

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IVO AMILDON RICARDO

INFLUÊNCIA DAS ESPÉCIES DE FERRO E MATRIZES AQUOSAS NA
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORANFENICOL PELO PROCESSO FOTO-
FENTON: IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO

UBERLÂNDIA

2017

IVO AMILDON RICARDO

**INFLUÊNCIA DAS ESPÉCIES DE FERRO E MATRIZES AQUOSAS NA
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORANFENICOL PELO PROCESSO FOTO-
FENTON: IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE TRANSFORMAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado Acadêmico, 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

2017

Dedico este trabalho a **DEUS** e à minha esposa **EDNA ARGENTINA ALBERTO.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus, por ter me ajudado até aqui, pois o temor dele é o princípio da sabedoria.

À minha esposa Edna Argentina Alberto, aos meus irmãos Adérito José Ricardo, Ricardo Nelito e Audêncio de Cádima Romão, aos meus sogros Narciso Alberto e Argentina Luís Alberto e a todos familiares pelo apoio moral para a minha formação acadêmica e, especialmente à minha esposa por acreditar em mim e por ter aceito o desafio de submeter-se a momentos de solidão durante a minha formação no Brasil.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó, por aceitar orientar-me, pelo apoio moral e material para a minha integração no Brasil, pela oportunidade de realização de estágio de docência e, especialmente por tudo que me ensinou de forma didática, pautando pela paciência, dedicação e incentivo.

À Profa. Dra. Raquel Maria Ferreira de Souza, pela nobre colaboração na análise dos espectros de massas e identificação de produtos de transformação formados durante a degradação do cloranfenicol.

Aos membros da banca de qualificação, os Professores Doutores Alex Domingues Batista e Waldomiro Borges Neto, pelas valiosas contribuições para a melhoria da qualidade técnico-científica do presente trabalho.

A todos os demais professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia que dedicaram o seu tempo dando contribuição para a minha formação acadêmica.

Aos colegas integrantes do grupo LAQAMB: Vinícius Alexandre Borges de Paiva, Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua, Bárbara Rezende Gonçalves, Stefanie Pereira Martins, Oswaldo Gomes Júnior, Nayara de Melo Costa, Valdislaine Maria da Silva, Gizele Damaceno Silva, Arlene Bispo dos Santos Nossol, Eduardo Oliveira Marson, Maria Gabriela Barbosa dos Santos e Jader de Oliveira Silva, pelas valiosas sugestões, ajuda na execução de experimentos e pela agradável convivência durante os dois anos da minha formação.

Aos meus amigos Sarmento Júnior Mazivila, Ademar Domingos Máquina, Silvério Olímpio Simidila, Evangelino Aleluia Lopes Sa, Milton Gabriel Perdomo e a todos alunos e amigos moçambicanos da Universidade Federal de Uberlândia, nomeadamente: Reginaldo Macuveia, Baltazar Vasco Sitoé, Elísio Machicane e Fernando Matias pelo apoio moral e material e, pela agradável convivência durante os dois anos da minha formação.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgoto (DEMAE), Uberlândia-MG, pelo fornecimento das matrizes de água superficiais: água do Rio Uberabinha e do esgoto de

estação de tratamento de esgoto, com as respectivas análises, utilizadas durante os experimentos.

À Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura e suporte fornecido e, em específico, ao Laboratório Multusuário do Instituto de Química pelas análises de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos e ao Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Genética e Bioquímica, pelas análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray e Analisador Híbrido Quadrupolo-Tempo de Vôo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo suporte financeiro.

“O temor do Senhor é o princípio da sabedoria, e o conhecimento do Santo é entendimento”

(PROVÉRBIOS 9:10)

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação de uma solução $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ do antibiótico cloranfenicol (CFC) pelo processo foto-Fenton em água deionizada, água de rio e efluente da estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando diferentes espécies de ferro. Os experimentos foram feitos em reatores tipo tanque e a eficiência de degradação do CFC foi baseada no decaimento da concentração de CFC, determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), assim como no consumo de H_2O_2 e determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*. Os produtos de degradação (PDs) em água deionizada também foram identificados por HPLC acoplada à espectrometria de massas de alta resolução. Inicialmente, em água deionizada e sob radiação artificial, diferentes sais e complexos de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FeNO}_7 - \text{FeCit}$ e $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeOx}$) e concentrações ($2, 8, 16$ e $32 \mu\text{mol L}^{-1}$) foram avaliados utilizando $44 \mu\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ em pH inicial 2,7. Na sequência, foi avaliada a influência da concentração de H_2O_2 ($22, 44$ e $88 \mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx em pH 2,7. Utilizando a melhor espécie de ferro – FeOx e concentrações de ferro e H_2O_2 , $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx e $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , a degradação de CFC foi avaliada em diferentes valores de pH (2,7; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0), sendo obtida 100% de degradação de CFC em pH 2,7. Contudo, em pH inicial 6,0 foi possível atingir 74% de degradação de CFC após 60 min. Também foi observado que em pH inicial 6,0, adições múltiplas do ligante oxalato durante o experimento permitiram 100% de degradação de CFC. Em seguida, em pH inicial 6,0, foram feitos experimentos sob radiação solar e artificial, visando identificar os PDs e monitorar a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *V. fischeri*, assim como comparar ambas fontes de radiação. Um decaimento mais rápido na degradação de CFC ocorreu sob radiação solar, o que está relacionado ao maior espectro fornecido pela radiação solar. Também foi observado que a solução inicial de CFC não apresentou toxicidade para *V. fischeri*, assim como houve a formação de PDs de baixa toxicidade utilizando ambas fontes de radiação. Análises de HPLC-MS-Q-TOF permitiram identificar três PDs (PD1, PD2 e PD3) majoritários de m/z 337; 166 e 335. O PD1 oriundo da hidroxilação do anel aromático do CFC, o PD2 de ataques de HO^\bullet em radicais benzílicos e o PD3, da adição do radical HO^\bullet ao radical α -carbonilo. Na sequência, visando a aplicação do processo foto-Fenton em matrizes reais, foi avaliada a degradação do CFC em águas superficiais: água de rio e efluente de ETE. Inicialmente, foi avaliada a influência da concentração de FeOx ($16, 32, 48$ e $64 \mu\text{mol L}^{-1}$) na degradação de CFC em água de rio em pH inicial 5,8 (natural da água de rio) na presença de $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Posteriormente, foi avaliada a influência da concentração de H_2O_2 ($44, 60$ e $88 \mu\text{mol L}^{-1}$) na degradação de CFC utilizando a melhor concentração de FeOx – $48 \mu\text{mol L}^{-1}$. Melhores resultados foram obtidos com $48 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx e $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . Sob tais condições experimentais, também foi observado que a reposição do ligante oxalato durante o experimento aumenta a eficiência degradação de CFC de 90 para 100%. A influência da concentração de FeOx ($48, 96, 144$ e $192 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de $1500 \mu\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ em pH inicial 6,0 também foi avaliada durante a degradação de CFC para a matriz de efluente de ETE. A concentração de CFC ficou abaixo do limite de quantificação do equipamento ($\text{LQ} < 0,42 \mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de $192 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx após 25 min de tratamento. Em seguida, sob as melhores condições experimentais obtidas para cada matriz, foram feitos experimentos sob radiação artificial e solar, sendo monitorada a toxicidade para *V. fischeri*. Melhores resultados de degradação de CFC em água de rio e efluente de ETE foram obtidos sob radiação solar, com a geração de um efluente de baixa toxicidade para a bactéria *V. fischeri*. Esses resultados mostram a viabilidade do processo foto-Fenton solar como alternativa para o tratamento de matrizes contendo este tipo de poluente.

Palavras-chave: produtos de degradação, toxicidade, processos de oxidação avançada, fármacos.

ABSTRACT

In this work the degradation of a solution $2.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ of the antibiotic chloramphenicol (CAP) by the photo-Fenton process in deionized water, river water and effluent from sewage treatment plant (STP) using different iron species was evaluated. The experiments were performed in tank-type reactors and the CAP degradation efficiency was based on the decay of the CAP concentration determined by high performance liquid chromatography (HPLC) as well as the H_2O_2 consumption and determination of the acute toxicity to the *Vibrio fischeri* bacteria. Degradation products (DPs) in deionized water were also identified by HPLC coupled with high resolution mass spectrometry. Initially, in deionized water and under artificial radiation, different salts and iron complexes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FeNO}_7$ - FeCit and $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{FeOx}$) and concentrations (2, 8, 16 and $32 \mu\text{mol L}^{-1}$) were evaluated using $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ of H_2O_2 at initial pH 2.7. In sequence, the influence of the H_2O_2 concentration (22, 44 and $88 \mu\text{mol L}^{-1}$) was evaluated using $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ of FeOx at pH 2.7. Using the best iron species – FeOx and concentrations of iron and H_2O_2 , $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ of FeOx and $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ of H_2O_2 , CAP degradation was evaluated at different pH values (2.7; 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 and 8.0), with 100% degradation of CAP at pH 2.7. However, at initial pH 6.0 it was possible to achieve 74% CAP degradation after 60 min. It was also observed that at initial pH 6.0, multiple additions of the oxalate complexing during the experiment allow 100% CAP degradation. Then, at initial pH 6.0, experiments were performed under solar and artificial radiation, aiming to identify the DPs and to monitor the evolution of the acute toxicity to *V. fischeri* bacteria, as well as to compare both sources of radiation. A faster decay of CAP degradation occurred under solar radiation, which is related to the larger spectrum provided by solar radiation. It was also observed that the initial CAP solution showed no toxicity to *V. fischeri*, as well as the formation of low toxicity DPs using both sources of radiation. HPLC-MS-Q-TOF analyzes allowed to identify three major DPs (DP1, DP2 and DP3) of m/z 337; 166 and 335. DP1 derives from the hydroxylation of the CAP aromatic ring, the DP2 from HO^\bullet attacks on benzyl radicals and DP3 from the addition of the HO^\bullet radical to the α -carbonyl radical. Following the application of the photo-Fenton process in real matrices, the CAP degradation was evaluated in surface waters: river water and STP effluent. Initially, the influence of the FeOx concentration (16, 32, 48 e $64 \mu\text{mol L}^{-1}$) on the degradation of CAP in river water at initial pH 5.8 (natural river water) in the presence of $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ of H_2O_2 was evaluated. Subsequently, the influence of H_2O_2 concentration (44, 60 and $88 \mu\text{mol L}^{-1}$) on CAP degradation was evaluated using the best concentration of FeOx - $48 \mu\text{mol L}^{-1}$. Better results were obtained with $48 \mu\text{mol L}^{-1}$ of FeOx and $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ of H_2O_2 . Under such experimental conditions, it was also observed that the replacement of the oxalate complexing during the experiment increases the efficiency of CAP degradation from 90 to 100%. The influence of the concentration of FeOx (48, 96, 144 and $192 \mu\text{mol L}^{-1}$) in the presence of $1500 \mu\text{mol L}^{-1}$ of H_2O_2 at initial pH 6.0 during the CAP degradation to the STP effluent matrix, was also evaluated. The concentration of CAP was below the limit of quantification of the equipment ($QL < 0.42 \mu\text{mol L}^{-1}$) in the presence of $192 \mu\text{mol L}^{-1}$ of FeOx after 25 min of treatment. Then, under the best experimental conditions obtained for each matrix, experiments were performed under artificial and solar radiation, and toxicity to *V. fischeri* was monitored. Better results of CAP degradation in river water and STP effluent were obtained under solar radiation, with the generation of a low toxicity effluent for *V. fischeri* bacteria. These results show the viability of the solar photo-Fenton process as an alternative for the treatment of matrices containing this type of pollutant.

Keywords: degradation products, toxicity, advanced oxidation processes, pharmaceuticals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do CFC ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5 = 323 \text{ g mol}^{-1}$).....	23
Figura 2: Foto do reator fotoquímico tipo tanque utilizado nos experimentos.	39
Figura 3: Foto do sistema do reator fotoquímico utilizado nos experimentos de fotodegradação sob radiação artificial, (A) lâmpada desligada e (B) lâmpada ligada.	40
Figura 4: Foto do sistema de reator fotoquímico para experimentos de fotodegradação sob radiação solar.	41
Figura 5: Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade.....	45
Figura 6: (a) Espectros de absorção molecular na região UV-Visível de uma solução $6,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC em água deionizada em diferentes valores de pH e (b) diagrama de especiação do cloranfenicol em função do pH.	50
Figura 7: Curva analítica de calibração para quantificação do CFC em água deionizada.	50
Figura 8: Curva analítica de calibração para determinação de H_2O_2 , com utilização de oxalato de titânio.	51
Figura 9: Curva analítica de calibração para determinação de ferro total dissolvido.	52
Figura 10: Influência das espécies e da concentração ((a) $2 \mu\text{mol L}^{-1}$, (b) $8 \mu\text{mol L}^{-1}$, (c) $16 \mu\text{mol L}^{-1}$ e (d) $32 \mu\text{mol L}^{-1}$) de ferro (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) na degradação do CFC em água deionizada durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $pH = 2,7$	53
Figura 11: Influência da concentração do H_2O_2 na degradação do CFC (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) em água deionizada durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $pH = 2,7$	55
Figura 12: Influência do pH na (a) degradação da CFC, (b) consumo de H_2O_2 e (c) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton: Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$	56
Figura 13: Diagrama de especiação de complexos férricos em função do pH: Condições iniciais: $[Fe^{3+}] = 7,16 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[H_2C_2O_4] = 2,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[Cl^-] = 2,14 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[SO_4^{2-}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	57
Figura 14: Influência da proporção molar ferro/oxalato na (a) degradação de CFC e (b) consumo de H_2O_2 na degradação de CFC durante o processo foto-Fenton: Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; $pH = 6,0$	58
Figura 15: Perfil de degradação do CFC durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; $pH = 6,0$	60
Figura 16: Espectro típico de: (a) uma lâmpada fluorescente de luz negra, (b) distribuição da radiação solar na terra e (c) espectro de solução aquosa de $6,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC e d) espectro de solução de $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx.	61
Figura 17: Degradação de CFC em água deionizada por (a) hidrólise ($pH 2,7; 5,8$ e $9,0$) e (b) fotólise sob radiação solar (símbolos fechados) e artificial (símbolos abertos) em pH inicial 6,0. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$	63
Figura 18: Perfil de inibição para a bactéria <i>V. fischeri</i> durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; $pH = 6,0$	65
Figura 19: Cromatograma Q-TOF-LC-MS/MS após (a) 160 kJ m^{-2} e (b) 122 kJ m^{-2} durante a degradação do CFC sob radiação (a) artificial e (b) solar. Condições iniciais: $[CFC] = 20 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; $pH = 6,0$	66
Figura 20: Estruturas e proposta de fragmentação para CFC e os PDs identificados.	68
Figura 21: Mecanismos iniciais propostos para a degradação do CFC.....	70
Figura 22: Curva analítica de calibração para quantificação do CFC em água de rio.	73

