOSO, A. A. **Introdução A Química Ambiental.** 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256p.

SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo.* Ed. Genesis, Porto alegre, 491p., 1999.

SECRETARIA MUNICIPAL DE PLANEJAMENTO URBANO. Banco de dados Integrados, Uberlândia, 2012. Disponível em: <http://www.uberlandia.mg.gov.br/uploads/cms_b_arquivos/7943.pdf>. Acessado em: 17 Novembro, 2015.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **SolarEnergy**, v. 56, n 5, p. 439-443, 1996 b.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, n 1, p. 18-26, 1996 a.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. Superintendência Regional de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Parecer Único SUPRAM-TM AP. Uberlândia, 2009. Disponível em: <file:///C:/Users/Valdislaine/Downloads/ITEM_13.2_Prefeitura_Municipal_de_Uberl%C3%A3ndia_-_PU.pdf>. Acessado em: 17 Novembro, 2015.

SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru. In: **CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, UFRGS, Porto Alegre, 2000.

SILVA, C. R; MANIERO, M. G; PERES, M. S; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; QUEDA, A. C. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**. v. 288, p. 850-866, 2013.

SILVA, T. F. C. V; FERREIRA, R; SOARES, P. A; MANENTI, D. R; FONSECA, A; SARAIVA, I; BOAVENTURA, R. A. R; VILAR, V. J. P. Insights into photo-Fenton

reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management.** v. 164, p. 32-40, 2015.

SILVA, A.C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade. 2002. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil- COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro,2002 (a).

SILVA, A. C.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M.; CAMPOS, J. C.; RIBEIRO, G. F. Aplicação de bioensaios para avaliação da toxicidade do chorume do aterro sanitário de Gramacho (RJ). In: **VI SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL.** ,2002, Rio de Janeiro, UFRJ, 2002 (b).

SILVA, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. 2002. Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002 (c).

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

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management.** v. 164, p. 32-40, 2015.

SISINO, C.L.S.; MOREIRA, J.C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu. **Caderno de Saúde Pública.** v. 12, n. 4, p. 515-523, 1996.

SOUZA, A. L. Efeito do íon metálico férrico na catálise do processo de ozonização do chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista. 2011. Dissertação de Mestrado em Ciências - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena- São Paulo, 2011.

SOUZA, J. A. A. Uso de água residuária de origem doméstica na fertirrigação do cafeiro: efeitos no solo e na planta. 2005. Tese Doutorado em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, 2005.

SOUTO, G.D.B. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arrastem com ar (“stripping”). 2009. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

SUN, Y.F.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticides wastes. Evaluation of Fe(III) chelates fr catalytic hydrogen peroxidation of 2,4 D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 322-327, 1992.

SCHRIKS, M.; HERINGA, M. B.; KOOI, V. D.; VOOGT, P.D.; WEZEL, V. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. **Water Research**, v. 44, n. 2 p. 461-476, 2010.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Chemical model structure for soil organic matter and soils. **Soil Science**, Baltimore, v.162, n.2, p.115-130, 1997.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-443, 1996.

STANBURY, D. M. Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution. **Advances in inorganic chemistry**. v. 33, p. 69-138, 1989.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**, 2º ed.; Wiley: New York, USA, 1994.

TELES, C. R.; MUNARO, C. J.; CASSINI, S. T. A. Modelagem da decomposição aeróbica de lodo de esgoto em solos com diferentes texturas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.2, p.197 – 203, 2009.

TEIXEIRA, C.P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Caderno temático, vol. 3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

TITUS, M.P.; MOLINA, V. G.; BANOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

TCHOBANOGLOUS, G.; KREITH, F. **Handbook of solid waste management**. 2 nd. ed. USA: McGraw-Hill, 2002.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 53, p. 1211-1220, 2003.

TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1577–1582, 2006.

TROVÓ A. G.; SILVA M. R. A.; NOGUEIRA R. F. P. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

TROVÓ, A. G.; GOMES JUNIOR, O.; MACHADO, A. E. H. Treatment of effluent from a factory of paints using solar photo-Fenton process. **International Journal of Photoenergy**. v. 2013, p., 2013.

UYGNER-DEMIREI, C. S; BEKBOLET, M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. **Chemosphere**. v.84, n. 8, p. 1009-1031, 2011.

VALT, R.B.G. **Ciclo de vida de embalagens para bebidas no Brasil**. Ed. Thesaurus, Brasília/DF, 2007.

VILAR, V.J.P.; CAPELO, S.M.S.; SILVA, T.F.C.V; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**. v. 161, n. 1, p. 228-234, 2011(a).

VILAR, V.J.P.; SILVA, T.F.C.V.; SANTOS, M.A.N.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy**, v. 86, n. 11, p. 3301-3315, 2012.

VILAR, V. J. P.; Rocha, E. M. R.; Mota, F. S.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, v. 45, n. 8, p. 2647-2658, 2011(b).

VILLA, R. D.; SILVA, M. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré -tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2007.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: DESA-UFMG - 3º edição. 2005.

WANG, X.; CHEN, S.; GU, X.; WANG, K. Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process. **Waste management**. v. 29, n. 4, p. 1354-1358, 2009.

ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; PÉREZ, J. A.S.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, p. 448–454, 2009.

YALILI KILIC, M; YONAR, T; KESTIOGLU, K. Pilot-scale treatment of olive oil mill wastewater by physicochemical and advanced oxidation processes. **Environmental Technology**. v. 34, n. 12, p. 1521-1531, 2013.

ZAYAS, P. T; GEISSLER, G; HERNANDEZ, F. Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation process. **Journal of Environmental Sciences**. v. 19, p. 300-305, 2007.

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

ZOUBOULIS, A.I.; CHAI, X.L.; KATSOYIANNIS, I.A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. **Journal of Environmental Management**. v.70, n. 1, p.35-41, 2004.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. **Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo.** Energia na Agricultura (UNESP. Botucatú), v. 20, p. 69-82, 2005.

CAPÍTULO 2 - Degradção de ciprofloxacino por fotólise e processos de oxidação avançada: avaliação da ecotoxicidade e dos produtos de transformação.

1. INTRODUÇÃO

Produtos farmacêuticos em particular os antibióticos, são amplamente utilizados na medicina humana e veterinária. No entanto, uma fração significativa destes agentes terapêuticos é excretada sem alterações por meio de fezes e urina, ou em menor intensidade através de metabólitos (VASCONCELOS, et al., 2009a; BILA; DEZOTTI, 2003). Estudos demonstram que a principal fonte de contaminação de ambientes aquáticos são as estações de tratamento de esgoto (ETE), pois a remoção de tais substâncias é ineficiente através dos tratamentos convencionais.

Considerando que a cidade de Uberlândia possui uma economia baseada na atividade agrícola e pecuária, mais de 2 milhões de litros de leite por dia são processados por laticínios da cidade, sendo a maior exportadora de leite em pó do Brasil (PREFEITURA DE UBERLÂNDIA, 2011). Contudo, para prevenção de doenças infecciosas como mastites, assim como para promover o crescimento e manter a boa saúde animal, atividade pecuária utiliza uma grande quantidade de antibióticos, sendo um deles o antibiótico ciprofloxacino (CIP).

Como consequência de seu amplo uso, este composto pode estar presente em águas superficiais, subterrâneas e estações de tratamento de esgoto (LUO et al., 2011; ZHOU et al., 2011; TONG; ZHUO; GUO, 2011; XU et al., 2011) e ser ingerido indiretamente pela população quando esta água retornar ao consumo humano.

O CIP tem sido determinado em ambientes aquáticos em concentrações médias de 20 e 200 ng L⁻¹ nos Estados Unidos da América e no Brasil, respectivamente (LOCATELLI et al., 2011; MELO et al., 2009). Além disso, foi determinado em águas superficiais da França, Grécia, Itália, Suécia e Suíça em concentrações médias entre 97 e 370 ng L⁻¹ (MELO et al., 2009), assim como em efluentes hospitalares do Brasil e Alemanha (entre 32 e 999 mg L⁻¹) e 124 mg L⁻¹, respectivamente (VASCONCELOS et al., 2009a; HARTMANN et al., 1999). Considerando sua baixa remoção em ETE pelos métodos convencionais, é importante avaliar e propor a sua remoção por métodos alternativos.

Embora haja alguns estudos sobre a degradação de CIP por fotólise (KEEN; LINDEN, 2013) e processos de oxidação avançada tais como a ozonização (DE WITTE et al., 2008; 2010), H₂O₂/UV (KEEN; LINDEN, 2013), fotocatálise heterogênea (PAUL et al., 2007; AN et al., 2010; GAD-ALLAH et al., 2011), Fenton (GIRI; GOLDER, 2014; 2015) e foto-Fenton (BOBU et al., 2008; VASCONCELOS et al., 2009b; SUN et al., 2009; PERINI et al., 2013; LIMA et al., 2014; GIRI; GOLDER 2015), nenhum comparativo foi feito entre diferentes POA e fotólise, avaliando-se a toxicidade dos produtos de transformação (PT) e atividade antimicrobiana.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Avaliar a degradação de CIP por diferentes processos (UV, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, Fe²⁺/UV, Fe³⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV e TiO₂/UV).

2.2. Específicos

- ✓ Avaliar e comparar a degradação de CIP por diferentes processos (UV, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, Fe²⁺/UV, Fe³⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV e TiO₂/UV) utilizando diferentes fontes de radiação, lâmpada germicida (radiação UVC) e lâmpada de luz negra (radiação UVA);
- ✓ Avaliar a evolução da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* e da atividade antimicrobiana para as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*;
- ✓ Identificar os principais produtos de transformação de CIP.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Fármacos

Os fármacos são substâncias químicas que possuem propriedades farmacológicas com finalidades na medicina humana e veterinária. Essas substâncias incluem compostos orgânicos e inorgânicos que apresentam uma solubilidade moderada em água, sendo eles lipofílicos e biologicamente ativos. Os fármacos em geral são inalados, ingeridos via oral e/ou injetados (LIPINSKI et al., 1997; KUMMERER, 2009).

Após o seu uso, as moléculas são absorvidas, distribuídas e parcialmente metabolizadas em órgãos como o fígado e rins, e, finalmente excretadas pelo organismo. Desta forma, o organismo é o responsável por eliminar o excesso de fármacos, assim como outros compostos tóxicos através de biotransformações enzimáticas que os convertem em compostos mais polares e hidrofílicos (IKEHATA et al., 2006; BRUNTON et al., 2012).