Figura 23: Influência da concentração de FeOx (a) na degradação de CFC, (b) consumo de H ₂ O ₂ e (c) ferro total dissolvido em água do rio pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 44 µmol L ⁻¹ e pH natural (5,8).	74
Figura 24: Influência da concentração do H ₂ O ₂ na (a) degradação do CFC e (b) consumo de H ₂ O ₂ em água de rio por processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [FeOx] = 48 µmol L ⁻¹ e pH natural (5,8).	75
Figura 25: Influência do excesso de ligante na (a) degradação do CFC, (b) consumo de H ₂ O ₂ e (c) ferro total dissolvido em água de rio por processo foto-Fenton: Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [FeOx] = 48 µmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 44 µmol L ⁻¹ e pH natural (5,8).	76
Figura 26: Perfil de (a) degradação do CFC e (b) inibição para a bactéria V. fischeri durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [FeOx] = 48 µmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 44 umol L ⁻¹ ; pH = 5,8.....	78
Figura 27: Curva analítica de calibração para quantificação do CFC em água de efluente da ETE....	81
Figura 28: Influência da concentração de FeOx na (a) degradação de CFC, (a) consumo de H ₂ O ₂ e (b) ferro total dissolvido em água de efluente da ETE pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 440 µmol L ⁻¹ e pH natural (7,7).	82
Figura 29: Influência da concentração de FeOx na (a) degradação de CFC, (b) consumo de H ₂ O ₂ e (c) ferro total dissolvido em água de efluente da ETE pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1500 µmol L ⁻¹ e pH 6,0.....	84
Figura 30: Perfil de (a) degradação do CFC e (b) inibição para a bactéria V. fischeri durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 µmol L ⁻¹ ; [FeOx] = 192 µmol L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 1500 umol L ⁻¹ ; pH = 6,0.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição de água no Planeta Terra	18
Tabela 2: Perspectivas de suficiência de água no período entre os anos 1999 e 2050.....	19
Tabela 3: Concentrações e percentagens de remoção dos antibióticos sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TMP), CFC, eritromicina (ERI), naproxeno (NPX), benzafibrato (BZF) e ampicilina (AMP) em três ETE do sul da Índia.....	21
Tabela 4: Concentrações dos antibióticos amoxicilina (AMX), AMP, ciprofloxacina (CIP), CFC e SMX em amostras de água de rio e esgoto na China e, dentro da bacia do Lago Victória no Quênia.....	24
Tabela 5: Potencial padrão de redução de alguns oxidantes.....	25
Tabela 6: Classificação dos POA.....	27
Tabela 7: Medições de massas acuradas encontradas mediante análises Q-TOF-LC-MS/MS (modo negativo) de CFC e PDs durante o processo foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: [CFC] = $20,1 \pm 0,9 \mu\text{mol L}^{-1}$; [FeOx] = $32 \mu\text{mol L}^{-1}$; [H ₂ O ₂] = $44 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.....	67
Tabela 8: Parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da água de rio (bruta), coletada na ETA Bom Jardim.....	72
Tabela 9: Parâmetros físico-químicos referentes à caracterização do efluente da ETE Uberabinha. ...	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CE - Contaminantes Emergentes

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DQO – Demanda Química de Oxigênio

Eq. – Equação

ETAR - Estações de Tratamento de Águas Residuais

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

HPLC-MS-Q-TOF - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massa com Ionização por Electrospray e Analisador Híbrido Quadrupolo-Tempo de Vôo

LMR – Limites Máximos de Resíduos

MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica

OMS – Organização Mundial da Saúde

PDs – Produtos de Degradação

POA – Processos de Oxidação Avançada

RNA – Ácido Ribonucleico

RNAm – Ácido Ribonucleico Mensageiro

RNAt – Ácido Ribonucleico de Transferência

TEM – Microscopia de Transmissão Eletrônica

LISTA DE SÍMBOLOS

E° - Potencial Padrão de Redução (V)

HO₂• - Radical Hidroperoxila

k - Constante de Velocidade

m/z - Razão Massa/Carga

nm - Nanômetro

HO• - Radical Hidroxila

UV - Radiação Ultravioleta

µS - microsiemens

W- Watts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. Revisão bibliográfica.....	18
2.1. Disponibilidade da água no Planeta Terra.....	18
2.1.1. Métodos convencionais de tratamento de água e suas restrições.....	19
2.2. Contaminantes de interesse emergente	19
2.3. Conceito de antibiótico.....	22
2.3.1. Cloranfenicol	23
2.4. Processos de Oxidação Avançada (POA).....	25
2.4.1.1. Parâmetros operacionais do processo foto-Fenton	29
2.4.2. Aplicações dos POA.....	32
3. OBJETIVOS.....	35
3.1. Geral	35
3.2. Específicos.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Reagentes	36
4.2. Equipamentos	37
4.3. Águas superficiais.....	37
4.3.1. Água de rio	37
4.3.2. Efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)	38
4.4. Metodologia	38
4.4.1. Experimentos de fotodegradação	38
4.4.1.1. Experimentos foto-Fenton sob radiação artificial e solar	39
4.4.2. Análises químicas e bioensaios	42
4.4.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detenção por arranjos de diodos – HPLC – DAD	42
4.4.2.2. Peróxido de hidrogênio	43
4.4.2.3. Ferro total (Fe^{3+} e Fe^{2+}) e Fe^{2+} dissolvidos.....	43
4.4.2.4. Ecotoxicidade aguda para <i>Vibrio fischeri</i>	44
4.4.2.5. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de vôo (HPLC-ESI- Q-TOF-MS)	46
4.4.3. Fluxo fotônico	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Água deionizada	49
5.1.1. Avaliação do método analítico para determinação do CFC (HPLC – DAD), H_2O_2 e ferro total dissolvido.....	49
5.1.2. Influência das espécies e da concentração de ferro na degradação de CFC.....	52

<i>5.1.3. Influência da concentração do H₂O₂ na degradação do CFC</i>	54
<i>5.1.4. Influência do pH na degradação do CFC</i>	56
<i>5.1.5. Identificação dos PDs do CFC e avaliação da toxicidade aguda para V. fischeri.....</i>	59
5.2. Água superficial – água do Rio Uberabinha	71
<i>5.2.1. Caracterização da água do Rio Uberabinha</i>	71
<i>5.2.2. Influência da concentração da espécie FeOx na degradação do CFC</i>	73
<i>5.2.3. Influência do H₂O₂ e do excesso de ligante na degradação do CFC.....</i>	75
<i>5.2.4. Avaliação da toxicidade para a bactéria Vibrio fischeri</i>	77
5.3. Água residual - Água de efluente da ETE	79
<i>5.3.1. Caracterização da Água de efluente da estação de tratamento de esgoto (ETE)</i>	79
<i>5.3.2. Influência da concentração da espécie FeOx na degradação do CFC</i>	81
<i>5.3.3. Avaliação da toxicidade para a bactéria Vibrio fischeri</i>	85
6. CONCLUSÃO	87

1. INTRODUÇÃO

A presença de produtos farmacêuticos em diferentes matrizes aquosas, em específico os antibióticos, foi documentada e relatada como um problema ambiental emergente (HU et al., 2014; XU et al., 2015). A principal fonte de entrada contínua destes produtos para os compartimentos aquáticos são as estações de tratamento de esgoto (ETE) municipal, que são ineficazes para a remoção deste tipo de poluentes (GROS, RODRIGUEZ-MOZAZ e BARCELO, 2013; MICHAEL et al., 2013).

Os compostos farmacêuticos foram detectados em diferentes matrizes de águas superficiais como consequência de sua remoção incompleta durante os tratamentos convencionais aplicados nas ETE. Entre eles, foi dada especial atenção à presença de antibióticos devido ao conhecimento de alguns efeitos deletérios (XU et al., 2015).

Tem sido considerado que a presença destes compostos pode prejudicar os ambientes aquáticos, sendo, portanto, imperativo avaliar e propor alternativas efetivas de tratamento para matrizes aquosas contendo esse tipo de poluente (LAI et al., 2009; INAM et al., 2015; SÁNCHEZ-FORTÚN et al., 2009).

Como consequência das limitações das ETE convencionais na remoção de compostos antibióticos, vários esforços estão sendo feitos para descobrir formas de melhorar o tratamento de águas residuais, tais como os processos de oxidação avançada (POA), resultantes da formação de radicais hidroxila altamente reativos (HO^\bullet).

Alguns processos de oxidação avançada (POA) foram utilizados como alternativas para a degradação de cloranfenicol (CFC), como UV/ H_2O_2 (ZUORRO et al., 2014), ozonização (JOVIĆ et al., 2013), fotocatálise heterogênea (CZECH e RUBINOWSKA, 2013; DENG et al., 2017; ZHANG et al., 2010), Fenton (GIRI e GOLDER, 2014; GIRI e GOLDER, 2015), photoelectro solar-Fenton (GARCIA-SEGURA, CAVALCANTI e BRILLAS, 2014) e foto-Fenton (GIRI e GOLDER, 2014; GIRI e GOLDER, 2015; TROVÓ et al., 2013).

Embora alguns estudos tenham relatado a degradação do CFC pelas reações de Fenton e foto-Fenton (GIRI e GOLDER, 2014; GIRI e GOLDER, 2015; TROVÓ et al., 2013), nenhum estudo avaliando a degradação do CFC por processo foto-Fenton usando diferentes espécies de ferro (sais e complexos) foi publicado, nem mesmo avaliando o tratamento em condições próximas da neutralidade ou monitoramento dos produtos de degradação (PDs) e toxicidade formados sob radiação artificial e solar.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação do CFC comparando os processos foto-Fenton clássico e modificado. Depois de identificar a concentração e o íon de ferro mais

adequado nas reações em pH inicial de 2,7 e a concentração de H₂O₂, foi também avaliado o papel dos íons oxalato e o pH inicial mais apropriado. Após a definição das melhores condições para promover a degradação do CFC, os experimentos foram feitos usando radiação artificial e solar. Nestas condições, foram identificados os principais PDs em água deionizada e monitorou-se a evolução da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*.

Além disso, este trabalho apresenta uma série de avanços importantes, tais como:

- Degradação do CFC em duas matrizes reais e de composição complexa – água de rio e efluentes terciários;
- Avaliação dos parâmetros operacionais e determinação das melhores condições para degradar o CFC em valores de pH próximo da neutralidade;
- Comparação do uso de luz negra e irradiação solar como fontes de radiação no tratamento foto-Fenton;
- Avaliação da viabilidade do processo pela determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* durante a degradação foto-Fenton do CFC sob radiação artificial e radiação solar.

A presente dissertação está dividida em seis capítulos. O primeiro capítulo, a Introdução, apresenta uma breve descrição da problemática da presença de contaminantes de interesse emergente, especificamente os antibióticos em matrizes aquosas, o seu perigo para o meio ambiente e algumas alternativas para o tratamento de matrizes contendo este tipo de poluentes.

No segundo capítulo, Revisão bibliográfica, estão apresentadas as revisões bibliográficas de trabalhos de literatura sobre os potenciais riscos associados à contaminação da água por contaminantes de interesse emergente e alternativas de tratamento por diferentes processos de oxidação avançada.

O terceiro capítulo, Objetivos, apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho.

O quarto capítulo, Materiais e métodos, apresenta a metodologia e a descrição dos reagentes e dos equipamentos utilizados para os experimentos de fotodegradação, análises químicas e bioensaios.

O quinto capítulo, Resultados e discussão, apresenta a análise e discussão detalhada dos resultados obtidos e as potencialidades do uso do processo foto-Fenton modificado para o tratamento de matrizes aquosas contendo o cloranfenicol. Neste capítulo, estão apresentadas as figuras referentes aos gráficos sobre a degradação do composto-alvo.

O sexto capítulo, apresenta a síntese das principais conclusões conforme os objetivos do projeto de pesquisa.

No final da dissertação, estão apresentadas as referências bibliográficas que serviram como suporte para a produção deste trabalho.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Disponibilidade da água no Planeta Terra

A quantidade de água disponível tanto para a vida como para as atividades econômicas da humanidade é uma das questões mais preocupantes da atualidade. Embora a superfície terrestre seja constituída por 70% de água, com um volume estimado de cerca de 1,5 milhões de km³, cerca de 97,5% dessa água é salgada e imprópria na forma como encontrada para o abastecimento doméstico. Uma alternativa é o processo de dessalinização, o qual é demasiado oneroso para suprir as necessidades de grandes populações (ERNESTO e BARROS, 2009; Agência Nacional de Águas, 2013).

Dos restantes 2,5% que correspondem à água doce, grande parte está presente no estado sólido nos glaciares polares ou então em estado líquido, mas em lençóis freáticos e pântanos. Assim, a porcentagem de água doce de fácil acesso, situada em lagos e rios, varia de 0,3 a 0,5% - Tabela 1 (Ernesto e Barros, 2009).

Tabela 1: Distribuição de água no Planeta Terra

Reservatório	Volume (km ³)	Percentagem
Oceanos	1.320.000.000	97,24
Geleiras e colotas polares	29.200.000	2,14
Águas subterrâneas	8.300.000	0,6
Lagos	125.000	0,01
Mares	104.000	0,008
Solos	67.000	0,005
Atmosfera	13.000	0,001
Rios	1.200	0,0001
Total	1.357.810.200	100

Fonte: GRASSI, 2001.

A escassez e a crescente contaminação de água é bastante preocupante sendo previsto que num futuro não muito longínquo poderá constituir a principal causa de conflitos entre as nações. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), cerca de 10 milhões de pessoas morrem anualmente de doenças transmitidas pela água. As perspectivas para este século indicam um cenário de escassez de água até o ano 2050.

Tabela 2: Perspectivas de suficiência de água no período entre os anos 1999 e 2050.

Previsões	1999	2050
População mundial	6,0 bilhões	9,4 bilhões
Suficiência	92%	58%
Insuficiência	5%	24%
Escassez	3%	18%

Fonte: Ernesto; Barros, (2009).

O crescimento da economia global associado ao aumento populacional aumentou a demanda por água e, consequentemente, a geração de efluentes doméstico e industrial, alguns com características recalcitrantes (SHUKLA et al., 2010).

2.1.1. Métodos convencionais de tratamento de água e suas restrições

A água é necessária para o desenvolvimento econômico, social e político de um país. Entretanto, parte da população não se preocupa com o manejo correto de resíduos e com o uso racional de água, desperdiçando este recurso (BOTERO, 2009).

Devido ao ciclo hidrológico, a água é renovável. Contudo, ao ser demasiadamente contaminada em seus mananciais, esta passa por um processo de potabilidade, que muitas vezes pode requerer um alto investimento. De modo geral, o tratamento de água ocorre pela remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, microrganismos e outras substâncias possivelmente deletérias à saúde humana (BOTERO, 2009). No Brasil, o tratamento de efluentes é regido pela Resolução do CONAMA Nº 430 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

O tratamento biológico é o método convencional mais aplicado nas ETE. Todavia, este processo convencional é ineficiente para a remoção completa de resíduos de fármacos (GRACIA-LOR et al., 2012; MICHAEL et al., 2013).

Assim, a ausência de métodos eficientes e adequados para o tratamento de contaminantes recalcitrantes torna fundamental a aplicação de novos tratamentos de efluentes, na perspectiva de eliminar os contaminantes persistentes e/ou baixar significativamente os seus teores (REGITANO e LEAL, 2010).

2.2. Contaminantes de interesse emergente

A maioria dos compostos recalcitrantes estão entre os chamados "contaminantes de interesse emergente" (CE). O termo CE é usado para se referir a compostos anteriormente não

detectados em matrizes aquosas. Com o avanço das técnicas analíticas, como é o caso da cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas, estes compostos passaram a ser avaliados em estudos de monitoramento ambiental (STUART et al., 2012; BRIENZA et al., 2016).

Compostos farmacêuticos e substâncias psicoativas, como é o caso das seguintes classes terapêuticas: antivirais, antibacterianos, anticâncer, psicotrópicos, analgésicos, antipiréticos, bronco-dilatadores e fitoterápicos têm sido determinados em esgotos domésticos na Ásia, Europa, Estados Unidos da América e Brasil (AZUMA et al., 2016; GATIDOU et al., 2016; MACHADO et al., 2016).

Além disso, devido à ampla utilização de antibióticos na piscicultura e aquicultura, resíduos destes compostos têm sido detectados e determinados em área de mangue em Gaoqiao, na China. Dentre os 15 antibióticos-alvo monitorados, 13 foram determinados em amostras de água com concentrações variando entre 0,20 e 17,5 ng L⁻¹ para sulfonamidas, 7,11 e 55,9 ng L⁻¹ para fluoroquinolonas, 32,9 e 198 ng L⁻¹ para tetraciclinas, e 0,15 e 34,8 ng L⁻¹ para cloranfenicos (LI et al., 2016).

De maneira geral, a principal fonte de entrada de produtos farmacêuticos em águas superficiais são as ETE, uma vez que não são planejadas para remover este tipo de poluente (Tabela 3). No entanto, há outras fontes como: lançamento de resíduos de fármacos por indústrias farmacêuticas, eliminação de medicamentos vencidos ou não consumidos e o uso de fezes de animais bovinos como adubo para o solo (POPPLE et al., 2016).

Tabela 3: Concentrações e percentagens de remoção dos antibióticos sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TMP), CFC, eritromicina (ERI), naproxeno (NPX), benzafibrato (BZF) e ampicilina (AMP) em três ETE do sul da Índia.

Antibiótico	Concentração (ng L^{-1})								
	ETE1			ETE2			ETE3		
	Entrada	Saída	%	Entrada	Saída	%	Entrada	Saída	%
SMX	74	92	-ve	125	337	-ve	12	14	-ve
TMP	43	132	-ve	30	6	78	1	1	0
ERI	24	8	65	28	37	-ve	15	24	-ve
CFC	96	64	33	8	3	63	1	1	0
NPX	10	148	-ve	61	47	22	14	16	-ve
BZF	n.d	n.d	-ve	1	n.d	100	n.d	n.d	-ve
AMP	3	n.d	100	n.d	n.d	-ve	n.d	n.d	-ve

#: percentagem de remoção

n.d: não detectável

-ve: valores de saída excedem os valores de entrada

Fonte: PRABHASANKAR et al., 2016).

Embora estes compostos tenham sido determinados em águas superficiais em níveis de concentrações da ordem de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$, devido à sua bioacumulação e exposição crônica, pode desencadear alguns efeitos deletérios (ANVISA, 2012).

Além disso, a presença de antibióticos em água potável pode causar os genes de resistência a antibióticos, os quais anulam a ação curativa do antibiótico após a sua administração pelo paciente durante os tratamentos médicos (XU et al., 2015; LI et al., 2016a).

Os genes resistentes a antibióticos foram detectados em corpos d'água naturais e água potável (JIANG et al., 2013; XU et al., 2015), solo (SU et al., 2014) e até mesmo em sedimentos do oceano (CHEN et al., 2013; EDELSBERG et al., 2014, MAYANSKIY et al., 2014).

Um dos principais motores para a disseminação da resistência aos antibióticos é o suposto uso de antibióticos, que, entre os anos de 2000 e 2010, aumentou em 36%, com contribuições importantes de Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul (VAN BOECKEL et al., 2014).

Uma fração importante dos antibióticos é descarregada no esgoto, em conjunto com a bactéria de origem humana e animal (MICHAEL et al., 2013; RIZZO et al., 2013).

Importa salientar também que a água é um dos habitats mais importantes e vias de propagação de bactérias, desempenhando um papel na disseminação da resistência aos

antibióticos entre o ambiente e os seres humanos e animais (VAZ-MOREIRA, NUNES e MANAIA, 2014).

Em consequência do alto consumo, da baixa biodegradabilidade, dos efeitos tóxicos e da contribuição ao fenômeno de resistência bacteriana, os antibióticos têm contribuído para atrair a atenção da comunidade científica para estudos sobre o monitoramento e tratamento de águas superficiais contendo estes compostos (KÜMMERER, 2009a; KÜMMERER, 2009b; REGITANO e LEAL, 2010).

2.3. Conceito de antibiótico

Os antibióticos possuem efeito bactericida e bacteriostático, sendo, por isso, utilizados para tratar infecções bacterianas. Em baixas doses, estes compostos são capazes de inibir os processos vitais das bactérias. Adicionalmente, cada antibiótico está associado a um espectro particular de atividade, o qual descreve o número de diferentes espécies de microrganismos que são sensíveis ao mesmo. Os antibióticos de amplo espectro são aqueles ativos contra muitas espécies de bactérias enquanto os de baixo espectro são ativos para poucas espécies de bactérias (KESTER e ROTHSTEIN, 2008).

Acidentalmente, em 1928, Alexander Fleming observou que o crescimento de bactérias *Staphylococcus aureus* era inibido na área ao redor de um fungo do gênero *Penicillium* que havia contaminado a placa de Petri. Aparentemente, o fungo inibiu e matou as bactérias ao redor de sua colônia e os estudos deste fenômeno mostraram que o fungo produzia uma substância contra estafilococos. Paralelamente, reações inibitórias similares entre colônias em meio sólido são comumente observadas em microbiologia e são chamadas de antibiose, o que originou o nome “antibióticos” (GONÇALVES, 2016).

Os antibióticos de distintas classes atuam em diferentes alvos através de mecanismos específicos: os β-lactânicos levam a autólise, interferindo na biossíntese da parede celular; os aminoglicosídeos causam má tradução, isto é, unem-se à unidade 30S do ribossoma provocando uma alineação e reconhecimento anormal pelo RNA, inibindo assim a síntese de proteínas; as tetraciclinas inibem a síntese proteica através da perturbação da ligação de aminoacil-RNAt com o complexo ribossoma-RNAm e, as fluoroquinolonas inibem a replicação do DNA por ligação com DNA girase e topoisomerase (FREITAG et al., 2014).

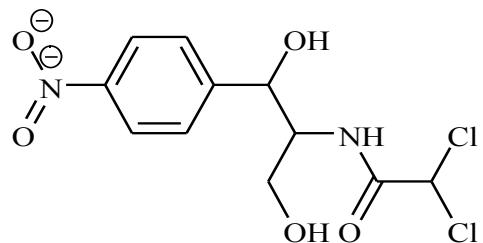
Dados de vendas de farmácias e uso em hospitais revelaram que entre 2000 e 2010 o consumo de antibióticos aumentou 36%. Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul foram responsáveis por 76% desse aumento. Na maioria dos países, o consumo de antibióticos variou

significativamente com a estação do ano. Dentre eles, houve um aumento expressivo no consumo de carbapenêmicos (45%) e polimixinas (13%) (VAN BOECKEL et al., 2014).

2.3.1. Cloranfenicol

O cloranfenicol – CFC (Figura 1) é um antibiótico de amplo espectro bacteriano, sendo ativo contra muitas espécies de bactérias através da inibição da síntese proteica da bactéria, tendo assim, ação bacteriostática. O CFC foi isolado pela primeira vez do microorganismo *Streptomyces venezuela* e faz parte dos vários antibióticos que foram descobertos entre os anos 1940-1960 através de triagens de produtos naturais microbianos, sendo a maioria deles eficazes para o tratamento de bactérias Gram positivas (DURANTE-MANGONI et al., 2009; GUIMARÃES, DA SILVA MOMESEN e PUPO, 2010).

Figura 1: Fórmula estrutural do CFC ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5 = 323 \text{ g mol}^{-1}$).



Fonte: Autor, 2017.

O CFC é um dos CE detectados em águas de rios na África (Tabela 4) e em resíduos sanitários de efluentes de entrada e saída de ETE na Ásia (Tabela 3) (KIMOSOP et al., 2016; PRABHASANKAR et al., 2016). Além disso, o CFC tem sido determinado em concentrações na ordem de 21,2 a 27,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em ETE municipais e de 0,6 a 11,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ no Rio Nanming, na China (Tabela 4) (LIU et al., 2009).

Tabela 4: Concentrações dos antibióticos amoxicilina (AMX), AMP, ciprofloxacina (CIP), CFC e SMX em amostras de água de rio e esgoto na China e, dentro da bacia do Lago Victoria no Quênia.

Antibiótico	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	Rio Kisat (Quênia)	Rio Auji (Quênia)	Rio Sosiani (Quênia)	Esgoto (China)	Rio Guiyang (China)
AMX	n.d.	$0,05 \pm 0,01$	n.d.	---	---
AMP	$0,13 \pm 0,07$	$0,29 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,07$	---	---
CIP	n.d.	$0,05 \pm 0,02$	$0,1 \pm 0,04$	---	---
CFC	$0,05 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	21,0–27,0	0,6–11,2
SMX	n.d.	n.d.	n.d.	---	---

n.d.: não detectável

Fonte: LIU et al., 2009; KIMOSOP et al., 2016.

LIU e colaboradores (2009) explicam que presença de antibióticos no esgoto municipal é resultado de medicamentos e alimentos ingeridos por seres humanos, e em águas do rio, provenientes de terras agrícolas, criação de peixes e resíduos animais no campo (LIU et al., 2009).

Embora o presente trabalho incida sobre micropoluentes em matrizes aquosas, importa salientar que os resíduos de CFC já foram encontrados em amostras de leite pasteurizado em diversas regiões do Brasil, em maior quantidade no Estado do Paraná. Um dos resultados deste estudo mostra que das 79 amostras analisadas, 15 foram positivas a 4 antimicrobianos incluindo o CFC e do total de amostras positivas, 40% estavam contaminadas por CFC (VIEIRA et al., 2012). Entretanto, este resultado revela não só a contaminação do leite por CFC, mas também o uso ilegal do CFC, já que a fabricação, o uso e a comercialização do CFC em formulações farmacêuticas de uso veterinário para animais cujos produtos sejam destinados à alimentação humana foi proibida desde 1998 e, o seu uso em todos os animais produtores de alimento foi proibido desde 2003 (ANVISA, 2009). Desta forma, pessoas que tenham o hábito de consumir leite podem estar ingerindo constantemente resíduos de antibióticos, incluindo o CFC, uma vez que o processo de pasteurização não degrada o CFC, permanecendo nos seus derivados. A quantificação de resíduos de CFC é de extrema importância para o monitoramento do nível de contaminação na alimentação, definindo, assim, o risco de exposição dos consumidores (VIEIRA et al., 2012).

Portanto, está evidente que a exposição dos consumidores à contaminação por resíduos de CFC não se limita apenas ao consumo de água, mas também ao consumo de alimentos como a carne, leite e ovos (VIEIRA et al., 2012).

Vale ressaltar que a presença de CFC em águas de rio e de esgoto pode prejudicar os ambientes aquáticos (LAI et al., 2009; SÁNCHEZ-FORTÚN et al., 2009; INAM et al., 2015), sendo, portanto, imperativo avaliar e propor alternativas efetivas de tratamento para matrizes aquosas contendo este tipo de poluente.

2.4. Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os POA são tecnologias baseadas na geração do radical hidroxila (HO^\bullet) (Eq. 1) para a oxidação dos poluentes, o qual possui um elevado potencial padrão de redução (+2,80 V) (Eq. 2) superior ao das demais espécies oxidantes (Tabela 5), podendo levar à mineralização (Eq. 1) de uma ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes, dependendo das condições operacionais (RAHIM POURAN, ABDUL AZIZ e WAN DAUD, 2015).



Tabela 5: Potencial padrão de redução de alguns oxidantes.

Agente Oxidante	E° (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila (HO^\bullet)	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical hidroperoxila (HO_2^\bullet)	1,70
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,67
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxigênio (O_2)	1,26
Bromo (Br_2)	1,09

Fonte: BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, (2014).

A produção do radical hidroxila pode ocorrer pela combinação da irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) com agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na presença de catalisadores como semicondutores ou íons metálicos bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes (RAHIM POURAN, ABDUL AZIZ e WAN DAUD, 2015; ARAÚJO et al., 2016).

Os radicais hidroxila formados podem atuar sob diferentes mecanismos, como adição eletrofílica, abstração de átomo de hidrogênio, substituição no anel, produzindo compostos oxidados (NOGUEIRA et al., 2007).

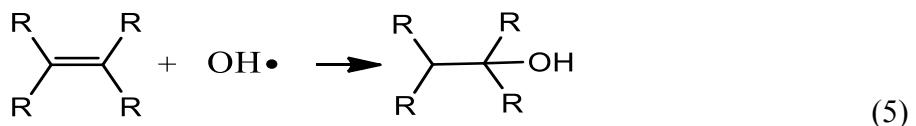
a) Abstração de átomos de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Eq. 3). Posteriormente, ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peroxil (Eq. 4), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.



b) Adição eletrofílica

A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π (Eq. 5) resulta na formação de radicais orgânicos, a qual ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



c) Transferência eletrônica

As reações de transferência eletrônica (Eq. 6) ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados.



Os POA podem ser utilizados como pré ou pós-tratamento aos processos biológicos. A aplicação como pré-tratamento contribui para aumentar a biodegradabilidade dos compostos

recalcitrantes, enquanto sua aplicação como pós-tratamento visa à degradação dos compostos não removidos pelos processos convencionais. A combinação de tais processos permite suprir deficiências apresentadas pela aplicação dos processos isoladamente (SARKAR et al., 2014; LUTTERBECK et al., 2015).

Os POA são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos e podem ocorrer na presença ou ausência da radiação (Tabela 6).