Levando em consideração que os fármacos são parcialmente metabolizados, e, excretados na urina e fezes, seu destino final são as ETE (HEBERER, 2002; BILA; DEZOTTI, 2007; MELO et al., 2009; REGITANO; LEAL, 2010; TONG; ZHUO; GUO, 2011). Neste contexto, as principais rotas de entrada de resíduos farmacêuticos no ambiente ocorrem pelo lançamento de esgoto doméstico, tratado ou não, em cursos de água, resíduos de fármacos por indústrias farmacêuticas, eliminação de medicamentos vencidos ou não consumidos, fármacos de uso veterinário, assim como o uso de fezes de animais bovinos como adubo para o solo (; HEBERER, 2002; BILA; DEZOTTI, 2003; KHAN; NICELL, 2010; AL AUKIDY et. al., 2012; DUAN et. al., 2013).

3.1.2. Antibióticos

Os antibióticos são compostos naturais ou sintéticos capazes de inibirem o crescimento, ou causar a morte de bactérias e fungos (WALSH, 2003). Eles são utilizados como promotores de crescimento ou para propósitos terapêuticos, sendo comumente detectados em afluentes e efluentes (KUMMERER; ALAHMAD; MERSCHSUNDERMANN, 2000).

Em geral, antibióticos são compostos recalcitrantes, persistindo em solos e águas, além de serem facilmente transportados a longas distâncias pelos processos de lixiviação (BILA; DEZOTTI, 2003; STUMPF et al., 1999). A presença de antibióticos no ambiente é de grande preocupação, uma vez que podem ocasionar alterações na constituição genética dos microrganismos, ocasionando efeitos diretos e indiretos, permitindo o aparecimento de bactérias multi-resistentes, contaminação e bioacumulação nos recursos hídricos, processos fisiológicos anormais na reprodução de animais aquáticos e toxicidade em humanos (DAVISON, 1999; KÓLAR; URBANEK; LÁTAL, 2001; SCHWARTZ et al., 2003; MISPAGEL; GRAY, 2005; BILA; DEZOTTI, 2007; MELO et. al., 2009).

3.1.3. Fluoroquinolonas

As quinolonas são divididas em quatro gerações (Tabela 8). A evolução das gerações exibe uma maior ação antimicrobiana, ou seja, uma maior capacidade bactericida, e, maiores propriedades farmacológicas (PATRICK, 1995).

Tabela 7. Geração das quinolonas.

Quinolonas	Compostos	Ação contra
1º geração	Ácido nalidixíco	Enterobactérias
2º geração	Ácido pipemídico/Cinoxacina	Pseudomonas
3º geração	Ciprofloxacino/Norfloxacino	Gram-negativas/Gram-positivas
4º geração	Moxifloxacino/Gatifloxacino	Gram-negativas/Gram-positivas

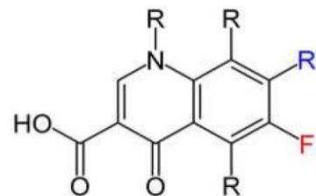
As fluoroquinolonas são caracterizadas pela presença de um átomo de flúor na posição 6 do núcleo das quinolonas (Figura 15), tendo aplicações clínicas para infecções respiratórias, gastrointestinais e até mesmo algumas infecções de pele (NEMUTLU et al., 2007).

A presença deste átomo de flúor contribuiu para o aumento do espectro de atuação contra as bactérias gram-positivas e gram-negativas, proporcionando um aumento da

atividade antimicrobiana em até 1.000 vezes quando comparado as quinolonas da primeira geração, o que contribuiu para o seu amplo uso na medicina humana e veterinária (KASSAB et al., 2005).

Uma vez ingerida, as fluoroquinolonas não são totalmente metabolizadas pelo organismo, e desta forma, são parcialmente excretadas na sua forma farmacêutica ativa, ou como metabolitos através de fezes e urina (SEIFRTOVÁ et al., 2008; SILVA, HOLLENBACH, 2010; VAN DOORSLAER et al., 2011).

Figura 15. Estrutura geral dos antibióticos da classe das fluoroquinolonas.

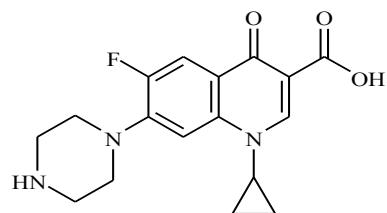


Fonte: CORRADO, 1987.

3.1.4. Ciprofloxacino (CIP)

O ciprofloxacino – CIP (Figura 16) é um antibiótico sintético que foi descoberto em meados de 1987. Ele pertence ao grupo das fluoroquinolonas, sendo atualmente um dos antibióticos mais prescritos, por apresentar uma rápida absorção, sendo indicado a vários tipos de doenças como: trato urinário, respiratório, digestório etc. (PERINI et al., 2013; DE WITTE et al., 2009). Ele atua na inibição do DNA das enzimas girasse, topoisomerase II e topoisomerase IV, ocasionando a morte de bactérias (PAUL; DODD; STRATHMANN, 2010; VAN DOORSLAER et al., 2011).

Figura 16. Fórmula estrutural do antibiótico CIP ($C_{17}H_{18}N_3FO_3 = 331,3 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: Autor.

Na Tabela 9, estão apresentadas as concentrações médias de CIP detectadas em ambientes aquáticos presentes em alguns países.

Tabela 8. Concentrações médias de CIP encontradas em ambientes aquáticos em alguns países.

[CIP] _{média} (ng L ⁻¹)	Matriz (País)	Referência
97-370	Águas superficiais (França, Grécia, Itália, Suécia e Suíça)	1
20	Águas superficiais (EUA)	2
200	Águas superficiais (Brasil)	3
60	Efluente de ETE (França)	4
20	Água natural (EUA)	5
199	Águas superficiais (Brasil)	6
260	Esgoto bruto (Itália)	7

Fontes: (1) MELO et al., 2009; (2,3) LOATELLI et al., 2011; MELO et al., 2009; (4) ANDREOZZI; MAROTTA; PAXÉUS, 2003; (5) KOLPIN et al., 2002; (6) LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011; (7) CASTIGLIONI et al., 2006.

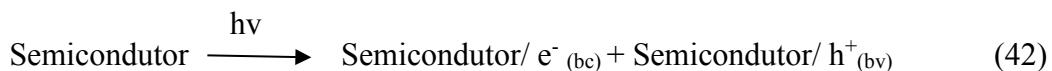
3.2. Fotocatálise heterogênea

Os primeiros trabalhos utilizando fotocatálise heterogêna iniciaram na década de 70 por Fujishima e Honda. A partir disso, vários estudos tem sido feito mostrando sua

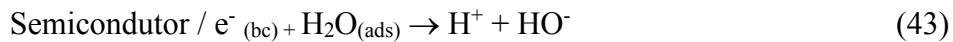
potencialidade como método de degradação de poluentes (MALATO et al., 2002; PELAEZ et al., 2012; MACHADO et al., 2013; CHEN et al., 2015).

A fotocatálise heterogênea é um processo baseado na ativação eletrônica de um semicondutor por luz solar ou artificial (KUNZ et al., 2002; AUGUGLIARO et al., 2012). Os catalisadores utilizados são caracterizados por uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), sendo que a diferença de energia entre o limite superior da banda de valência e o inferior da banda de condução é conhecido por energia de “*band gap*”.

A absorção de fotões com energia superior ou igual a energia de “*band gap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, também conhecido como elétron-lacuna (; HERRMANN, 2010; MACHADO et al., 2013; LIU et al., 2014).



Os elétrons que são transferidos para a banda de condução são responsáveis por reações de redução, que podem produzir hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes.



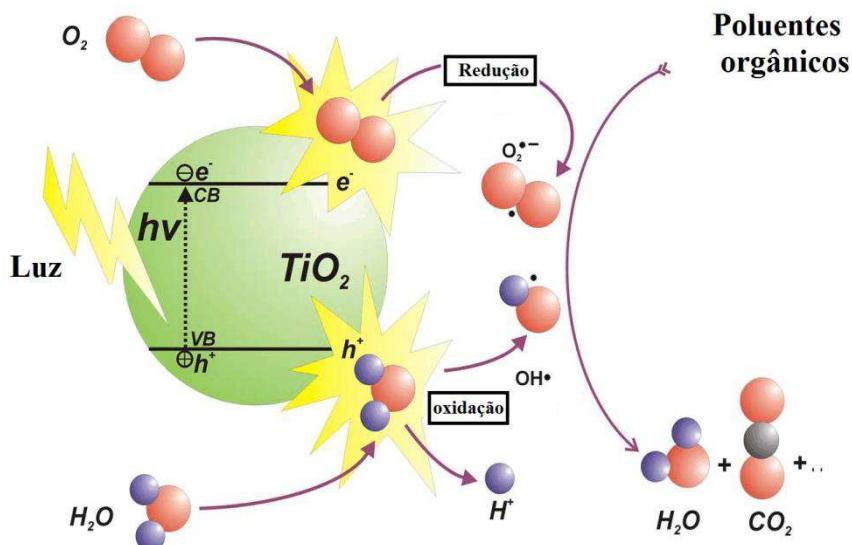
As lacunas formadas podem reagir diretamente com o poluente adsorvido ao semicondutor, no entanto normalmente as reações ocorrem em meio aquoso, favorecendo a oxidação das moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (KHATAEE; KASIRI, 2010; KHATAEE; ZAREI; ORDIKHANI-SEYEDLAR, 2011). A lacuna formada apresenta elevados potenciais positivos na faixa de +2,0 a +3,5 V, sendo estes suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila (HO^\bullet) (Equações 45-46) (; KHATAEE; ZAREI; ORDIKHANI-SEYEDLAR, 2011; PELAEZ et al., 2012).



As espécies fotogeradoras podem participar de reações redox com diversas espécies químicas, uma vez que a lacuna na banda de valência é fortemente oxidante e o elétron na banda de condução é moderadamente redutor. As reações que ocorrem nas equações 42 e 43 podem promover a completa mineralização dos poluentes, levando a formação de dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos (PELAEZ et al., 2012).

Os elétrons transferidos para a banda de condução são responsáveis pelas reações de redução, tais como a formação de hidrogênio, radicais hidroxila HO[•] e hidroperoxila HOO[•] (Figura 17) (PALMISANO et. al., 2007; CHONG et. al., 2010; KUMAR; DEVI, 2011).