Tabela 6: Classificação dos POA.

Geração do radical	Tipo de processo		
	HO•	Homogêneo	Heterogêneo
Sem irradiação		Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	O_3/OH^-
		Fenton like: $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	Sono-Fenton:	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{m}^{\text{n}+}\text{-sólido}$
	Eletro-Fenton		$\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$
	Sono-eletro-Fenton		
		foto-Fenton: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/UV
Com irradiação		foto-eletro-Fenton	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
		sono-foto-Fenton	$\text{TiO}_2/\text{ZnO/CdS}/\text{UV}$

Fonte: BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, (2014).

Um dos inconvenientes na aplicação dos POA que permitem o uso da radiação (Tabela 6) para gerar os radicais hidroxila são os custos energéticos devido ao consumo de energia pelas lâmpadas UV. Por isso, os processos foto-Fenton e fotocatálise heterogênea têm sido apontados como alternativas de tratamento de efluentes devido a possibilidade de utilizar energia solar como fonte de radiação.

A escolha do processo foto-Fenton em relação à fotocatálise heterogêna deve-se ao fato de ser um processo homogêneo, no qual as concentrações de ferro a serem avaliadas serão abaixo do valor legislado (15 mg L^{-1}), não sendo necessário sua remoção do efluente, como é o caso do TiO_2 . Além disso, melhores resultados de degradação e mineralização de compostos têm sido obtidos pelo processo foto-Fenton. Quici e colaboradores (2005) obtiveram 95% de mineralização do ácido oxálico após 160 minutos do processo foto-Fenton enquanto 230 minutos foram necessários para a fotocatálise heterogênea. Comportamento semelhante foi observado durante a mineralização de SMX pelo processo foto-Fenton e fotocatálise heterogênea, alcançando 80% e 40%, respectivamente, após 60 minutos de tratamento (AHMED et al., 2014).

2.4.1. Processos Fenton e foto-Fenton

Em 1894, H.J.H. Fenton observou que o íon Fe^{2+} promoveu a oxidação de ácido tartárico na presença de H_2O_2 . Seus trabalhos posteriores mostraram que a combinação entre ferro (II) e H_2O_2 é um eficiente processo para oxidação de compostos orgânicos (FENTON, 1894).

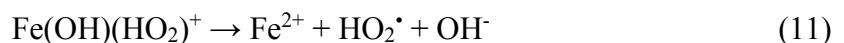
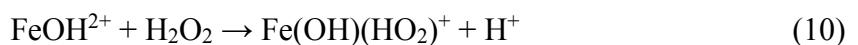
Haber e Weiss (1934) propuseram que a degradação dos compostos ocorre pela ação dos radicais hidroxila resultantes da decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} . Vale ressaltar que o mecanismo da reação de decomposição do H_2O_2 na presença de íons Fe^{2+} foi desvendado na década de 1940, por Merz e Waters (HABER e WEISS, 1934; BRITO e SILVA, 2012).

Assim, o processo Fenton consiste na geração de radicais hidroxila pela decomposição catalítica de H_2O_2 na presença de íons Fe^{2+} em meio ácido (Eq. 7) (FENTON, 1894; FENTON, 1899; MACHULEK JR. et al., 2012).



As principais etapas do mecanismo de reação Fenton são:

- Reação de Fe^{2+} e H_2O_2 (Eq. 7)
- Regeneração do Fe^{2+} pelo H_2O_2 (Eq. 8-11) (HOMEM e SANTOS, 2011; BRITO e SILVA, 2012)



A velocidade da reação de Fe^{2+} e H_2O_2 (Eq. 7) é rápida, mas de Fe^{3+} e H_2O_2 (Eq. 8 a 11) é lenta, ou seja, a regeneração de Fe^{2+} pelo H_2O_2 . Assim, no processo Fenton há duas etapas, uma inicial que é rápida e outra lenta. Contudo, uma maneira de acelerar o processo é combinar com a irradiação – Eq. 12 (NOGUEIRA et al., 2007; MELO et al., 2009; MACHULEK JR. et al., 2012).

Quando complexos de Fe(III) são irradiados (Eq. 12), ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamado de transferência de carga ligante- metal que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante, formando radical hidroxila (BRITO e SILVA, 2012).



Assim, a radiação UV-Vis combinada com a reação de Fenton é conhecida como processo foto-Fenton. O efeito da combinação da irradiação com o processo Fenton foi avaliada por Pignatello (1992), durante a degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D), sendo observado um aumento na velocidade de degradação quando comparado ao processo Fenton (PIGNATELLO, 1992).

2.4.1.1. Parâmetros operacionais do processo foto-Fenton

A eficiência do processo Fenton depende de alguns parâmetros operacionais: pH, concentrações de H_2O_2 , Fe^{2+} e do contaminante, temperatura, composição da matriz (presença de ânions – carbonato/bicarbonato, fosfato, cloreto, sulfato, etc), fonte de radiação e espécie de ferro (SOUZA et al., 2010; BRITO e SILVA, 2012; TROVÓ et al., 2013).

A absorção dos aquo-complexos de ferro pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, visto que influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível. A espécie Fe(OH)^{2+} apresenta máximo de absorbância em comprimento de onda de 300 nm estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite o uso da irradiação solar (NOGUEIRA et al., 2007; BRITO e SILVA, 2012).

Ainda sobre o valor do pH, está bem definido que a faixa ótima para as reações de Fenton está entre 2,5 e 3,0. A precipitação de Fe(III) em hidróxidos insolúveis ocorre em pH acima de 3,0, diminuindo drasticamente a sua interação com o H_2O_2 e, consequentemente, há baixa produção de radicais hidroxila. Por outro lado, em valores de pH abaixo de 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar de as espécies de ferro permanecerem solúveis, pois os íons H^+ em altas concentrações podem sequestrar radicais hidroxila (MACHULEK JR. et al., 2012).

Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a imobilização de ferro em membranas, bem como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos à neutralidade (BRITO e SILVA, 2012).

A utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com o ferro imobilizado em membranas ou outros suportes torna possível a reação de Fenton em uma ampla faixa de pH, dispensando procedimentos de remoção de ferro, necessários na maioria das situações para atender ao limite de 15 mg L^{-1} deste metal imposto pela legislação brasileira para o descarte de efluentes tratados, além da possibilidade de reuso do ferro (BRITO e SILVA, 2012).

Os complexos orgânicos de ferro, tais como oxalato, malonato e citrato, também têm sido empregados na degradação de contaminantes em reações foto-Fenton, devido a

estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH, o que não acontece quando a degradação for aplicada na ausência de complexos. Além disso, os complexos de ferro contribuem para o aumento da eficiência de absorção da luz, uma vez que estes estendem a banda de absorção para a região do visível (MACHULEK JR. et al., 2012).

Os íons férricos formam complexos estáveis e fortes com o ácido oxálico (Eq. 13) e/ou com o ácido cítrico (Eq. 14), evitando as interações indesejadas com outras espécies orgânicas e inorgânicas e, felizmente, proporcionam uma via mais rápida para a regeneração do íon ferroso na presença de radiação UV-Visível (SOARES et al., 2015).



O complexo mais estável entre o ferro e oxalato é formado pela ligação de três íons de oxalato com um íon férrico, o que corresponde a uma razão estequiométrica molar ferro/oxalato de 1:3. Para proporções molares inferiores, o oxalato disponível é insuficiente para formar o complexo, diminuindo o rendimento quântico para a produção de íons ferrosos (MONTEAGUDO et al., 2010). Por outro lado, um excesso de oxalato não pode complexar totalmente com íons férricos em solução e, o oxalato pode agir como uma fonte de carbono orgânico adicional, competindo por radicais hidroxila com o poluente alvo, diminuindo, em seguida, a velocidade de reação (SOARES et al., 2015).

Embora o efeito de Fe(III) para a razão molar de citrato na fotodegradação de diferentes compostos orgânicos tenha sido discutida por diversos autores, a melhor razão molar ferro/citrato parece estar longe de um consenso. Contudo, a proporção de 1:1 para a ligação de Fe(III) e citrato é reconhecida para a formação de complexos mononucleares (SERAGHNI et al., 2012).

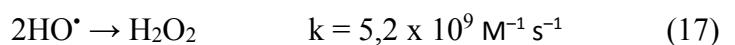
De acordo com Soares e colaboradores (2015), os complexos ferricarboxilato mostram-se eficientes em processos foto-Fenton pelo fato de *i*) apresentarem rendimentos quânticos mais elevados do que os complexos de íons férrico-água; *ii*) serem fotodescarboxilados sob radiação visível; *iii*) serem mais estáveis e fortes do que os complexos férricos ferro-sulfatos, ferro-cloreto ou ferro-ligante orgânico; *iv*) serem mais solúveis do que os complexos íons férrico-água, o que permite trabalhar a valores de pH neutros, aumentando a aplicabilidade deste processo a uma escala industrial, uma vez que os custos e inconvenientes de acidificação e a subsequente neutralização são eliminados (SOARES et al., 2015).

Além disso, estes complexos (ferricarboxilato) podem aproveitar uma maior fração do espectro da radiação solar, até 580 nm (PRATO-GARCIA, VASQUEZ-MEDRANO e HERNANDEZ-ESPARZA, 2009).

Doses excessivas de ferro provocam uma série de dificuldades, contribuindo para a eliminação de radicais HO[•] (Eq. 15), além disso, os produtos da reação representada na Eq. 15 absorvem a luz UV, causando uma diminuição na absorção da intensidade da irradiação UV necessária para o processo de degradação (RAHIM POURAN, ABDUL AZIZ e WAN DAUD, 2015).



Em relação à concentração de H₂O₂, é importante avaliar sua concentração, uma vez que a eficiência do processo aumenta até uma determinada concentração. Trovó e colaboradores (2013) mostraram que quando em excesso, o H₂O₂ pode atuar como sequestrador do radical hidroxila, reduzindo a eficiência do processo de degradação, visto que favorece a formação do radical hidroperoxila (HO₂[•]) (Eq. 16), o qual apresenta um menor potencial de redução (1,42 V) quando comparado ao radical hidroxila, além de favorecer reações de combinação (Eq. 17) (NOGUEIRA et al., 2007; TROVÓ et al., 2013).



O aumento da concentração do contaminante pode influenciar negativamente a eficiência do processo de degradação durante as reações de Fenton. Por conseguinte, ele precisa de mais tempo de irradiação e/ou ainda uma ampliação de reagentes Fenton para fornecer radicais HO[•] adequados para a reação (RAHIM POURAN, ABDUL AZIZ e WAN DAUD, 2015).

Somado aos parâmetros operacionais mencionados previamente, a temperatura também pode aumentar ou reduzir a eficiência do processo. Embora a temperatura experimental de 40 °C tenha sido destacada como eficaz no processo Fenton, a temperatura ambiente de 20-25 °C tem sido frequentemente usada por ser praticamente aplicável e capaz de diminuir o custo operacional do sistema. Por outro lado, o uso de temperaturas superiores a 50 °C devem ser evitadas, visto que favorece a decomposição térmica do H₂O₂ (RAHIM POURAN, ABDUL AZIZ e WAN DAUD, 2015).

Além dos parâmetros previamente mencionados, a eficiência do processo pode ser fortemente afetada pela presença de íons inorgânicos (carbonatos, bicarbonatos, cloretos, fluoretos, brometos, fosfatos e sulfatos) os quais são adicionados na forma dos reagentes de Fenton, ou podem estar presentes na água ou gerados através do processo de degradação (ORTEGA-LIÉBANA et al., 2012).

Os principais inconvenientes do processo foto-Fenton quando aplicados ao tratamento de efluentes orgânicos são:

- A formação de complexos estáveis entre os íons férricos e constituintes orgânicos presentes em águas residuais, limitando a foto-redução de Fe^{3+} , diminuindo a decomposição de H_2O_2 na reação de Fenton e a eficiência global do processo de foto-Fenton (DE LA CRUZ et al., 2012; SPUHLER, ANDRÉS RENGIFO-HERRERA e PULGARIN, 2010);
- A alta alcalinidade das águas residuais, devido à presença de carbonatos e bicarbonatos, que exigem grandes quantidades de ácido para o processo de acidificação, aumentando a concentração de sulfatos na solução (o ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o ácido vulgarmente mais utilizado); estes sulfatos formam complexos estáveis com íons férricos, tais como FeSO_4^+ e $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, que são muito menos fotoativos que FeOH^{2+} , e também conduz à formação de espécies menos oxidantes SO_4^{2-} quando comparado com os radicais HO^\bullet (SOARES et al., 2015);
- Elevado teor de cloreto que gera complexos solúveis com o ferro, como FeCl^+ , FeCl^{2+} e FeCl_2^+ , que são muito menos fotoativos que FeOH^{2+} e que também leva à formação de espécies menos oxidantes como Cl^\bullet e Cl_2^\bullet , quando comparado com o radical HO^\bullet (DEVI et al., 2013; SOARES et al., 2015).

2.4.2. Aplicações dos POA

Diferentes POA (ozonização, descarga de barreira dielétrica, fotocatálise e reagente de Fenton) foram utilizados no estudo da degradação dos herbicidas mesotriona e sulcutriona em matrizes de água do Rio Danúbio em Belgrado, na Sérvia. A presença de íons inorgânicos em matrizes de água de rio contribuiu para a menor eficiência de degradação devido à sua competição com as espécies reativas formadas durante a degradação dos pesticidas (JOVIĆ et al., 2013).

Contudo, no tratamento Fenton, a eficiência de degradação foi 11% maior, provavelmente devido ao ácido húmico presente em águas naturais, o qual reage com o Fe(III) formando o complexo designado por Fe(III)-humate. Vione e colaboradores (2004) afirmam

que o efeito do ácido húmico na maior eficiência da reação de Fenton deve-se à maior redução do complexo formado em Fe(II) (o qual reage com H₂O₂ para produzir HO• responsável pela degradação) por H₂O₂/HO₂•/O₂•, quando comparado com aquo-complexos Fe(III) (VIONE et al., 2004; JOVIĆ et al., 2013).

Estudos sobre a degradação e mineralização de uma mistura de ibuprofeno e ácido clofíbrico em água utilizando POA apresentaram eficiências de degradação acima de 99% e até 60% de mineralização a partir do tratamento com ozônio utilizando o oxigênio concentrado como gás de alimentação, além de eliminar a toxicidade (QUERO-PASTOR et al., 2014).

Lutterbeck e colaboradores (2015) avaliaram a degradação de metotrexato por três POA: fotólise direta do oxidante H₂O₂ (UV/H₂O₂), foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) e fotocatálise heterogênea (UV/TiO₂). Com base nos resultados obtidos, concluíram que este composto foi degradado eficientemente atingindo eficiência de mineralização de 78% pelo processo foto-Fenton em pH 3 na presença de 9,8 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e 1,56 mmol L⁻¹ de Fe²⁺.