Figura 17. Representação da fotoativação de um semicondutor para a produção de radicais oxidantes.

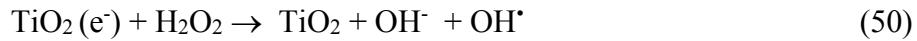


Fonte. Autor, adaptado de (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, gerando radicais superóxido que podem promover a oxidação de compostos orgânicos a partir da fotoativação da partícula do semicondutor.

Estudos mais recentes demonstram que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas do oxigênio (O₂^{•-}, HO₂[•], etc) formadas pela captura de elétrons

fotogeradores (Equações 47 a 50) (BAHNEMANN et al., 2007; AUGUGLIARO, et al., 2012).



A produção de espécies reativas é influenciada por diversos fatores como: pH do meio reacional, acidez superficial do semicondutor, absorção ótica do semicondutor, morfologia, porosidade e área superficial (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004; KUMAR; DEVI, 2011; MACHADO et. al., 2012).

Um grande número de semicondutores pode ser empregado na fotocatálise heterogênea como (CdS , TiO_2 , WO_3 , ZnO , Fe_2O_3 etc.), sendo o dióxido de titânio o catalisador mais utilizado. O TiO_2 destaca-se em função de sua abundância, baixa toxicidade, boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, atividade fotocatalítica e fotoestabilidade (MICHAEL et al., 2010; CHONG et al., 2010). Além disso, é possível obter partículas de dióxido de titânio em diferentes tamanhos e morfologias (ILIEV et al., 2010; FU et al., 2014).

O dióxido de titânio possui propriedades elétricas e ótica com “*band gap*” na região do ultravioleta (387 nm) que permite sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm) e UVA (320-380 nm) (ZHANG et al., 2012). O TiO_2 pode ser encontrado em três diferentes fases cristalinas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica). Entre esses polimorfos, o termodinamicamente mais estável é a anatase devido a sua maior energia de “*band gap*” e também a sua microestrutura cristalina que promove uma melhor separação capaz de inibir a recombinação dos elétrons fotoexcitados (LIVRAGHI et al., 2009; LIU et al., 2010; HANAOR; SORRELL, 2011; DEVI, 2013). Diante disso, o dióxido de titânio na forma nanoestruturada tem atraído o interesse de diversas áreas de pesquisa (BENGTSSON; CASTELLOTE, 2014; LANG et al., 2014; LIU; ZHAO, 2014; LU; YAO, 2014),

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

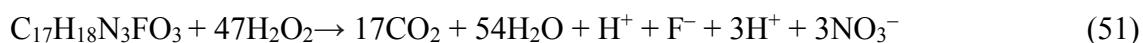
- ✓ Acetonitrila – C₂H₃N (Fluke)
- ✓ Ácido fórmico – CH₂O₂ (Sigma Aldrich)
- ✓ Ácido fosfórico – H₃PO₄ (Synth)
- ✓ Ácido sulfúrico – H₂SO₄ (Synth)
- ✓ Catalase bovina - (Sigma – Aldrich)
- ✓ Dióxido de titânio P25 (Aeroxide)
- ✓ Metanol grau HPLC - CH₃OH (Vetec)
- ✓ Nitrato férrico Fe (NO₃)₃·9H₂O (Synth)
- ✓ Padrão de CIP, 98% – (Sigma Aldrich)
- ✓ Peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) - H₂O₂ (Synth)
- ✓ Sulfato ferroso heptahidratado- FeSO₄·7H₂O (Vetec);
- ✓ Sulfito de sódio – Na₂SO₃ (Synth)

4.2. Experimentos de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em escala de laboratório utilizando duas fontes de radiação, duas lâmpadas de luz negra ou duas lâmpadas germicidas, com a mesma potência 8W. As lâmpadas foram posicionadas em paralelo, separadas entre si por uma distância de 3,5 cm e a 1 cm acima do topo da superfície do frasco âmbar (4,3 cm de profundidade, 15,5 cm de diâmetro e 188,7 cm² de área superficial). O recipiente foi preenchido com a solução até uma altura de 3,8 cm.

As concentrações de ferro, TiO₂ e H₂O₂ utilizados foram respectivamente 0,5; 80 e 32 mg L⁻¹.

A concentração de H₂O₂ foi utilizada em todos os experimentos duas vezes maior que o valor estequiométrico, para garantir um excesso deste reagente no meio (Eq. 51).



A concentração de TiO₂ utilizada foi determinada a partir de estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa que avaliou a degradação do inseticida fipronil por fotocatálise heterogênea, sendo observado uma melhor degradação na presença de 80 mg L⁻¹ de TiO₂.

A escolha da concentração de ferro foi baseada na literatura através da razão Fe²⁺/H₂O₂ de 0,014 (LIMA et al., 2014).

Alíquotas de 10 mL foram retiradas a 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos. Os experimentos que utilizam ferro foram feitos em pH 2,5-2,8, uma vez que em pH acima de 3,0 ocorre a formação de hidróxidos insolúveis reduzindo a interação dos íons ferro com o peróxido de hidrogênio, enquanto que em baixos valores de pH, existem altas concentrações de H⁺ que atuam como sequestradores de radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA et al., 2007).

Os experimentos utilizando UV, H₂O₂/UV e TiO₂ foram feitos em pH 7, devido a obtenção de melhores resultados, conforme descrito na literatura (CHANG et al., 2016; SUI et al., 2012; VASCONCELOS et al., 2009b).

Antes de todos os experimentos utilizando TiO₂, as suspensões foram mantidas sob agitação magnética no escuro durante uma hora para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção.

Após a amostragem e antes de todas as análises foram adicionados 200 µL de solução de catalase bovina (0,4 g L⁻¹). Este procedimento foi realizado para assegurar a eliminação do H₂O₂ residual, eliminando a interferência causada por traços de H₂O₂ nas análises de toxicidade. Além disso, o pH foi ajustado entre 6 - 8 induzindo a precipitação do ferro presente na amostra, seguido de filtração através de membranas com poro de 0,45 µm.

4.3. Análises

4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detecção por absorção na região do ultravioleta

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido (LC-6AD – Shimadzu, equipado com um detector UV-DAD, SPD-M20A – Shimadzu) e uma coluna Phenomenex C18 de fase reversa, Phenomenex® (250 mm x 4,6 mm, 5 µm).

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação de CIP foram: fase móvel uma mistura de metanol/H₃PO₄ 0,017 mol L⁻¹, na proporção de 30:70 % (v/v), respectivamente a uma vazão de 1 mL min⁻¹ em 278 nm, com um tempo de retenção de 7,3 ± 0,2 min.

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) do equipamento foi de 0,12 mg L⁻¹ e 0,40 mg L⁻¹ respectivamente.

4.3.2. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A quantificação do peróxido de hidrogênio é extremamente importante uma vez que envolve a reação de Fenton no decorrer da degradação de efluentes.

O consumo de H₂O₂ durante os processos de fotodegradação foi monitorado espectrofotometricamente, monitorando-se a absorção em 400 nm do complexo de ácido perititânico de coloração amarela, formado pela reação do H₂O₂ com oxalato de titânio em meio ácido (USP TECNOLOGIES, 2015).

Este método é adequado para a determinação de H₂O₂ em concentrações na faixa de 0,1 a 50 mg L⁻¹ de H₂O₂.

4.3.3. Determinação de ferro total

Esta análise é baseada pela formação de um complexo entre os íons Fe²⁺ com a 1,10-fenantrolina. O monitoramento é feito espectrofotometricamente na região do visível ($\lambda = 510$ nm) (CLESERI et al., 2005), conforme foi descrito no item 4.6.9 do capítulo 1.

4.3.4. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com detecção por tempo de vôo

Os principais produtos de transformação formados durante o processo de fotodegradação foram identificados por LC-QTOF-MS/MS. Estas análises foram feitas em colaboração com a Profa. Carla Sirtori (UFRGS). O sistema cromatográfico (Nexera X2 Shimadzu) é equipado com XR-ODS III e com uma coluna analítica (2,0 mm x 50

mm e 1,6 mm de tamanho das partículas). Esta coluna foi mantida a uma temperatura de 24°C durante todas as análises.

Foi utilizado o modo de eluição isocrática com (A) ácido fórmico 0,1% em água destilada, e (B) ácido fórmico em acetonitrila a 0,1%, com a seguinte programação: 10% de B (3 min), 10-95% de B (3-18 min), 95% de B (18-23 min), 95-10% de B (23-25 min) e com 10% de B (25-30 min).

O sistema UPLC foi acoplado a um espectrofotômetro de massa com analisador quadrupolo por tempo de vôo (Impacto II, Bruker Daltonics). Os íons foram gerados a partir de uma fonte iônica de eletropulverização operado no modo positivo, com a sua massa monitorada na faixa de 50 a 600 Da em uma velocidade de 2Hz.

As condições utilizadas durante as análises foram: temperatura do gás 200°C; fluxo do gás 9 mL min⁻¹, pressão 4 bar; voltagem 4000V. A fórmula molecular assim como as informações dos fragmentos foram geradas a partir do Software Bruker Daltonics (Bremen, Alemanha).

*4.3.5. Ecotoxicidade aguda para *Vibrio fischeri**

A ecotoxicidade aguda foi avaliada medindo a emissão de luminescência das bactérias *V. fischeri* após 30 min de exposição as amostras de CIP (antes e após os experimentos de degradação). O pH das amostras foram ajustados entre 6-8, e a salinidade foi ajustada para 20 g L⁻¹ de NaCl sendo mantidas a 15 °C por um termobloco, de acordo com a NBR 15411-3:2015 (ABNT, 2012).

Para determinar a CE₅₀, foi feita uma curva dose-resposta, variando-se a concentração de CIP de 0,5 a 33,1 mg L⁻¹, medindo como fator resposta a redução de 50% da luminescência das bactérias após 30 min de exposição a estas soluções.

4.3.6. Atividade antimicrobiana (AA)

As análises de AA foram feitas determinando-se a concentração mínima inibitória (CMI) de CIP utilizando *Escherichia coli* (ATCC 25922) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213) como estirpes de referência.