Apesar de apresentarem limitações, como custo de energia e construção de reatores em escala real, os POA têm sido apontados como eficientes alternativas para a degradação de poluentes presentes em águas residuais e efluentes industriais (ARAÚJO et al., 2016).

Trabalhos relacionados à degradação do antibiótico CFC por POA já foram publicados. Chen e colaboradores (2015) investigaram a degradação eletroquímica de solução aquosa 500 mg L⁻¹ de CFC com eletrodo de PbO₂ dopado de Al, em pH 3. Após 2,5 h de eletrólise com 0,2 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ a uma densidade de corrente de 30 mA cm⁻², houve 87% de degradação e 52% de mineralização (CHEN, XIA e DAI, 2015).

Aplicando o processo foto-eletro-Fenton para uma solução 245 mg L⁻¹ de CFC, com eletrodo de diamante dopado de boro, na presença de 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e em pH 3, a mineralização obtida foi de 99% (GARCIA-SEGURA, CAVALCANTI e BRILLAS, 2014). Outro trabalho mostra que a aplicação do processo UV/H₂O₂ para a degradação de 100 mg L⁻¹ do CFC na presença de 40 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e irradiância de 1000 µW cm⁻² proporcionou 100% de degradação após 1 h (ZUORRO et al., 2014).

A avaliação da viabilidade do uso de persulfato ativado termicamente para degradar o CFC em multi-fases de efluentes, mostrou que a maior eficiência de degradação do CFC (96%) foi obtida com uma única injeção do persulfato de sódio em pH 3 (NIE et al., 2014). Além disso, a degradação de CFC utilizando persulfato ativado por Fe²⁺ e por Fe⁰ mostram que sua oxidação foi acelerada com o aumento da quantidade de Fe²⁺ adicionado (NIE et al., 2015).

A viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de solução aquosa contaminada por CFC já foi avaliada em pH 2,5-3,0. Trovó e colaboradores (2013) sugerem

que as concentrações do H₂O₂ e do Fe²⁺ influenciam na eficiência de degradação e mineralização do antibiótico. Neste estudo, os autores obtiveram melhor eficiência de degradação e mineralização para uma solução contendo 100 mg L⁻¹ de CFC utilizando 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 400 mg L⁻¹ H₂O₂ (TROVÓ et al., 2013).

Outro estudo aplicando os processos Fenton e foto-Fenton foi efetuado, no qual foi demonstrado que ocorre a formação de um complexo entre Fe²⁺ - CFC na proporção de 1:1. Além disso, foi comparado o desempenho dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação do CFC e da mistura Fe²⁺ - CFC em altas concentrações. Foi observado que a reação foto-Fenton foi eficiente (14% a mais) na degradação do complexo e o mecanismo da reação mostrou que os locais mais preferidos de ataque dos radicais HO[•] foram os centros assimétricos do CFC com átomos de hidrogênio fracamente ligados. Também foi obtida, respectivamente, uma degradação máxima de CFC de 95% e 93% e mineralização de 69 e 71% para os processos Fenton e foto-Fenton (GIRI e GOLDER, 2014).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Avaliar a degradação do antibiótico CFC pelo processo foto-Fenton em diferentes matrizes aquosas (água deionizada, águas superficiais: água de rio e efluente de estação de tratamento de esgoto) utilizando diferentes espécies de ferro.

3.2. Específicos

- Avaliar a influência e determinar as melhores condições experimentais dos parâmetros operacionais do processo foto-Fenton (pH e, concentrações de ferro e H₂O₂) durante a degradação de CFC nas diferentes matrizes aquosas;
- Avaliar a influência da fonte de ferro na degradação de CFC;
- Avaliar a influência da composição das matrizes aquosas na degradação de CFC;
- Avaliar viabilidade do processo foto-Fenton como uma alternativa para a degradação do antibiótico CFC em diferentes matrizes aquosas pela determinação da toxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* antes e após o tratamento aplicado, sob as melhores condições experimentais;
- Propor um mecanismo de degradação de CFC e associar o aumento e/ou redução da toxicidade pela identificação dos produtos de degradação formados em água destilada sob melhores condições experimentais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

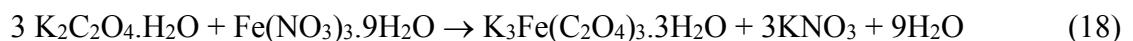
Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura ($18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$) de um sistema de purificação de água Milli-Q e reagentes de grau analítico.

4.1. Reagentes

- Cloranfenicol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$) – 99% (m/m) (Sigma-Aldrich Vetec);
- Sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) – 99% (m/m) (Synth);
- Nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – 99% (m/m) (Synth);
- Citrato de amônio e ferro (III) ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FeNO}_7$) (FeCit) – 100% (m/m) (Vetec);
- Ferrioxalato de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (FeOx)*;
- Oxalato de potássio monohidratado ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) - 99,75% (m/m) (Synth);
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – 30% (v/v) (Vetec);
- Cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) – 96% (m/m) (Exodo científica) – preparo de solução estoque de 100 g L^{-1} ;
- 1,10 - Fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Synth) – preparo de solução estoque de 1 g L^{-1} ;
- Acetato de sódio ($\text{H}_3\text{CCOONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (ISOFAR) - 99,7% (m/m) – preparo de solução estoque de 100 g L^{-1} ;
- Oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado ($\text{C}_4\text{K}_2\text{O}_9\text{Ti} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - $\geq 90\%$ (Sigma-Aldrich) – preparo de solução estoque 50 g L^{-1} ;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Synth) 1 mol L^{-1} – preparo de solução estoque 1/17 (v/v) ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$);
- Ácido clorídrico (HCl) (Panreac) - preparo de solução estoque 0,1 mol L^{-1} ;
- Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) – preparo de solução estoque 1 mol L^{-1} ;
- Sulfito de sódio (Na_2SO_3) (Synth) – preparo de solução estoque 2 mol L^{-1} ;
- Metanol (HPLC-UV) – 99,8% (Qhemis);
- Bactéria *Vibrio fischeri* liofilizada BIOLUX® Lyo-5;
- Tampão de reativação para bactéria *V. fischeri* adquirido juntamente com o kit para realização dos ensaios de toxicidade;
- Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – 99% (Vetec);
- Cloreto de sódio (NaCl) – 99% (ISOFAR).

*O FeOx para preparação da solução estoque de $12213\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ foi obtido por síntese, através da reação entre oxalato de potássio (99% m/m, Synth) e nitrato férrico (99% (m/m),

Synth), de acordo com SILVA (2007) (Eq. 18).



O complexo foi recristalizado três vezes em água com obtenção de um rendimento médio de 72%.

4.2. Equipamentos

- Cromatógrafo líquido (Shimadzu, LC-6AD), equipado com injetor automático (SIL-10AF), coluna C-18 fase reversa - Phenomenex (5 µm, 250 x 4,60 mm) e detector UV-Vis arranjo de 512 diodos (SPD-M20A);
- Cromatografo líquido de alta eficiência acoplado ao espectrômetro de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo (HPLC- ESI-Q-TOF-MS) (Agilent);
- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU);
- Balança analítica AUY 220(SHIMADZU): ± 0,0001 g;
- Bomba de vácuo (PRISMATEC);
- pHmetro (BEL ENGINEERING);
- Sistema EasyTox ET-400, utilizado para as análises de ecotoxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*;
- Incubadora EasyCool H32, utilizada nos ensaios de ecotoxicidade para manter as cubetas contendo a fotobactéria *Vibrio fischeri* sob temperatura controlada;
- Luminômetro BioFix® Lumi-10, utilizado para medir a luminescência emitida pela fotobactéria
- Radiômetro PMA2100 equipado com um detector de radiação UVA (320-400 nm).

4.3. Águas superficiais

4.3.1. Água de rio

A matriz da água de rio (água bruta) foi coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA Bom Jardim), a qual abastece a população de Uberlândia – Minas Gerais (Brasil), no dia 22 do mês de Maio de 2017. A coleta foi efetuada no início do processo de tratamento e as amostras foram armazenadas e mantidas sob refrigeração a 4º C durante 3 semanas até a

execução dos experimentos. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da matriz do rio estão apresentados no item 4.2. (Resultados e discussão).

4.3.2. Efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)

O efluente da ETE foi coletado no dia 27 de Setembro de 2017, na ETE Uberabinha, a qual recebe e trata o afluente gerado pela população de Uberlândia – Minas Gerais (Brasil). A coleta foi efetuada nos canais de flotação após as etapas de tratamento preliminar, secundário e terciário.

O tratamento preliminar consiste, sequencialmente, nos seguintes processos: gradeamento manual (partículas grossas), gradeamento automático (partículas médias), peneiração automática (partículas finas) e desarenação (remoção de areia).

O tratamento secundário consiste no tratamento biológico empregando reatores anaeróbios de fluxo ascendente. Nestes reatores, a matéria orgânica complexa, é convertida por grupos de microrganismos diversos em metano, gás carbônico, água, gás sulfidrico e amônia, com a produção de novas células bacterianas.

No tratamento terciário do efluente, são adicionados o coagulante cloreto férreo e o polieletrolito (polímero em emulsão) como auxiliar na separação dos sólidos remanescentes do efluente, uma vez que estes promovem o aumento do tamanho dos flocos produzidos durante a coagulação, os quais flotam, formando um lodo, devido a injeção de microbolhas de ar, produzidas em um misturador ar-água.

As amostras foram armazenadas e mantidas sob refrigeração a 4º C durante o período de execução dos experimentos. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da matriz de efluente de esgoto estão a presentados no item 4.3.1. (Resultados e discussão).

4.4. Metodologia

4.4.1. Experimentos de fotodegradação

Os experimentos foto-Fenton foram feitos em um reator tipo tanque (Figura 2) de 500 mL com 4,3 cm de profundidade, 15,5 cm de diâmetro e uma área superficial de 188,6 cm², sob agitação magnética de 250 rotações por minuto (RPM).

Figura 2: Foto do reator fotoquímico tipo tanque utilizado nos experimentos.



Fonte: Autor, 2017

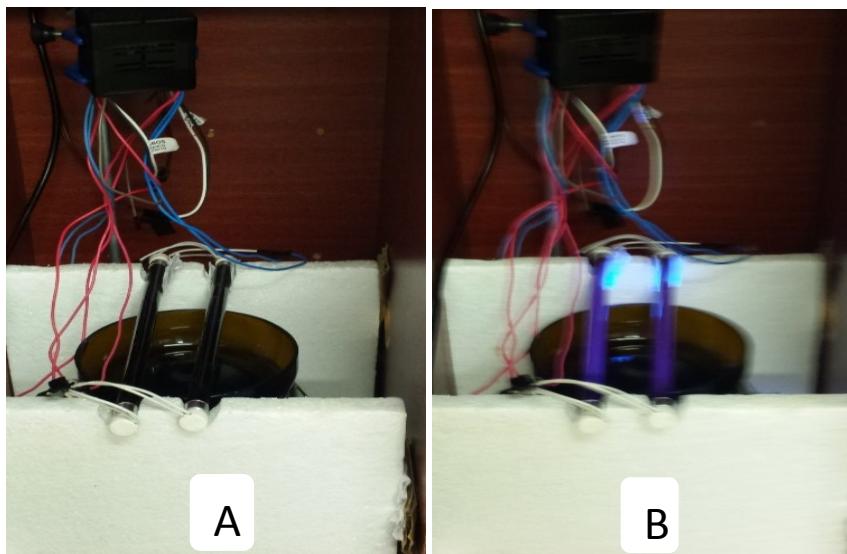
4.4.1.1. Experimentos foto-Fenton sob radiação artificial e solar

Os experimentos de fotodegradação em escala de laboratório foram feitos expondo 500 mL da solução do fármaco ($2.01 \pm 0.09 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ equivalente a $650 \pm 30 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de CFC) à radiação fornecida por duas lâmpadas de luz negra de 10 W com uma emissão máxima no intervalo de 350-400 nm, os quais apresentam um fluxo fotônico de $2,5 \times 10^{-5} \text{ einstein s}^{-1}$ determinado por actinometria com o FeOx (KUHN, BRASLAVSKY e SCHMIDT, 2004), posicionadas em paralelo (separadas por uma distância de 3,5 cm) e a 1 cm do topo do reator. Este recipiente foi preenchido com a solução do fármaco, resultando em uma profundidade de 3,8 cm.

A irradiância na região UVA (320-400 nm) foi medida usando um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co.) com o sensor posicionado no mesmo ângulo de incidência da radiação no reator e a 1 cm das lâmpadas, sendo obtida uma irradiância $22,6 \pm 0,6 \text{ W}$.

A solução de CFC foi preparada pela diluição de 100 mL da solução estoque de CFC ($31 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$) em um balão volumétrico contendo a matriz até completar 2000 mL de solução. A solução estoque foi preparada pela dissolução de 2,5 mg de CFC num balão volumétrico até completar 250 mL de solução.

Figura 3: Foto do sistema do reator fotoquímico utilizado nos experimentos de fotodegradação sob radiação artificial, (A) lâmpada desligada e (B) lâmpada ligada.



Fonte: Autor, 2017.

Primeiramente, foram feitos quatro conjuntos de experimentos usando este sistema, visando determinar as melhores condições experimentais para a fotodegradação do antibiótico CFC:

i) Influência das espécies (sulfato ferroso, nitrato férrico, FeCit e FeOx) e da concentração (variando de 2 a 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de ferro na degradação de CFC a pH inicial 2,7 utilizando uma concentração inicial de 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 (equivalente a 1,5 mg L^{-1});

ii) Influência da concentração de H_2O_2 (variando de 22 a 88 $\mu\text{mol L}^{-1}$, equivalente, respectivamente, a 0,75 a 3,0 mg L^{-1}) utilizando a melhor espécie e concentração de ferro (32 $\mu\text{mol L}^{-1}$ FeOx) determinada na etapa *i*, a pH inicial 2,7. O nível de ferro e H_2O_2 utilizados neste estudo foram baseados na literatura (DE LUCA et al., 2013; HOMEM, ALVES e SANTOS, 2010; SOUZA et al., 2014);

iii) Influência do pH (entre 2,7 e 8,0) na degradação do CFC, utilizando as melhores condições determinadas nas etapas *i* e *ii*. Além disso, sob melhores condições experimentais e em pH inicial 6,0 da solução de CFC em água deionizada e em pH natural (5,8) da solução de CFC em água de rio, a degradação do antibiótico CFC foi avaliada utilizando um excesso de ligante oxalato na forma do sal $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Synth) (o qual, em solução aquosa sofre a dissociação iônica liberando o ligante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) (variando de 48 a 192 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Na sequência, após adição do FeOx preparado *ex situ* para a degradação do CFC em água deionizada, foi adicionado inicialmente (em 0 minutos) um excesso do ligante para ficar em excesso na proporção ferro/oxalato de 1:6 e 1:9, com o objetivo de melhorar a cinética e a eficiência de

degradação do fármaco (CLARIZIA et al., 2017), visto que evita a precipitação de ferro em hidróxidos insolúveis em altos valores de pH (DOUMIC et al., 2015).

Após a eleição da melhor proporção ferro/oxalato para degradação do CFC em água deionizada utilizando um excesso de ligante, esta proporção foi testada em dois novos experimentos de degradação do CFC e estes consistiram na adição do ligante 1) somente em 10 minutos e 2) sequencialmente em 10 e 20 minutos. Os testes 1) e 2) supracitados foram também feitos durante a degradação do CFC em água de rio na proporção ferro/oxalato 1:3;

iv) Sob melhores condições e, em água destilada, foram feitos experimentos sob radiação artificial e solar aumentando o tempo de tratamento até 120 minutos e, nesta etapa, foram monitorados os PDs e a toxicidade para *V. fischeri*.

Os experimentos sob radiação solar foram feitos entre as 10:00 e 13:00 h, em um intervalo de temperaturas variando entre 20 e 30 °C (experimentos para identificação dos principais PDs do CFC e para monitorar a evolução da toxicidade para a bactéria *V. fischeri* em água deionizada), 17 e 24 °C (experimentos controle em água deionizada) e entre 22 e 33 °C (experimentos para monitorar a evolução da toxicidade para a bactéria *V. fischeri* em água de rio e em efluente da ETE) durante o outono (experimentos em água deionizada) e verão na cidade de Uberlândia, Brasil ($18^{\circ} 55'08''S$; $48^{\circ} 16'37''W$), sob uma irradiância média no UVA de 36 e 42 W m⁻² no outono e no verão, respectivamente. A solução de CFC foi exposta ao sol sob agitação magnética, em condições de céu claro.

Figura 4: Foto do sistema de reator fotoquímico para experimentos de fotodegradação sob radiação solar.



Fonte: Autor, 2017.

Para os experimentos sob radiação artificial também foi monitorada a dose de energia acumulada e depois para facilitar a comparação dos resultados, as alíquotas dos experimentos sob radiação solar foram retiradas após alcançar a mesma dose sob radiação artificial.

Vários experimentos controle (hidrólise e fotólise sob irradiação artificial e solar) utilizando as melhores condições experimentais ($32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro e $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2) também foram feitos usando a mesma concentração inicial de CFC ($2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$), para garantir que os resultados obtidos durante o tratamento foto-Fenton foram consistentes e não tendenciosos por hidrólise e/ou fotólise.

Após a amostragem (5 mL) e antes das análises de cromatografia líquida de alta eficiência, adicionou-se um volume calculado (40 μL) de uma solução em excesso de Na_2SO_3 (Vetec) de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ a cada 5 mL da amostra para assegurar o consumo do H_2O_2 residual (VOGEL et al., 2000). O excesso de sulfito para cada amostra foi adicionado com base na concentração inicial do H_2O_2 e, a quantidade de Na_2SO_3 foi calculada de acordo com a estequiometria da reação entre H_2O_2 e este sal.

Para as amostras onde a toxicidade aguda para *V. fischeri* foi avaliada, primeiro foi ajustado o pH entre 6 e 8, seguido da adição de 150 μL de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de solução de catalase bovina a cada 5 mL da amostra, sob agitação durante 30 segundos para garantir a remoção do H_2O_2 residual. Além disso, as amostras também foram filtradas usando membranas de tamanho de poro de 0,45 μm .

4.4.2. Análises químicas e bioensaios

A eficiência do processo de degradação foto-Fenton do CFC foi determinada e avaliada através das seguintes análises químicas: monitoramento da concentração do CFC, quantificação do H_2O_2 , ferro total e Fe^{2+} dissolvidos.

4.4.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência com detenção por arranjos de diodos – HPLC – DAD

A concentração do CFC durante os experimentos foto-Fenton e experimentos controle foi monitorada utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência LC-6AD (Shimadzu), equipado com um detector UV-DAD, modelo SPD-M20A (Shimadzu), disponível no Laboratório Multusuário do Instituto de Química da UFU.

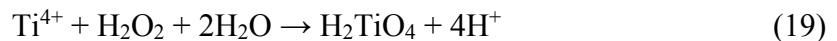
Durante as análises, uma coluna Phenomenex® C-18 (Luna 5 μm , 250 x 4,6 mm) foi utilizada como fase estacionária e, água e metanol como fase móvel. Em cada ensaio, 20 μL da amostra foram eluídos isocraticamente utilizando uma mistura de água e metanol na proporção de 50:50 (% v/v) a uma vazão de 1 mL min^{-1} (PAIVA, 2013).

A curva analítica de calibração foi feita através da injeção no cromatógrafo de 13 soluções de CFC a diferentes concentrações (0,038 a $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$), preparadas a partir de uma

solução estoque de CFC 31 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em balões volumétricos de 10 mL para cada concentração.

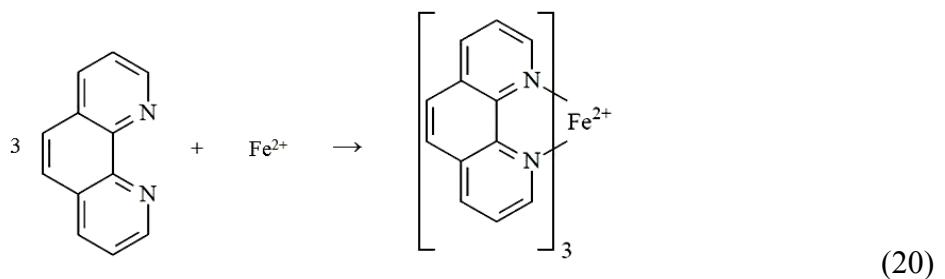
4.4.2.2. Peróxido de hidrogênio

O H_2O_2 foi quantificado espectrofotometricamente usando o método do oxalato de titânio (USP Technologies 2015). O princípio do método consiste na reação do H_2O_2 com o oxalato de óxido de titânio e potássio dihidratado em solução ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$) para formar o complexo amarelo de ácido pertitânico (Eq. 19). O complexo colorido é medido espectrofotometricamente a 400 nm. A escolha deste método deve-se ao fato dele permitir determinar baixas concentrações de H_2O_2 , as quais foram utilizadas neste trabalho.

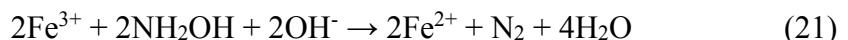


4.4.2.3. Ferro total (Fe^{3+} e Fe^{2+}) e Fe^{2+} dissolvidos

O monitoramento da concentração de ferro torna-se indispensável durante as reações de Fenton devido à sua ação catalítica sobre o H_2O_2 para a geração dos radicais $\text{HO}\cdot$ (Eq. 7). Neste contexto, a concentração de Fe^{2+} foi determinado espectrofotometricamente monitorando-se a absorção máxima a 510 nm, usando uma metodologia baseada na reação entre Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina, originando um complexo de cor vermelha ($[\text{Fe}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}$) (Eq. 20) denominado ferroína, cuja intensidade da cor independe do pH no intervalo de 2 a 9 (CLESERI, GREENBER e EATON, 2005).



A concentração de Fe^{3+} foi estimada pela diferença entre o ferro total (determinado após redução com hidroxilamina (Eq. 21) e o conteúdo de Fe^{2+} (CLESERI, GREENBER e EATON, 2005).



O equipamento utilizado para a quantificação do H_2O_2 e do ferro (ferro total e o Fe^{2+}) foi o espectrofotômetro UV-Vis, modelo UV-1800 (SHIMADZU).

4.4.2.4. Ecotoxicidade aguda para *Vibrio fischeri*

A ecotoxicidade aguda para *V. fischeri* foi determinada de acordo com o método ABNT NBR 15411-3: 2012, conforme descrito por GOMES JÚNIOR et al., 2017). Esta análise visa monitorar a evolução da ecotoxicidade do CFC e de seus PDs, haja visto que durante o processo de degradação, podem ser formados PDs mais tóxicos que o produto original (DA SILVA et al., 2014).

O princípio do ensaio consiste na determinação da ecotoxicidade aguda de amostras aquosas para bactérias luminescentes liofilizadas através da emissão de luz natural por microorganismos, comparando a intensidade da luminescência das bactérias expostas à amostra com a intensidade medida após a incubação na presença de um controle atóxico (solução salina 2%).

A luminescência das bactérias é produzida por enzima *luciferase*, a qual utiliza a flavina (aldeído de cadeia longa) e o oxigênio, em processo bioquímico que envolve o transporte de elétrons para a produção de energia. Porém, na presença de substâncias tóxicas, as enzimas envolvidas neste processo são inibidas, causando uma diminuição na produção da luz emitida (COSTA et al., 2008).

No sistema EasyTox ET-400 (Figura 5) utilizado para determinação da toxicidade, a luminescência emitida pela bactéria na presença e ausência da substância tóxica é medida por um equipamento chamado luminômetro (BioFix® Lumi-10). A análise é feita mantendo-se as amostras em contato com a bactéria em uma incubadora EasyCool H32 à temperatura controlada de 15 °C. Para a execução dos ensaios foi utilizado um kit BIOLUX® Lyo-5 de culturas liofilizadas da fotobactéria, cubetas de vidro especiais para leitura e os reagentes necessários (tampão de reativação e a solução de diluição

Figura 5: Sistema EasyTox ET-400 utilizado nos testes de ecotoxicidade.



Fonte: Autor, 2017.

Os frascos contendo a biomassa liofilizada foram armazenados sob congelamento a uma temperatura máxima de -18 °C. Para a execução dos ensaios, primeiramente foi ligado o equipamento BioFix®Lumi-10 para permitir a incubação de cubetas a temperatura controlada de 15 °C.

Seguidamente, foi feita a reativação das bactérias luminescentes obedecendo aos seguintes procedimentos:

- Adição de 1 mL do tampão de reativação à cubeta apropriada (ampola contendo a biomassa da bactéria liofilizada) e repouso por 2 minutos para estabelecimento do equilíbrio térmico da solução;
- Homogeneização do conteúdo do frasco com o auxílio de uma micropipeta, agitando o suavemente de modo a evitar a formação de bolhas;
- Transferência da suspensão bacteriana para o módulo de incubação, permanecendo em repouso para o equilíbrio térmico e estabilização durante 5 a 15 minutos.

A diluição da bactéria reativada foi feita através de uma diluição da solução ativada em solução salina de cloreto de sódio (NaCl) 2% em água destilada, transferindo-se 0,2 mL da suspensão da bactéria ativada para uma cubeta contendo 2 mL da solução salina termoestável e repouso por mais 15 minutos.

Obtida a solução bacteriana diluída, 0,1 mL desta foram transferidos para as cubetas termoestabilizadas, tendo permanecido em repouso por mais 15 minutos e, após este período de tempo, foi feita a primeira leitura da luminescência da bactéria antes do contato da amostra com a solução bacteriana. Em seguida, foram adicionados 0,9 mL das amostras às cubetas contendo a solução bacteriana. Decorridos 30 minutos de exposição, foi feita a leitura final, isto

é, uma nova leitura de luminescência da bactéria.

A medida das alterações de luminescência do controle atóxico, ou seja, o fator de correção, durante o mesmo período de exposição influencia o resultado e, o efeito inibitório de uma amostra pode ser determinado como fator de toxicidade ou como valor CE₅₀.

A substância de referência analisada separadamente em soluções não neutralizadas foi o Cr⁶⁺ (na forma de K₂Cr₂O₇) 13,4 g L⁻¹, pois, no Certificado de Sensibilidade que acompanha o produto, está documentada a sensibilidade (CE₅₀ 15 minutos e 30 minutos de exposição) para esta substância.

A avaliação dos resultados do ensaio é baseada nas leituras efetuadas. Assim, a diferença da leitura inicial (antes da adição da amostra) e leitura final (após a exposição da bactéria com a amostra durante os períodos de 15 e 30 minutos, sendo mais comum considerar a medida após 30 minutos) fornece a informação sobre a redução da luminescência emitida naturalmente pelas suspensões bacterianas antes e após o contato com a amostra.

4.4.2.5. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas com ionização por eletrospray e analisador híbrido quadrupolo-tempo de vôo (HPLC-ESI- Q-TOF-MS)

A identificação dos PDs do CFC gerados durante o processo foto-Fenton foi feita mediante análises de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um espectrômetro de massas (HPLC-MS). As análises foram feitas no Laboratório de Nanobiotecnologia do Instituto de Genética e Bioquímica da Universidade Federal de Uberlândia (IGEB-UFG) utilizando o equipamento (HPLC) de marca Agilent modelo Infinity 1260 acoplado a um espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de ionização por eletrospray (IES) e analisador híbrido quadrupolo-tempo de voo Q-TOF da marca Agilent® modelo 6520 B.

Uma coluna Agilent modelo Poroshell HPH-C18, 2,1 mm de diâmetro interno, 10 cm de comprimento, partículas de 2,7 µm foi utilizada como fase estacionária. A eluição dos compostos foi feita com solução de ácido fórmico (0,1% v/v) (A) e metanol (B), no modo gradiente: 2% de B (0 min), 98% de B (0-6 min); 98% de B (6-8 min) (TROVO et al., 2014).

Os parâmetros de ionização foram: pressão do nebulizador de 20 psi, gás secante a 8 L min⁻¹ a uma temperatura de 220 °C e no capilar foi aplicado uma energia de 4,5 KV. Foi avaliado o modo negativo de ionização e as voltagens de 5, 10 e 15 eV.

4.4.3. Fluxo fotônico

Os testes de actinometria química (método baseado na medição da intensidade de radiação luminosa incidente sobre o reator fotoquímico) foram feitos para a lâmpada UV-A (366 nm) utilizando o método de Murov (1973) (KUHN, BRASLAVSKY e SCHMIDT, 2004), e o reagente actinométrico utilizado no ensaio foi o FeOx gerado *in situ*, pois, na presença de radiação com comprimento de onda menor que 490 nm, este reagente sofre a decomposição formando dióxido de carbono e reduzindo os íons férricos a ferrosos (BRAUN, MAURETTE e OLIVEROS, 1991), segundo a equação 22.



Para a determinação do fluxo fotônico das lâmpadas por actinometria, foram preparadas soluções estoque de oxalato de potássio a 60 mmol L⁻¹ e nitrato férrico a 20 mmol L⁻¹, dissolvendo 1,1050 g de K₂C₂O₄ em água em um balão de 100 mL e 0,808 g de Fe(NO₃)₃.9H₂O com 5,5 mL de H₂SO₄ 96% v/v em água até completar 100 mL. Seguidamente, as soluções foram juntamente transferidas para um balão de 2,0 L a fim de se obter uma concentração de 3,0 e 1,0 mmol L⁻¹ respectivamente, constituindo-se na solução actinométrica gerada *in situ*, conforme a equação 23.