As CMIs foram determinadas através do método de micro diluição, que consiste na diluição seriada em placas de 96 poços estéreis com diluições apropriadas para o

antibiótico CIP (ANDREWS, 2001; NCCLS, 2002). A faixa de concentração testada do antibiótico foi de 3,3 – 0,015 mg L⁻¹. O inóculo bacteriano foi preparado utilizando Tryptic Soy Broth (TSB, Merck) o qual foi ajustado a 2x10⁴-10⁵ UFC mL⁻¹ de acordo com a escala de referência de turbidez McFarland (0,5). Todos os controles e as amostras foram testadas em oito repetições. As placas de microtitulação foram incubadas durante 24 h a 37 °C, sendo medida a densidade óptica das amostras em 595 nm (OD595), utilizando um leitor de microplacas (Fluostar Omega, o BMG Leitor de placas Labtech). Os resultados de AA foram expressos em função da inibição do crescimento bacteriano, do inglês *Growth inhibition* (% GI), calculado segundo a equação 52.

$$\%GI = 1 - \left(\frac{A_s}{A_0} \right) \times 100 \quad (52)$$

Onde: A_s - Absorbância média do poço com a amostra

A_o - Absorbância média do poço de controle (GUDINA et al., 2010).

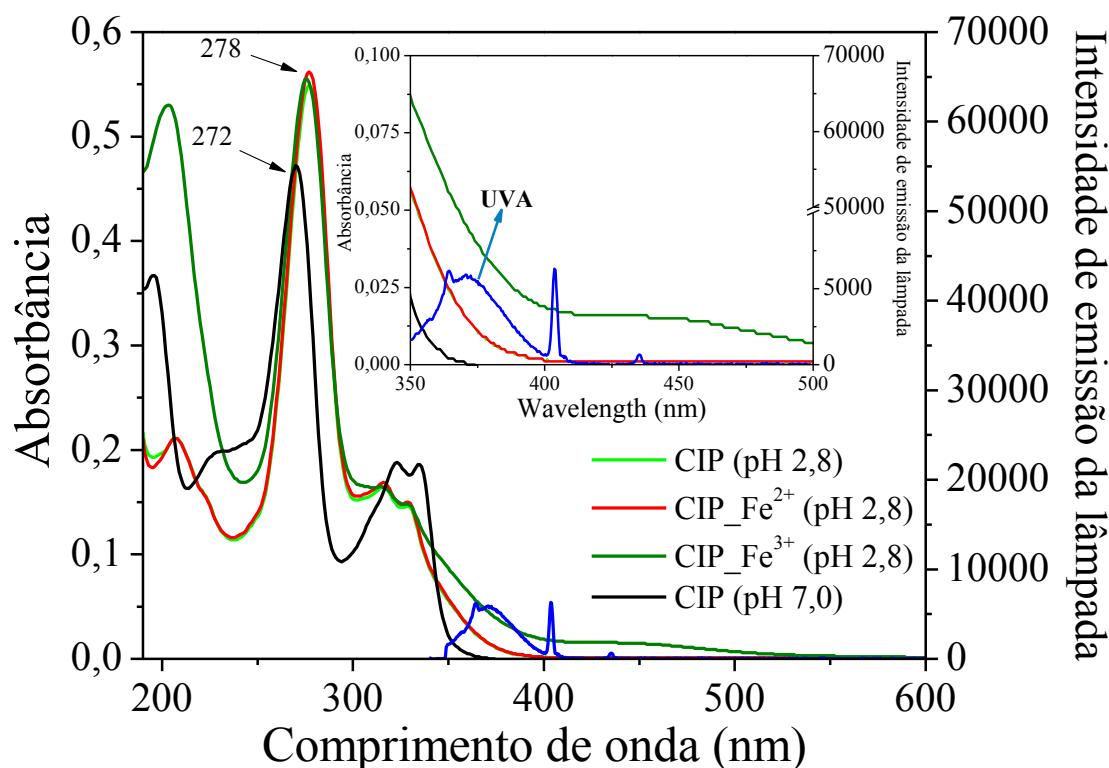
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos mostram que os parâmetros operacionais avaliados (pH e tipo de radiação) influenciam fortemente na fotodegradação de CIP.

Uma maior velocidade de degradação de CIP foi observada utilizando a radiação UVC, quando comparada com a radiação UVA. Esses resultados podem ser explicados quando observado o espectro característico de CIP (Figura 18), dentro da região espectral analisada (190-600 nm). A radiação proporcionada pela lâmpada germicida possui um máximo de emissão em 254 nm capaz de promover a quebra da molécula, enquanto que a radiação UVA possui um máximo em 365 nm onde ocorre uma sobreposição das bandas da lâmpada de luz negra e da molécula de CIP o que permite prever a fotólise da molécula por essa fonte de radiação.

Além disso, na presença de radiação UVC, uma maior quantidade de energia é absorvida pelo composto-alvo em comparação com a radiação UVA, devido a máxima emissão da lâmpada germicida em 254 nm, sendo esta mais energética quando comparado com a lâmpada de luz negra (365 nm) (HAMDY et al., 2016; ROCHA et al., 2015).

Figura 18. Espectro UV-Vis de absorção de CIP na presença e ausência de Fe^{2+} ou Fe^{3+} a pH 2,5 e pH 7. Inserção: aproximação dos espectros de 350-500 nm, com os espectros de emissão da lâmpada de luz negra de 8W. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Aplicando o processo de fotólise direta a um pH inicial de 7,0, a concentração de CIP ficou abaixo do LD ($<0,12 \text{ mg L}^{-1}$) após 20 min de exposição à radiação UVC, enquanto que 60% de degradação de CIP foi atingida após 60 min com radiação UVA. Por outro lado, observa-se que a um pH de 2,5-2,8 ocorre uma diminuição da degradação de CIP sob as duas fontes de radiação, o que demonstra a forte influência do pH (Figura 19 A). Esses resultados estão de acordo com os relatados na literatura, onde observou-se uma degradação mais rápida de CIP na forma não – iônica (pH 7,0), quando comparado com a forma catiônica (pH 5,0) (CHANG et al., 2016; SUI et al., 2012; VASCONCELOS et al., 2009 b).

Além disso, observou-se que em pH 7,0 ocorre um deslocamento hipsocrômico no espectro de 278 para 272 nm (Figura 18), devido a desprotonação dos grupos dos

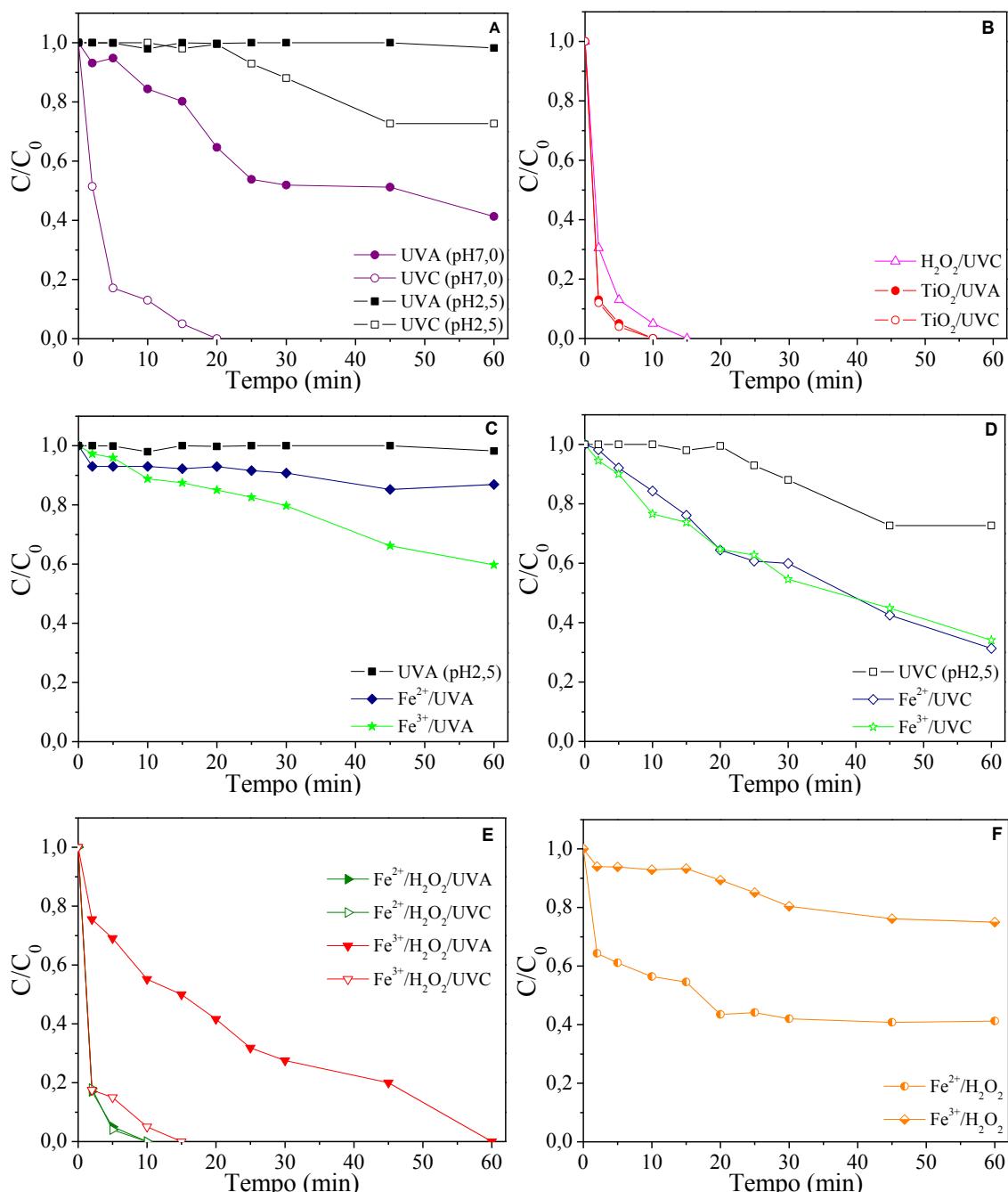
ácidos carboxílicos de CIP. Estas observações são consistentes com relatos da literatura, que citam CIP na forma zwiteriónica (pK_a entre 5,9-8,9), a qual desloca a banda de absorção máxima (SUI et al., 2012; TRIVEDI; VASUDEVAN, 2007).

O uso da fotocatálise heterogênea com TiO_2 a pH 7,0 proporcionou alta degradação de CIP (Figura 19 B). Além disso, pode-se dizer que não houve diferença significativa entre as fontes de radiação utilizadas nesse processo.

Isso ocorre uma vez que ambas as fontes de radiação UVA (365 nm) e UVC (254 nm) possuem um mínimo de energia requerida para ativação do *band-gap* (TiO_2 3,2 eV), uma vez que o comprimento de onda requerido para a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução deve ser igual ou menor que 387 nm (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

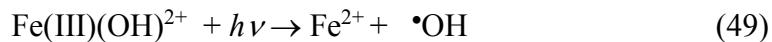
Por estes processos, observa-se que houve a remoção completa de CIP após 10 min de tratamento (Figura 19 B). É importante salientar, que antes da irradiação, a suspensão foi mantida sob agitação magnética no escuro durante 60 min, onde foi observado uma redução de 20% de CIP que está correlacionado ao processo de adsorção. Assim, observou-se um efeito sinérgico entre a radiação e TiO_2 (Figura 19 B).

Figura 19. Degradação de CIP pelos processos avaliados em (A) fotólise direta em pH 2,5 e 7,0; (B) photocatálise heterogênea em pH 7,0; (C) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de radiação UVA; (D) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de radiação UVC; (E) Fenton em pH 2,5-2,8 e (F) foto-Fenton em pH 2,5-2,8. A presença de radiação UVA é representada pelos símbolos fechados, radiação UVC pelos símbolos abertos e na ausência de radiação por símbolos semipreenchidos. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; [ferro] = $0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 80 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Todos os processos envolvendo espécies de ferro, assim como a fotólise direta foram realizados nas mesmas condições de pH 2,5 (Figura 19 A, C, D, E e F). A velocidade de degradação de CIP aumentou quando houve o acoplamento de Fe²⁺ e/ou Fe³⁺ com radiação (UVA e/ou UVC), devido a produção de radicais hidroxilos (Eq. 49) (POURAN et al., 2015; BABU PONNUSAMY; MUTHUKUMAR, 2014).



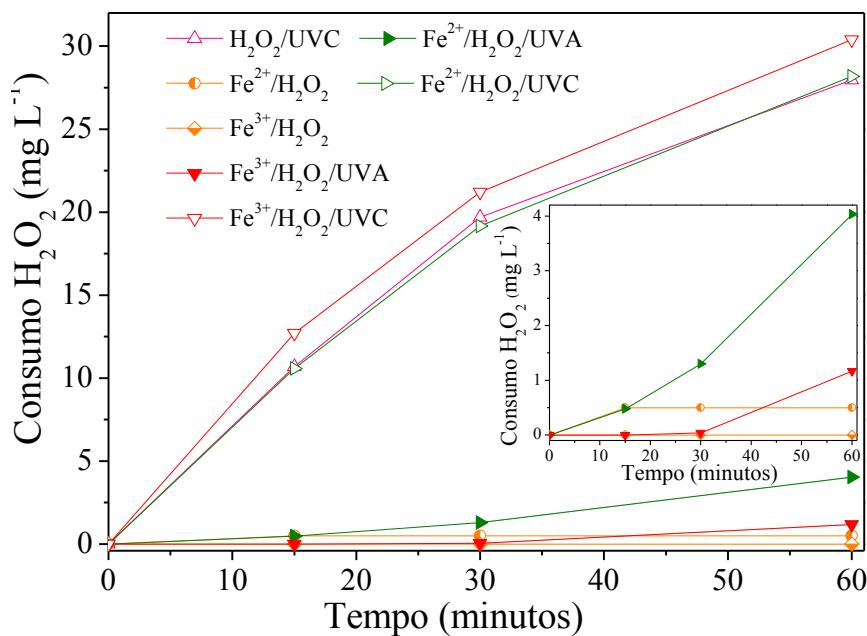
Como pode ser observado na Figura 19 A, não houve degradação de CIP por fotólise em pH 2,5 utilizando radiação UVA. No entanto, foi observado um efeito sinérgico entre o acoplamento da radiação e ferro, uma vez que se obteve 13% e 40% de remoção de CIP utilizando Fe²⁺ e Fe³⁺ respectivamente, após 60 min de radiação (Figura 19 C). A maior eficiência na presença de Fe³⁺ é associada a característica do espectro de CIP em pH 2,5 na presença de íons férricos (Figura 18). O aparecimento de uma banda em 450 nm é devido ao complexo formado CIP-Fe³⁺ (TRIVEDI; VASUDEVAN, 2007), o que contribui para uma maior absorção da radiação UVA emitida pela lâmpada. Por outro lado, na presença de radiação UVC foi obtido 27% de degradação de CIP por fotólise direta (Figura 19 A), enquanto que na presença de Fe³⁺/UVC e Fe²⁺/UVC foram obtidos 69% e 66% respectivamente, após 60 min de radiação (Figura 19 D).

O melhor resultado avaliado foi observado em pH 2,5-2,8 por meio do acoplamento de Fe²⁺/Fe³⁺, radiação UVA/UVC e H₂O₂ (Figura 19 E). Foi observado uma melhora acentuada utilizando o processo foto-Fenton contendo Fe²⁺, H₂O₂ e UVC ou UVA, atingindo 100% de degradação de CIP após 10 min, enquanto que para o processo Fenton apenas 44% de remoção de CIP foi alcançado para este mesmo tempo de reação (Figura 19 F). Utilizando Fe³⁺, H₂O₂ e radiação UVC, a mesma eficiência foi obtida após 15 min de reação (Figura 19 E). Por outro lado, 25% de degradação de CIP foi alcançado após 60 min do processo Fenton (Figura 19 F).

Observa-se que a degradação de CIP pelos processos Fenton e foto-Fenton utilizando Fe²⁺ requer um tempo menor quando comparado a Fe³⁺ (Figura 19 E e F). Isto é explicado pela velocidade da reação entre o Fe²⁺ e H₂O₂ ($k = 76 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), que é 104 vezes maior do que a reação entre o íon Fe³⁺ e H₂O₂ ($k = 0,002 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) (MELO et al., 2009).

O maior consumo de H_2O_2 (Figura 20) para o processo foto-Fenton quando comparado com as reações de Fenton, sugere que mais radicais hidroxila são formados o que justifica a sua melhor eficiência (Figura 19 F). Além disso, o maior consumo de H_2O_2 usando Fe^{2+} em relação a Fe^{3+} (Figura 20) explica os melhores resultados (Figura 19 F). Finalmente, pode-se observar que para os experimentos que utilizam radiações UV (foto-Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), o consumo de H_2O_2 foi muito semelhante, o que demonstra a contribuição do H_2O_2 nos processos de degradação.

Figura 20. Consumo de H_2O_2 pelos processos avaliados na presença de radiação ultravioleta UVA (símbolos fechados), radiação UVC (símbolos abertos) e na ausência de radiação (símbolos semipreenchidos). Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Ferro}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,5-2,8 para os experimentos na presença de ferro e pH = 7,0 para os experimentos na ausência de ferro. Inserção: aproximação dos espectros de 0-4 mg L^{-1} de H_2O_2 consumido.



Fonte: Autor.

A identificação de intermediários gerados durante o processo $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ foi feita pelo sistema LC-QTOF-MS (Figura 19 F). As amostras foram retiradas em intervalos de tempos pré-estabelecidos descritos anteriormente na seção experimental.

As análises de identificação de intermediários foram feitas através da presença-ausência de picos que pode identifica-lós. A Tabela 10 apresenta informações referente aos compostos identificados, incluindo o tempo de retenção, composição elementar dos íons protonados $[M+H]^+$ e seus respectivos fragmentos dos íons obtidos. Também apresenta as massas exatas experimentais com seus respectivos erros dados em ppm, suas informações relativas ao grau de insaturação das moléculas ou do anel e equivalentes da dupla ligação os quais foram fornecidos pelo software do instrumento.

Tabela 9. Medida das massas determinadas por LC-QTOF-MS para CIP e seus produtos intermediários detectados.

Comp.	R _t (min)	Fórmula do íon [M+H] ⁺	Massa experimental	Massa calculada	Erro (ppm)	RDB
CIP	1.8	C ₁₇ H ₁₉ FN ₃ O ₃	332.1412	332.1405	-2.2	9.5
PT1	1.2	C ₁₇ H ₂₁ FN ₃ O ₅	366.1458	366.1460	0.5	8.5
		C ₁₇ H ₁₉ FN ₃ O ₄	348.1356	348.1354	-0.5	9.5
		C ₁₇ H ₁₇ FN ₃ O ₃	330.1252	330.1248	-1.2	10.5
		C ₁₅ H ₁₇ FN ₃ O ₃	306.1248	306.1248	0.0	8.5
		C ₁₅ H ₁₂ FN ₂ O ₂	271.0879	271.0877	-0.7	10.5
PT2	5.7	C ₁₇ H ₁₉ FN ₃ O ₄	348.1360	348.1354	-1.6	9.5
		C ₁₇ H ₁₇ FN ₃ O ₃	330.1259	330.1248	-3.1	10.5
PT3	6.2	C ₁₃ H ₁₂ FN ₂ O ₃	263.0827	263.0826	-0.1	8.5
		C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ O ₃ Na	285.0646	285.0647	-0.4	8.5
		C ₁₃ H ₁₀ FN ₂ O ₃	245.0721	245.0722	-0.6	9.5

Fonte: Autor.