O ensaio actinométrico foi feito expondo 500 mL da solução de trabalho sob agitação magnética à radiação fornecida pelas lâmpadas posicionadas em paralelo (separadas por uma distância de 3,5 cm) e a 1 cm do topo do reator tipo tanque. Inicialmente (0 minutos), foi coletada uma alíquota de 1,0 mL e posteriormente foram ligadas as lâmpadas, coletando-se as alíquotas em 1 min e a cada 5 minutos durante os primeiros 60 minutos de reação e, seguidamente, a cada 10 minutos até 5 horas. As alíquotas foram transferidas para balões de 10 mL contendo 2,0 mL de 1,10-fenantrolina a 0,1% (m/v), 1,6 mL de acetato de sódio a 0,1% (m/v), tendo sido completados com água. Após a homogeneização das soluções contidas nos balões de 10 mL, procedeu-se à leitura espectrofotométrica das mesmas no comprimento de onda de 510 nm.

A intensidade luminosa (I) das lâmpadas foi obtida a partir das médias dos valores obtidos após sua estabilização, usando a equação 24.

$$I = \frac{(AxV_1xV_2)}{(\varepsilon x\phi dx t x V_3)} \quad (24)$$

Onde:

- A = absorbância;
- V₁ = Volume da solução actinométrica irradiada (mL);
- V₂ = Volume do balão utilizado para diluir as alíquotas coletadas (mL);
- ε = coeficiente de extinção do complexo ferro e 1,10-fenantrolina para o comprimento de onda utilizado (para $\lambda = 510$ nm é $709 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$);
- Φ = rendimento quântico da produção do ferro para o comprimento de onda utilizado (para $\lambda = 250-500$ nm é $1,25-0,9 \text{ mol Einstein}^{-1}$ respectivamente);
- d = largura da cubeta utilizada para a medida de absorbância (cm);
- t = tempo de irradiação (segundos);
- V₃ = Volume da alíquota para análise da solução irradiada (mL).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

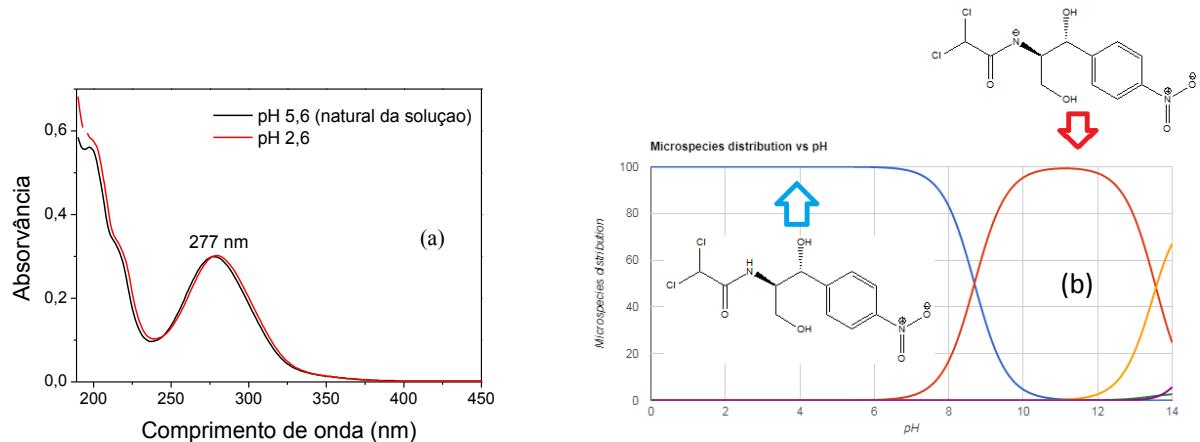
5.1. Água deionizada

5.1.1. Avaliação do método analítico para determinação do CFC (HPLC – DAD), H₂O₂ e ferro total dissolvido

Inicialmente, foram obtidos espectros de absorção entre 190 e 800 nm das amostras de CFC em diferentes faixas de pH (2,6 e natural da solução - 5,6) com o objetivo de determinar o comprimento de onda de máxima absorção a ser utilizado nas análises cromatográficas do CFC, bem como verificar o efeito do pH em possíveis deslocamentos da (s) banda (s) de máxima absorção. O CFC apresentou uma única banda com máxima absorção em 277 nm (Figura 6a) e, não houve deslocamento da banda em relação ao pH, o que está coerente com a espécie de CFC que é majoritária até pH próximo de 7 (Figura 6b).

Posteriormente, foram testadas as condições cromatográficas do CFC utilizando o comprimento de onda de 277 nm e como fase móvel uma mistura isocrática de metanol/água deionizada em diferentes proporções em % (v/v) (50:50, 60:40 e 70:30) (REZENDE et al., 2010). Foi selecionada a proporção 50:50 (% v/v) devido a boa resolução do cromatograma nesta proporção e um intervalo de tempo relativamente favorável entre o pico do volume morto e o composto-alvo, permitindo verificar a formação de intermediários, que geralmente são mais polares e saem em um menor tempo de retenção. Além disso, o tempo de retenção para o CFC foi de $7,5 \pm 0,2$ minutos, sendo, por isso, um tempo de corrida relativamente curto.

Figura 6: (a) Espectros de absorção molecular na região UV-Visível de uma solução 6,19 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC em água deionizada em diferentes valores de pH e (b) diagrama de especiação do cloranfenicol em função do pH.

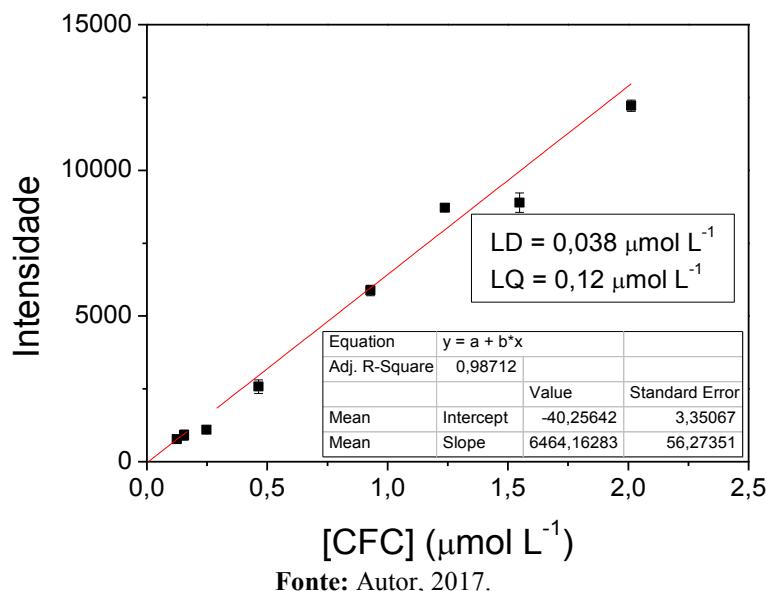


Microspecies distribution: distribuição de microspecies

Fonte: (a) Autor, 2017 e (b) <https://chemicalize.com/#/calculation>.

Após a definição da melhor proporção como base no tempo de retenção, foi feita uma curva analítica de calibração para quantificação do CFC (Figura 7) durante os experimentos de degradação.

Figura 7: Curva analítica de calibração para quantificação do CFC em água deionizada.



Fonte: Autor, 2017.

O LD representa a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo equipamento, mas não necessariamente quantificada (INMETRO, 2010) e, o LQ representa a mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento (RIBANI et al.,

2004). O cálculo destes parâmetros (LD e LQ) foi feito com base nos parâmetros da curva analítica de calibração utilizando as equações seguintes:

$$LD = \bar{X} + t_{(n-1,1-\alpha)} \cdot s \quad (25)$$

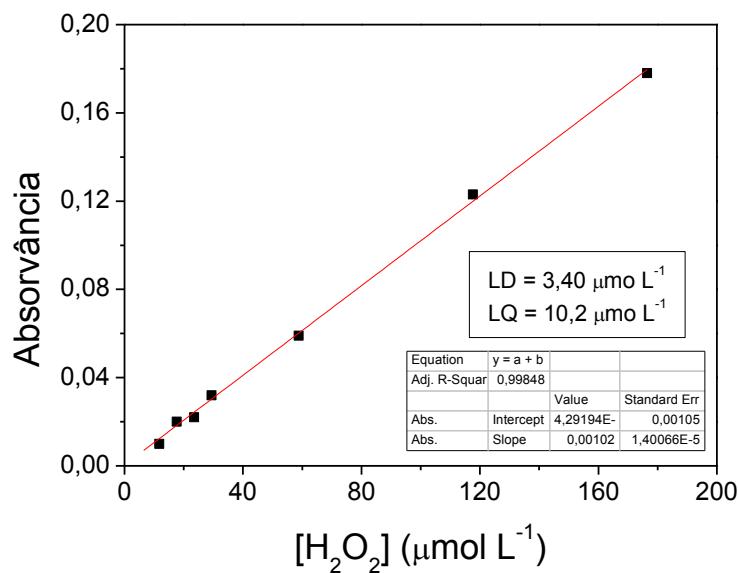
Na Eq. 25, \bar{X} é a média dos valores dos brancos da amostra, t é a distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança s é o desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

$$LQ = 3,3XLD \quad (26)$$

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do equipamento foram respectivamente 0,038 e 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Em relação ao H_2O_2 , os valores do LD e do LQ (3,40 e 10,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente) da curva analítica de calibração para a determinação do H_2O_2 (Figura 8).

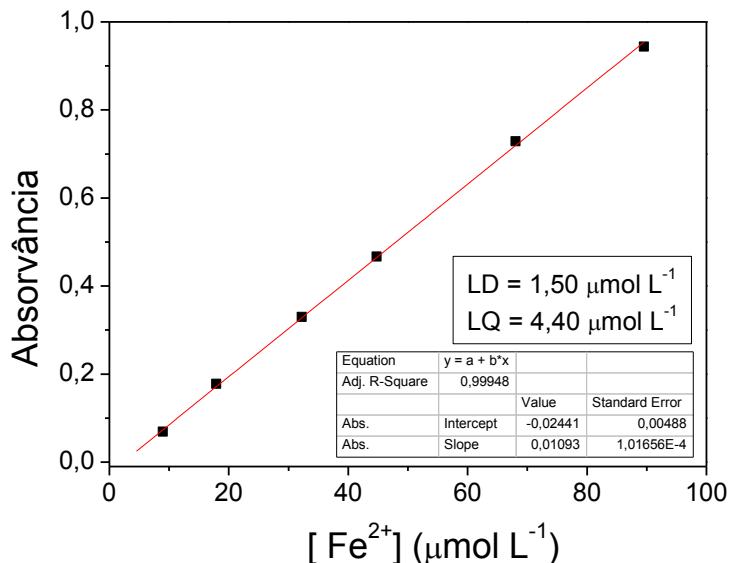
Figura 8: Curva analítica de calibração para determinação de H_2O_2 , com utilização de oxalato de titânio.



Fonte: Autor, 2017.

A curva analítica de calibração utilizada para a determinação de ferro (Figura 9) dissolvido apresenta valor de LQ coerente para a determinação e/ou monitoramento das concentrações das espécies de ferro utilizadas durante os experimentos, exceto para os experimentos feitos com 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro, cuja concentração de ferro encontra-se abaixo do LQ do equipamento (4,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$).

Figura 9: Curva analítica de calibração para determinação de ferro total dissolvido.

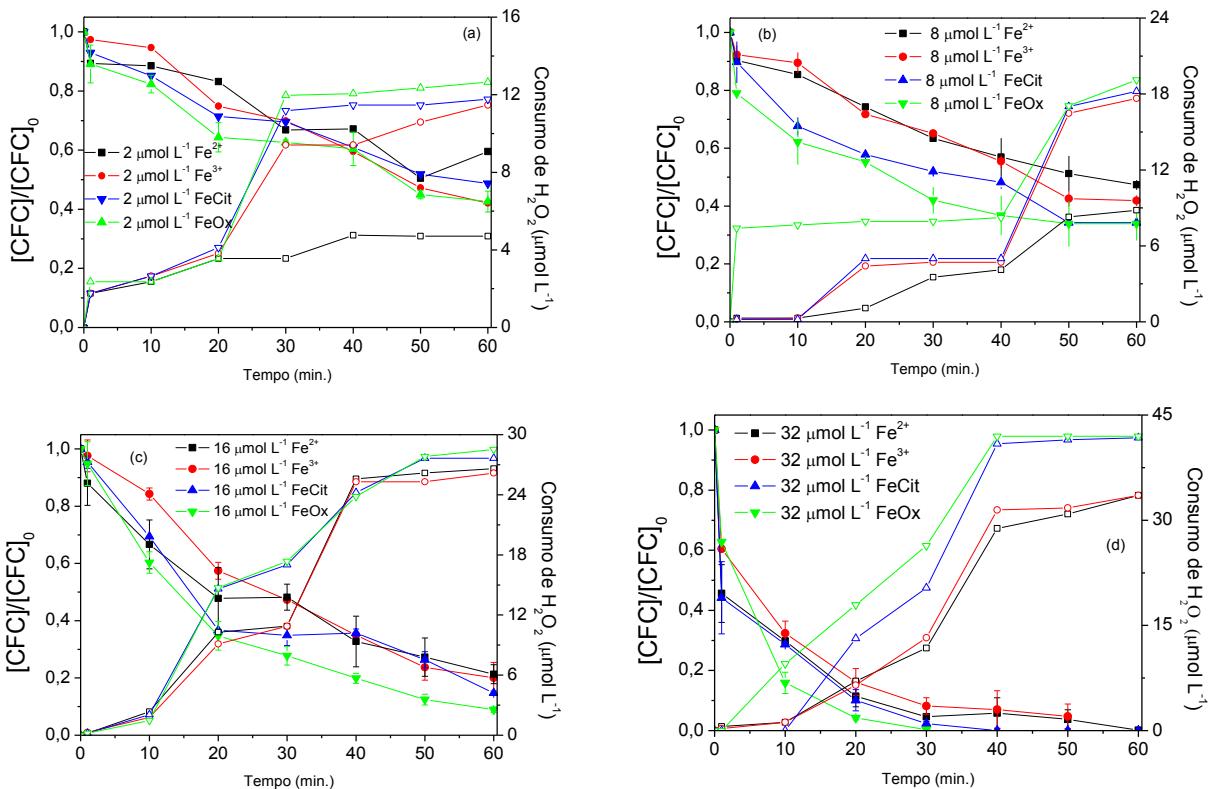


Fonte, Autor, 2017.