O produto de transformação gerado PT2 ((C₁₇H₁₉FN₃O₄, m/z 348) foi identificado previamente em diferentes trabalhos (HADDAD; KUMMERER, 2014; MAHDI-AHMED; CHIRON, 2014; AN et al., 2010) como um subproduto típico monohidroxilado gerado pelo ataque do radical hidroxila numa posição definida de CIP (Figura

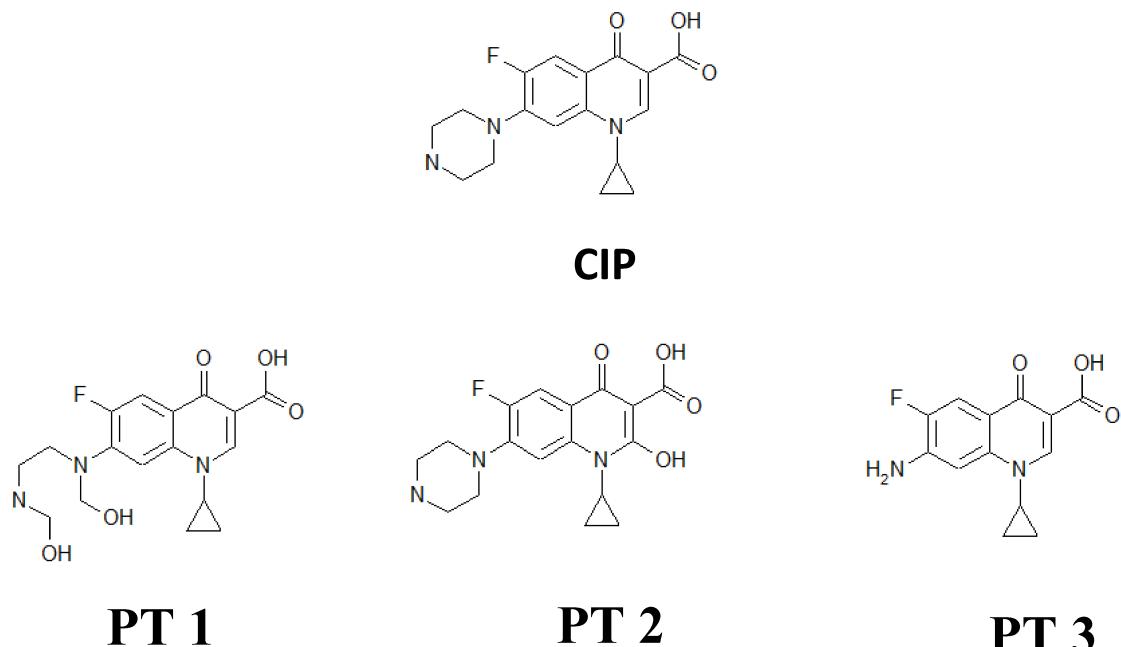
21). Este tipo de reação é muito frequente, devido ao comportamento não seletivo dos radicais HO[•], levando a possíveis hidroxilações.

Na análise do PT3 ($C_{13}H_{12}FN_2O_3$, m/z 263) indica modificações no anel da piperazina presente em CIP. Este intermediário foi gerado pela perda C_4H_7N . Neste caso, foi observado um aduto de sódio (m/z 285, $C_{13}H_{11}FN_2O_3Na$) detectado pelo MS. Este composto foi anteriormente descrito por PAUL et al. (2010), como um intermediário gerado durante o processo de fotólise e fotocatálise heterogênea para CIP.

O PT1 foi identificado como um novo intermediário de pico relacionado com uma m/z 366,1460 e composição elementar $C_{17}H_{21}FN_3O_5$. Neste caso, a perda de água foi atribuída à presença dos grupos OH adicionados ao anel da piperazina. Além disso, observou-se uma diminuição no RDB em comparação com a molécula original de CIP o que pode ser atribuída a abertura do anel de piperazina. Também é possível dizer que o fragmento de m/z 271 ($C_{15}H_{12}FN_2O_2$) foi produzido a partir da perda de NH_3 e H_2O .

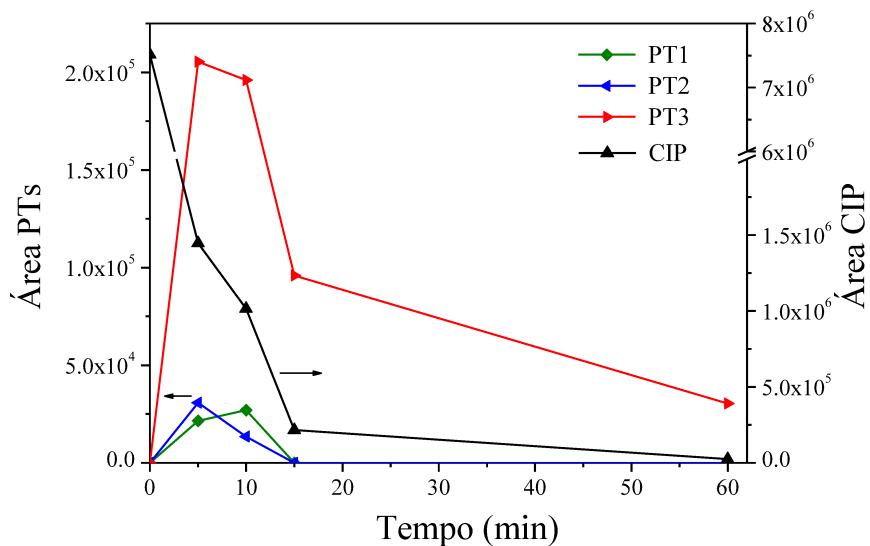
Todos os produtos de transformação identificados atingiram uma intensidade máxima em 5 e 10 min de tratamento. Os subprodutos PT1 e PT2 diminuíram ou desapareceram após 10 min de tratamento, enquanto que o PT3 foi identificado até 60 min de tratamento, o que evidencia a sua maior estabilidade (Figura 22).

Figura 21. Estruturas químicas propostas para CIP e PTs detectados por LC-QTOF-MS durante a degradação por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$.



Fonte: Autor.

Figura 22. Perfil da evolução dos PTs de CIP durante a degradação por $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$. Condições iniciais: $[\text{CIP}] = 3,3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 32 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,5-2,8.



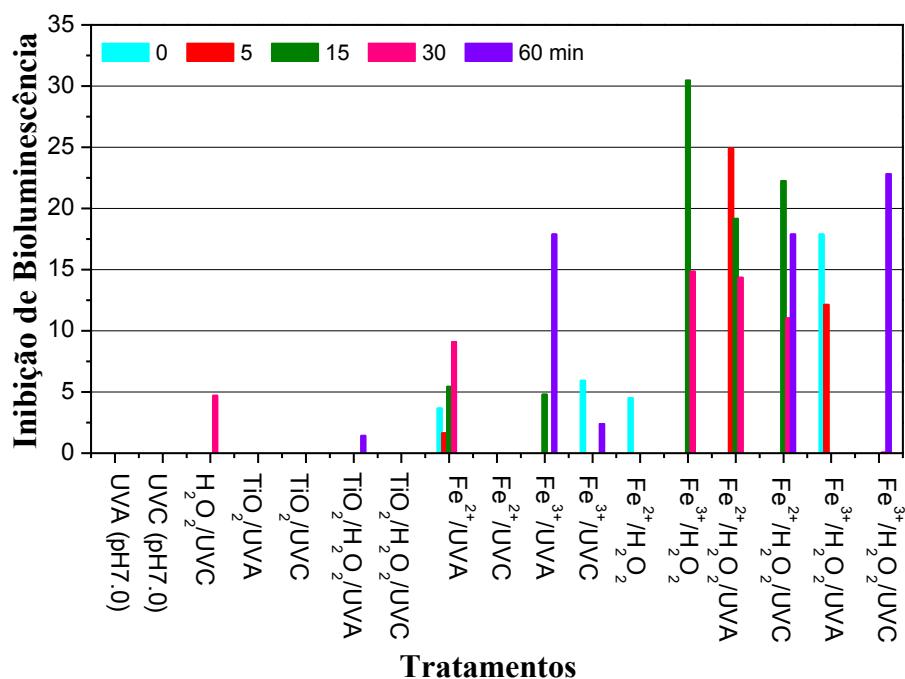
Fonte: Autor.

Com base em todos os resultados obtidos, pode ser observado que produtos de transformação são formados durante o processo de remoção de CIP. Assim, é importante avaliar a ecotoxicidade aguda e AA, uma vez que os compostos gerados podem apresentar maior toxicidade do que o composto alvo.

Primeiramente foi feita uma curva dose-resposta para *V. fischeri* em diferentes valores de concentração (entre 0,5 e 33,1 mg L⁻¹). Para a máxima concentração de CIP dissolvida em água a temperatura ambiente (28-30 °C), não foi observado qualquer efeito inibitório para a bioluminescência da bactéria *V. fischeri* após 30 min de exposição. No entanto, este ensaio biológico foi utilizado para monitorar a evolução da toxicidade durante cada processo avaliado (BHARDWAJ et al., 2012; OLLER; MALATO; SANCHEZ-PÉREZ, 2011).

De maneira geral, foi observado um ligeiro aumento da toxicidade até 23% para alguns processos avaliados (Figura 23), não sendo considerado prejudicial aos organismos aquáticos (GARCIA et al., 2014). Comportamento semelhante foi observado por GARCIA et al., 2014 e HERNANDO et al., 2007.

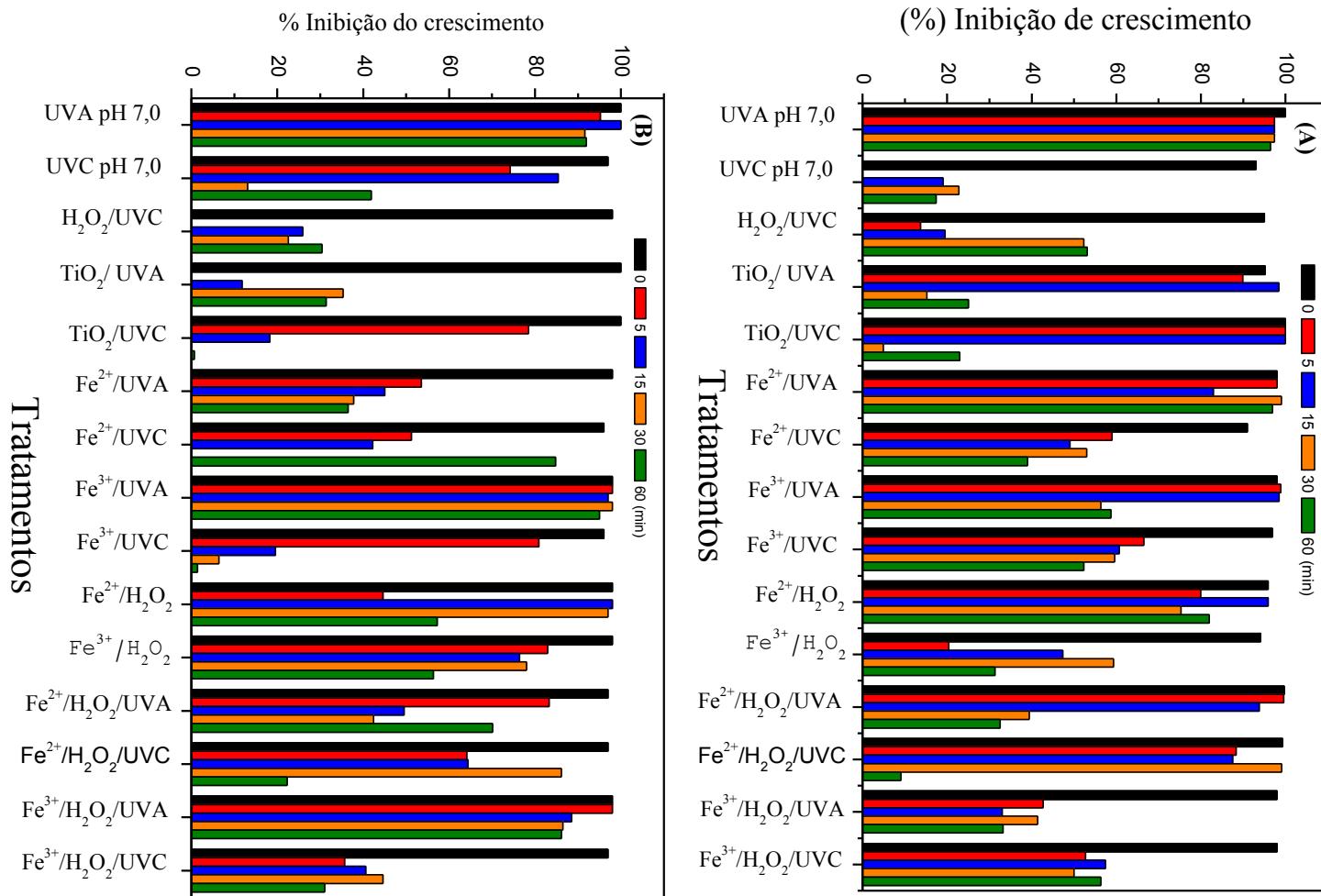
Figura 23. Evolução da ecotoxicidade aguda por *V. fischeri* antes e após a exposição a soluções de CIP por processos fotocatalíticos e fotolíticos.



Fonte: Autor.

Com relação aos resultados de AA foi encontrado uma concentração mínima inibitória (MIC) de $< 0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para *E. coli* e $0,206 \text{ mg L}^{-1}$ para *S. aureus*. Estes valores são consistentes com os resultados descritos na literatura para estes organismos (ANDREWS, 2001 e DRAGO et al., 2010). As amostras de CIP foram avaliadas antes e após os processos fotocatalíticos em função da AA residual. O objetivo foi verificar se mesmo após a degradação a concentração de CIP residual e seus PTs apresentam AA, pois mesmo que os processos de degradação sejam eficientes em termo da remoção do composto-alvo, a concentração residual de CIP ainda pode estar acima da CMI para os micoorganismos testados e/ou os PTs formados podem manter a AA. Os resultados obtidos por AA são estabelecidos em função da inibição do crescimento bacteriano (%) para *E. coli* e *S. aureus* (Figura 24).

Figura 24. Perfil da percentagem de inibição do crescimento utilizando (a) *E. coli* e (b) *S. aureus* antes e após a exposição a soluções de CIP por processos fotocatalíticos e fotolíticos.



Fonte: Autor.

Analisando os resultados da Figura 24a, é possível observar uma diminuição da AA para ambos os microorganismos com relação aos processos photocatalíticos e fotolíticos de CIP. Para *E. coli*, a AA diminui para 9, 17, 23, 25 e 53% após 60 min de tratamento para $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, UVC, TiO_2/UVC , TiO_2/UVA e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, respectivamente (Figura 24a), enquanto para *S. aureus* os valores de AA foram de 22, 42, 0,7, 31 e 30% respectivamente para os mesmos processos (Figura 24b). De acordo com estes resultados apresentados os processos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e TiO_2/UVC foram os mais eficazes para a remoção de AA contra *E. coli* e *S. aureus*, respectivamente. No entanto, é possível observar que para a maioria dos processos de degradação, a remoção da AA não foi completa após 60 min de tratamento (Figura 24). Essa incompleta mineralização do antibiótico CIP está associada com a presença do anel de quinolona que é essencial para as atividades antibacterianas.

Estes resultados mostram a importância de se avaliar a eficácia dos processos de degradação de antibióticos pela AA residual (GIRALDO et al., 2010). Em geral, tais bioensaios com bactérias são mais sensíveis do que os métodos cromatográficos, uma vez que os valores abaixo do nível de detecção também podem apresentar inibição de crescimento. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de microrganismos padrão, bactérias gram positivas (*S. aureus*) e bactérias gram negativas (*E. coli*). Como o antibiótico CIP é utilizado em um amplo espectro, deve ser testado em pelo menos um microrganismo representante de cada grupo. Isto permite comparar a sensibilidade de resposta referente ao antibiótico e aos seus produtos de transformação. Em geral, as bactérias gram-negativas são mais sensíveis à CIP, enquanto gram positivas são menos sensíveis (CAMPOLI-RICHARDS et al., 1998; ELIOPOULOS, 1995).

6. CONCLUSÕES

Os processos de degradação de CIP avaliados UV, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, Fe²⁺/UV, Fe³⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, Fe³⁺/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV e TiO₂/UV) foram fortemente influenciados pelo pH, tipo de radiação e catalisador utilizado, uma vez que a concentração de CIP ficou abaixo do LD (<0,12 mg L⁻¹) utilizando H₂O₂/UV, Fe³⁺/H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂/UV e TiO₂/UV.

Os tratamentos utilizando TiO₂/UV e H₂O₂/UV são vantajosos devido a possibilidade de trabalhar em pH 7. Contudo para o processo utilizando TiO₂ é necessário a remoção de TiO₂ ao final do tratamento, enquanto para o tratamento com H₂O₂/UVC demanda-se o uso de lâmpadas germicidas. Os processos de fotocatálise heterogênea e foto-Fenton apresentam a vantagem de luz solar ser utilizada como fonte de radiação. Em contrapartida, o processo foto-Fenton apresenta a desvantagem de ser necessária uma etapa posterior ao tratamento para ajuste do pH. Assim, cada processo possui suas vantagens e desvantagens, sendo necessário avaliar os custos assim como os objetivos a serem atingidos.

Para todos os processos avaliados, foi observado que sob as condições experimentais utilizadas, compostos não tóxicos para *V. fischeri* foram formados. Considerando os resultados de atividade antimicrobiana foi observado que os processos Fe²⁺/H₂O₂/UVC e TiO₂/UVC foram os mais eficazes contra *E. coli* e *S. aureus* respectivamente.

Com base nos resultados de monitoramento dos produtos de transformação, pode ser observada uma elevada estabilidade do PT3 quando comparado com PT1 e PT2, uma vez ele que foi detectado após 60 min de tratamento, enquanto que PT1 e PT2 foram degradados após 10 min de tratamento. Enfim, um novo produto de transformação de CIP foi identificado.

7. REFERÊNCIAS

- ANDREWS, J. M. Determination of minimum inhibitory concentrations. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**. v.48, n. 6, p. 1049, 2001.
- AL AUKIDY, M.; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 15-25, 2012.
- AN, T; YANG, H; LI, G; SONG, W; COOPER, W,J; NIE, X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3, p. 288-294, 2010.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10. p. 1319-1230, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15411-3. Ecotoxicologia aquática: Determinação do efeito inibitório de amostra aquosa sobre a emissão da bioluminescência de Vibrio fischeri (Ensaio de bactéria luminescente). Parte 3: Métodoutilizandobacterialofilizada, 2012.
- AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, p. 224-245, 2012.
- BABUPONNUSAMI, A; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BAHNEMANN, W.; MUNNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Few Selected Organic Pollutants in Aqueous Suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, p. 133-148, 2007.
- BENGTSSON, N.; CASTELLOTE, M. Heterogeneous photocatalysis on construction materials: effect of catalyst properties on the efficiency for degrading NO_x and self leaning. **Materiales De Construccion**, v. 64, n. 314, 2014.
- BHARDWAJ, U; KUMAR, R; KAUR, S; SAHOO, S. K; MANDAL, K; BATTU, R.S; SINGH, B. Persistence of fipronil and its risk assessment on cabbage, Brassica oleracea var. capita L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 79, p. 301-308, 2012.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n 3, p. 651-666, 2007.

- BILA, D.M; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova.** v.26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BOBU, M; YEDILER, A; SIMINICEANU, L; SCHULTE-HOSTEDE, S. Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental,** v.83, n. 1, p. 15-23, 2008.
- 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.
- CAMPOLI-RICHARDS, D. M.; MONK, J. P.; PRICE, A.; BENFIELD, P.; TODD, P. A.; WARD, A. Ciprofloxacin. A review of its antibacterial activity, pharmacokinetics properties and therapeutics use. **Drugs.** v. 35, n. 4, p. 373-447, 1988.
- CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry,** v. 32, n 1-2, p. 33-177, 2004.
- CASTIGLIONI, S.; BACAGNATI,R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO,E. Removal of Pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy **Environmental Science &Technology,** v. 40, n. 1, p. 357-363, 2006.
- CORRADO, M.L.; STRUBLE W.E.; PETER, C.; HOAGLAND, V.; SABBAJ, J. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science & Technology,** v. 82, n. 22, 1987.
- CHANG, PH; JIANG, WT; LI, Z; KUO, CY; WU, Q; JEAN, JS; LV; G. Interaction of ciprofloxacin and probe compounds with palygorskite PFI-1. **Journal of Hazardous Materials,** v. 303, p. 55-63, 2016.
- CHEN, J; QIU, F; XU, W; CAO, S; ZHU, H. Recent in enhancing photocatalytic effiency of TiO₂- based materials. **Applied Catalysis A: General.** v. 495, p. 131-140, 2015.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research,** v. 44, n 10, p. 2997-3027, 2010.
- CLESCERI, L.S; GREENBERG, A. E. Eaton, Standard Methods for Examination of Water &Wastewater, 21st ed, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington, 2005.
- DAVISON, J. Genetic Exchange between bactéria in the environmet. **Plasmid,** v. 42, n. 2, p. 73-91, 1999.

- DRAGO,L.; NICOLA, L.; MATTINA, R.; DE VECCHI, E. In vitro selection of resistance in *Escherichia coli* and *Klebsiella* spp. at in vivo fluoroquinolone concentrations. **BMC Microbiol.** v.10, n. 1, p. 119, 2010.
- DE WITTE, B.; LANGENHOVE, H.V.; HEMELSOET, K.; DEMEESTERE, K.; DE WISPELAERE, P.; SPEYBROECK, V.V.; DEWULF, J. Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters and reaction pathway elucidation. **Chemosphere**, v. 76, n. 5, p. 683-689, 2009.
- DE WITTE, B; DEWULF, J; DEMEESTERE, K; VYVERE, V. V; WISPELAERE, P; LANGENHOVE, H.V. Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 4889-4895, 2008.
- DE WITTE, B; LANGENHOVE, H. V; DEMEESTERE, K; SAERENS, K; DE WISPELAERE, P; DEWULF, J. Ciprofloxacin ozonation in hospital wastewater treatment plant effluent: Effect of pH and H₂O₂. **Chemosphere**, v. 78, n. 9, p. 1142-1147, 2010.
- DEVI, L. G.; KAVITHA, R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 140, p. 559-587, 2013.
- DUAN, Y. P.; MENG, X. Z.; WEN, Z. H.; CHEN, L. Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): environmental release and ecological risk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n 1, p. 108-116, 2013.
- ELIOPOULOS, G. M. In vitro activity of fluoroquinolones against gram-positive bacteria. **Drugs**. v. 49, n. 2, p. 48-57, 1995.
- FU, X; WANG, B; CHEN, C; REN, Z; FAN, C; WANG, Z. Controllable synthesis of spherical anatase mesocrystals for lithium ion batteries. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 10, p. 4754-4759, 2014.
- GAD-ALLAH, T; ALI, M. E. M; BADAWY, M. I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 751-755, 2011.
- GARCIA, S. A. O; PINTO, G. P; GARCÍA-ENCINA, P. A; IRUSTA-MATA, R. Ecotoxicity and environmental risk assessment of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments and wastewater treatment plants. **Ecotoxicology**, v. 23, n. 8, p. 1517-1533, 2014.
- GIRALDO, A. L.; PENUELA, G. A.; TORRES-PALMA, R. A.; PINO, N. J.; PALOMINOS, R. A.; MANSILLA, H. D. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. **Water Research**. v. 44, n. 18, p. 5158-5167, 2010.

- GIRI, A. S; GOLDER, A. K. Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay. **Chemosphere**, v. 127, p.254-261, 2015.
- GIRI, A. S; GOLDER, A. K. Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms. **RSC Advances**, v. 4, n. 13, p. 6738-6745, 2014.
- HADDAD, T; KUMMERER, K. Characterization of photo-transformation products of the antibiotic drug Ciprofloxacin with liquid chromatography–tandem mass spectrometry in combination with accurate mass determination using an LTQ-Orbitrap. **Chemosphere**. v.115, p.40–46, 2014.
- HAMDY, M. S; ALFAIFIY, S; AL-HAJRY, A; YAHIA, I, S. Disposable, visual and cost-effective PMMA sensor for UVC radiation. **Sensors and Actuators**, v. 229, p. 272-275, 2016.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n 4, p. 855-874, 2011.
- 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. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 36, p.115-119, 1999.
- HEBERER, T. Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. **Toxicology Letters**, v.131, p.5-17, 2002.
- HERNANDO, M. D; VETTORI, S; BUENO, M. J. M; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Toxicity evaluation with *Vibrio fischeri* test of organic chemicals used in aquaculture. **Chemosphere**, v.68, p.724–730, 2007.
- HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461-468, 2010.
- IBHADON, A. O; FITZPATRICK, P. Review Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p.189-218, 2013.
- ILIEV, M. N.; HADJIEV, V. G.; LITVINCHUK, A. P. Raman and infrared spectra of brookite (TiO_2): Experiment and theory. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, p. 148-152, 2013.
- 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.

IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EL-DIN, M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science & Technology**, v.28, p.353-414, 2006.

KEEN, O. S; LINDEN, K. G. Degradation of antibiotic activity during UV/H₂O₂ advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent. **Science & Technology**, v. 47, p. 13020-13030, 2013.

KÓLAR, M.; URBÁNER, K.; LÁTAL, T. Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 17, n. 5, p. 357-363, 2001.

KOLPIN, D.W.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B., BUXTON, H.T. Pharmaceuticals hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999 – 2000: a national reconnaissance. **Environment Science Technology**, v.36, n.6, p. 1202-1211, 2002.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

KHAN, U.; NICELL, J. A. Assessing the risk of exogenously consumed pharmaceuticals in land-applied human urine. **Water Science and Technology**, v. 62, n° 6, p. 1335-1345, 2010.

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

KUMMERER, K.; ALAHMAD, A.; MERSCHSUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in sample test. **Chemosphere**. v. 40, n. 7, p. 701-710, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 328, n. 1-2, p. 8-26, 2010.

KHATAEE, A. R.; ZAREI, M.; ORDIKHANI-SEYEDLAR, R. Heterogeneous photocatalysis of a dye solution using supported TiO₂ nanoparticles combined with homogeneous photoelectrochemical process: Molecular degradation products. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 338, n 1-2, p. 84-91, 2011.

LANG, X. J.; CHEN, X. D.; ZHAO, J. C. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 473-486, 2014.

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

LIMA, M. J; LEBLEBICI, M. E; DIAS, M.M; LOPES, J. C. B; SILVA, C. G; SILVA, A. M. T; FARIA, J. L. Continuous flow photo-Fenton treatment of ciprofloxacin in aqueous solutions using homogeneous and magnetically recoverable catalysts. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 19, p. 11116-11125, 2014.

LIVRAGHI, S. et al. Preparation and spectroscopic characterization of visible light sensitized N doped TiO₂ (rutile). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 1, p. 160-164, 2009.

LIU, B. S.; ZHAO, X. J. Kinetic study of the heterogeneous photocatalysis of porous nanocrystalline TiO₂ assemblies using a continuous random walk simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 40, p. 22343-22351, 2014.

LIU, M; PIAO, L; ZHAO, L; JU, S; YAN, Z; HE, T; ZHOU, C; WANG, W. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: facile synthesis and enhanced photocatalysis. **Chemical Communications**, v. 46, n. 10, p. 1664-1666, 2010.

LIPINSKI, C.A., LOMBARDO, F., DOMINY, B.W., FEENEY, P.J. Experimental and Computational Approaches to Estimate Solubility and Permeability in Drug Discovery and Development Settings. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.23, p.3-25, 1997.

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

LU, H. Q.; YAO, J. F. Recent Advances in Liquid-phase Heterogeneous Photocatalysis for Organic Synthesis by Selective Oxidation. **Current Organic Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1365-1372, 2014.

MACHADO, A. E. H; SANTOS, L. M; BORGES, K. A; BATISTA, P; PAIVA, V. A. B; MULLER, P. S; OLIVEIRA, D. F. M; FRANÇA, M. D. **Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion.** Rijeka: INTECH, 2012.

MACHADO, A. E. H; FRANÇA, M. D; SANTOS, L. M; BORGES, K. A. **Processos de preparação de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado, e suas utilizações.** Brasil. BR1020130053724, 2013.

MAHDI-AHMED, M; CHIRON, S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxymonosulfatein wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 41-46, 2014.

MALATO, S; BLANCO, J; CÁCERES, J; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R; AGUERA, A; RODRIGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**. v.76, p. 209-220, 2002.

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.

MISPAGEL, H.; GRAY, J. T. Antibiotic resistance from wastewater oxidation ponds. **Water Environment Research**, v. 77, n 7, p. 2996-3002, 2005.

NEMUTLU, E.; KIR, S.; ÖZYÜNCÜ, Ö.; BEKSAÇ, M. S. Simultaneous separation and determination of seven quinolones using HPLC: Analysis of Levofloxacin and moxifloxacin in plasma and amniotic fluid. **Chromatographia**, v. 66, n. 1, p. 15-24, 2007.

NOGUEIRA, R. P; TROVÓ, A. G; DA SILVA, M. R. A; VILLA, R. D; OLIVEIRA, M. C. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NCCLS National Committee for Clinical Laboratory Standards (2002). Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeast; M27-A2, 2002.

OLLER, I; MALATO, S; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the total Environmental**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PAUL, T; MILLER, P; STRATHMANN, T. J. Visible-light-mediated TiO₂ photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents. **Environmental & Technology**, v. 41, n. 13, p. 4720-4727, 2007.

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.

PAUL, T.; MILLER, P. L.; STRATHMANN. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity. **Water Research**. v. 44, n. 13, p. 4720-4727, 2007.

PATRICK, G. L. **An Introduction to Medicinal Chemistry**. New York: Oxford University Press, 1995.

PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V. PAGLIARO, M.; PALMISANO, L. Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, n 33, p. 3425-3437, 2007.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, A. J.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A Review on the visible light active

titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

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, p.53-58, 2013.

POURAN, S. R; AZIZ, A. R. A; DAUDD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

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.

ROCHA, D. L; KAMOGAWA, M. Y; ROCHA, F. R. P. A critical review on photochemical conversions in flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 896, p. 11-33, 2015.

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

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.

SHEN, L. L.; MITSCHER, L. A.; SHARMA, P. N.; O'DONNELL, T. J.; CHU, D. W. T.; COOPER, C. S.; ROSEN, T.; PERNET, A. G. Mechanism of inhibition of DNA gyrase by quinolone antibacterials: a cooperative drug-DNA binding model. **Biochemistry**. v.28, n. 9. P. 3886-3894, 1989.

SUI, M; XING, S; SHENG, L; HUANG, S; GUO, H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. **Journal of Hazard Materials**, v. 227, p. 227-236, 2012.

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, 2009.

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

SCHWARTZ, T.; KOHNEN, W.; JANSE, B.; OBST, U. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 43, n.3, p. 325-335, 2003.

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.

TRIVEDI, P; VASUDEVAN, D. Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 9, p. 3153-3158, 2007.

TROVÓ, A. G; NOGUEIRA, R. F. P; AGUERA, A; SIRTORI, C; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1292-1298, 2009.

USP technologies (2016) - Titanium oxalate . Disponível em:
<http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>.
Acessado em: 4 Fevereiro, 2016.

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, p.1154-1158, 2009a.

VASCONCELOS, T. G; HENRIQUES, D. M; KONIG, 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, p.487-493, 2009b.

VAN DOORSLAER, X.; DEMEESTERE, K.; HEYNDERICKX, 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, p. 540-547, 2011.

WALSH, C. **Antibiotics: actions, origins, resistance**. Washington: ASM Press, 2003.
YAHYA, M. S.; OTURAN, N; KACEMI, K. E; KARBANE, M. E;
ARAVINDAKUMAR, C. T; OTURAN, M. A. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products. **Chemosphere**, v. 117, p.447–454, 2014.

ZHANG, R; ELZATAHRY, A.A; AL-DEYAB, D. S; ZHAO, D. Mesoporous titania: From synthesis to application. **Nano Today**, v. 7, n. 4, p. 344-366, 2012.