5.1.2. Influência das espécies e da concentração de ferro na degradação de CFC

As fontes e a concentração de ferro constituem um dos parâmetros operacionais para eficiência do processo foto-Fenton, haja visto que doses excessivas de ferro contribuem para eliminação de radicais HO[•] (RAHIM POURAN, ABDUL AZIZ e WAN DAUD, 2015). Por outro lado, a utilização dos complexos orgânicos de ferro no processo contribui para o aumento da eficiência de absorção da luz, uma vez que estes estendem a banda de absorção para a região do visível (MACHULEK JR. et al., 2012). Neste contexto, foi avaliada a influência das espécies (Fe²⁺, Fe³⁺, FeCit e FeOx) e concentração (2, 8, 16 e 32 μmol L⁻¹) de ferro na degradação do CFC utilizando uma concentração inicial de 44 μmol L⁻¹ de H₂O₂ a pH inicial 2,7 (Figura 10).

Figura 10: Influência das espécies e da concentração ((a) 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (b) 8 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (c) 16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (d) 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de ferro (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) na degradação do CFC em água deionizada durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{pH} = 2,7$.



Fonte: Autor, 2017.

A concentração de ferro influenciou o decaimento e a eficiência de degradação do CFC (Figura 10-símbolos fechados), obtendo-se melhores resultados na presença da maior concentração de ferro avaliada (Figura 10d-símbolos fechados). Isso é explicado pela grande quantidade de radicais hidroxila gerados, conforme observado pelo monitoramento do consumo de H_2O_2 (Figura 10-símbolos abertos).

Em relação às espécies de ferro, não foi observada influência no decaimento e eficiência de degradação do CFC com 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ferro (Figura 10a). Isto é devido à rápida degradação dos complexos de ferro à concentração de ferro avaliada. Assim, em poucos minutos de reação, não existem complexos FeCit ou FeOx e a reação ocorre pela fotólise de aquo-complexos das espécies de ferro. Por outro lado, obteve-se uma maior eficiência e decaimento da concentração de CFC utilizando complexos de ferro e altas concentrações de ferro (Figuras 10b, c, d).

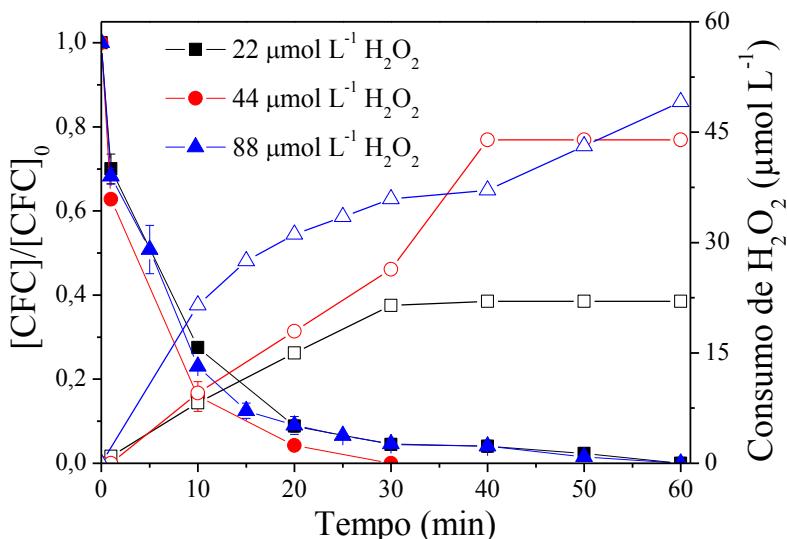
Este fato é devido ao maior rendimento quântico de geração Fe²⁺ utilizando complexos de ferro quando comparado aos sais de ferro (FAUST e HOIGNE, 1990; SOARES et al., 2015). Além disso, observou-se uma diferença significativa no decaimento da concentração do CFC na presença de 32 μmol L⁻¹ FeOx e Fecit (Figura 10d). Usando FeOx, a concentração de CFC estava abaixo de LQ (<0,12 μmol L⁻¹) após 30 min, enquanto que 40 min foram necessários usando FeCit (Figura 10d), o que é justificado pelo alto rendimento quântico de geração de Fe²⁺ usando FeOx (CLARIZIA et al., 2017).

Portanto, 32 μmol L⁻¹ de FeOx foi escolhido como a melhor concentração espécie de ferro a ser usada nos próximos experimentos.

5.1.3. Influência da concentração do H₂O₂ na degradação do CFC

A concentração do H₂O₂ é um importante parâmetro a ser avaliado durante o processo foto-Fenton, uma vez que a eficiência do processo aumenta até uma determinada concentração. Para isso, a influência da concentração do H₂O₂ (22, 44 e 88 μmol L⁻¹) foi avaliada na degradação do CFC utilizando uma concentração inicial de 32 μmol L⁻¹ de FeOx e pH 2,7 (Figura 11).

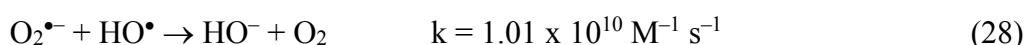
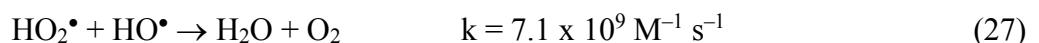
Figura 11: Influência da concentração do H₂O₂ na degradação do CFC (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) em água deionizada durante o processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 μmol L⁻¹; [FeOx] = 32 μmol L⁻¹ e pH = 2,7.

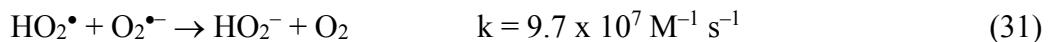
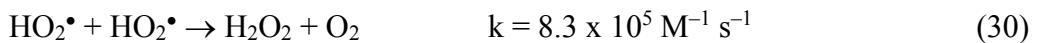
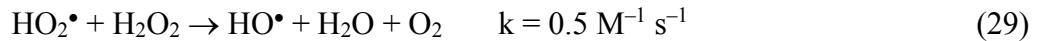


Fonte: Autor, 2017.

Para uma concentração inicial de H₂O₂ igual a 22 μmol L⁻¹, ocorreu um decaimento expressivo do CFC nos primeiros 20 minutos, mantendo-se quase constante após 20 min de tratamento devido ao consumo completo de H₂O₂ (Figura 11-símbolos abertos). Aumentando a concentração de H₂O₂ de 22 a 44 μmol L⁻¹, ocorreu um aumento do decaimento e da eficiência de degradação do CFC, o que resultou em uma redução do tempo de tratamento, atingindo o LQ (<0,12 μmol L⁻¹) após 30 min (Figura 11-símbolos fechados).

No entanto, o aumento adicional da concentração de H₂O₂ de 44 a 88 μmol L⁻¹, diminuiu o decaimento e a eficiência de degradação do CFC (Figura 11-símbolos fechados), aumentando novamente o tempo de tratamento para 60 min. Isto é devido ao fato de o excesso de H₂O₂ atuar como um sequestrador de radicais HO• (Eq. 16, 17 e 27-31) (NOGUEIRA et al., 2007; TROVÓ et al., 2013) e, por outro lado, este fato é reforçado pela quantidade de H₂O₂ consumido, haja visto que ocorreu um alto consumo de H₂O₂ com 88 μmol de L⁻¹ (Figura 11-símbolos abertos), mesmo resultando em uma redução da concentração do CFC e maior tempo de tratamento em comparação com 44 μmol L⁻¹, o que é devido às reações paralelas ineficientes (Figura 11 - símbolos fechados).



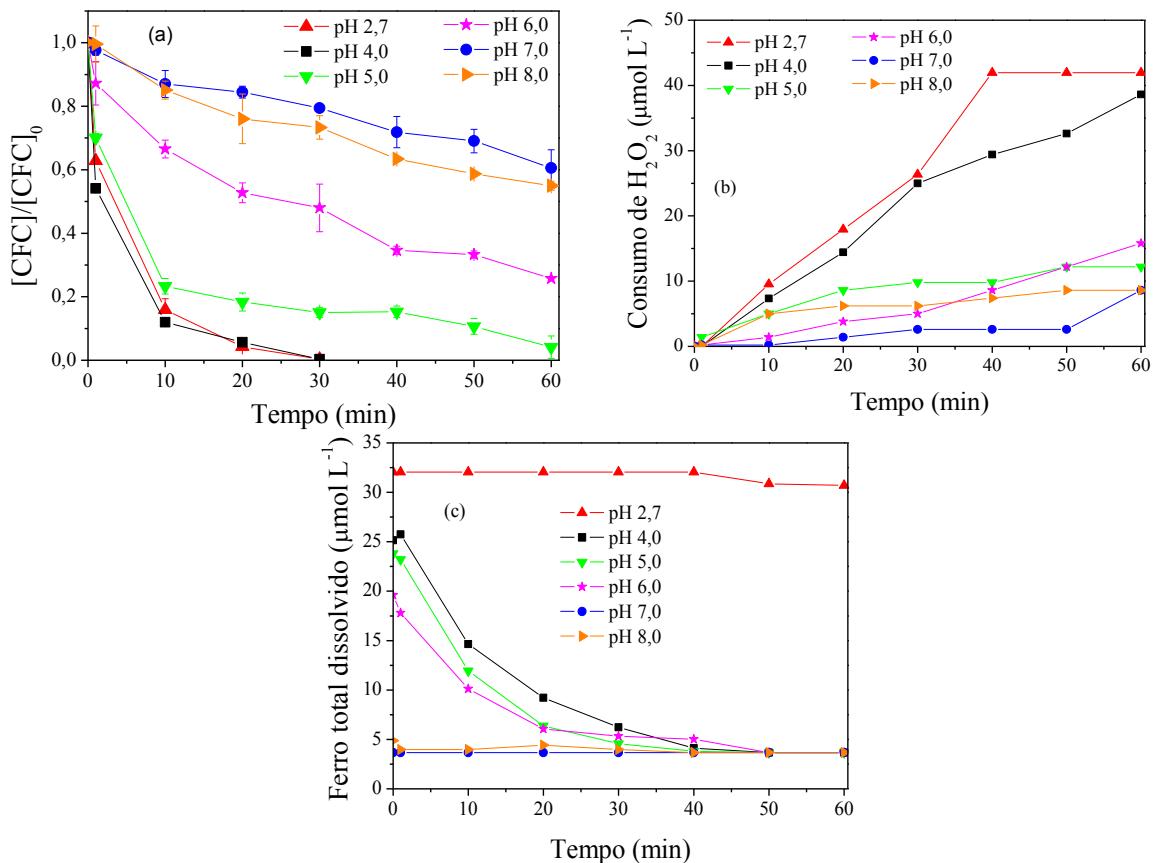


Com base nos resultados acima, a concentração de 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 foi escolhida como a concentração mais viável e utilizada nos experimentos subsequentes.

5.1.4. Influência do pH na degradação do CFC

A influência do pH inicial (de 2,7 até 8,0) foi avaliada durante a degradação do CFC pelo processo foto-Fenton (Figura 12) utilizando as concentrações iniciais de 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx e 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

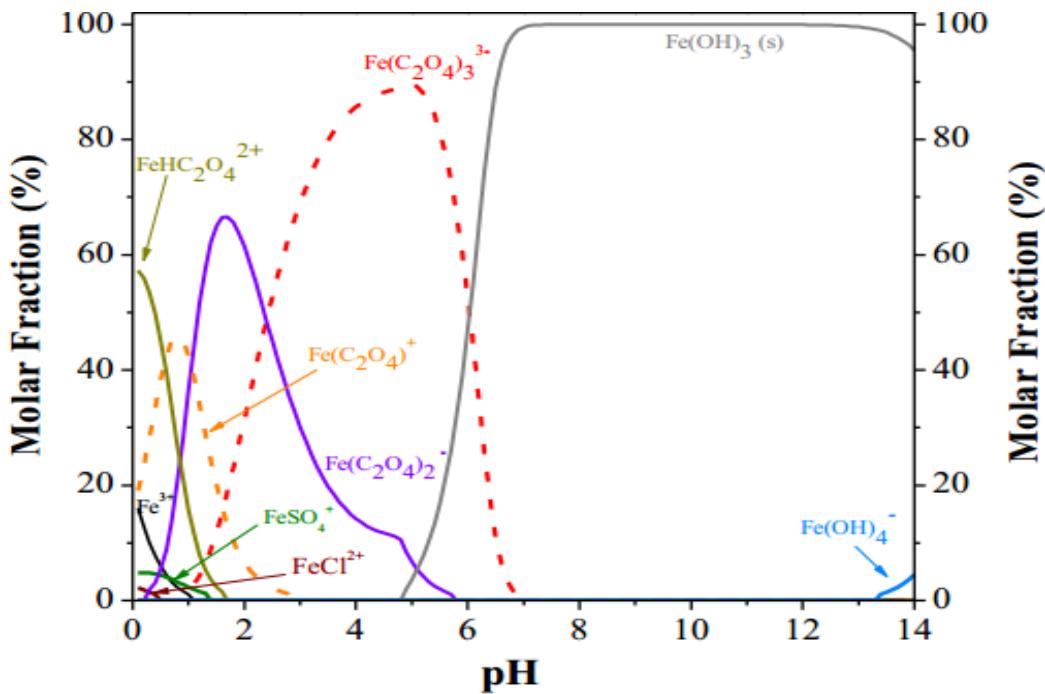
Figura 12: Influência do pH na (a) degradação da CFC, (b) consumo de H_2O_2 e (c) ferro total dissolvido durante o processo foto-Fenton: Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2017.

O aumento do valor do pH diminui o decaimento e a eficiência de degradação do CFC (Figura 12a). Isso pode ser explicado pela fotoatividade diferente das diferentes espécies de complexos de ferro em função de pH (BALMER e SULZBERGER, 1999; DOUMIC et al., 2015). Em pHs entre 2,7 e 4,0, o ferro permanece como $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ e $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, sendo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ a espécie predominante (Figura 13), que é o complexo de ferro mais fotoativo (FAUST e ZEPP, 1993), conforme confirmado pelo maior consumo de H_2O_2 nos pHs iniciais 2,7 e 4,0 (Figura 12b), que gerou os melhores resultados da degradação do CFC (Figura 12a). Em pH inicial 5,0, a espécie predominante do complexo de ferro é $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (90%) (Figura 13), que é o complexo ferrioxalato mais estável. Neste valor de pH, a presença de espécies de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ representa apenas 5% (Figura 13), o que justifica os resultados obtidos (Figura 12a). Em pH inicial 6,0, o complexo de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ não existe e as espécies de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ atingem equilíbrio numa fração molar de cerca de 50% (Figura 13) e, aumentando o pH de 7,0 para 8,0, a maior parte do ferro está na forma de precipitado (DOUMIC et al., 2015). Isso pode ser reforçado pelo baixo valor do ferro total dissolvido (Figura 12c).

Figura 13: Diagrama de especiação de complexos férricos em função do pH: Condições iniciais: $[\text{Fe}^{3+}] = 7,16 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 2,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{Cl}^{-1}] = 2,14 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

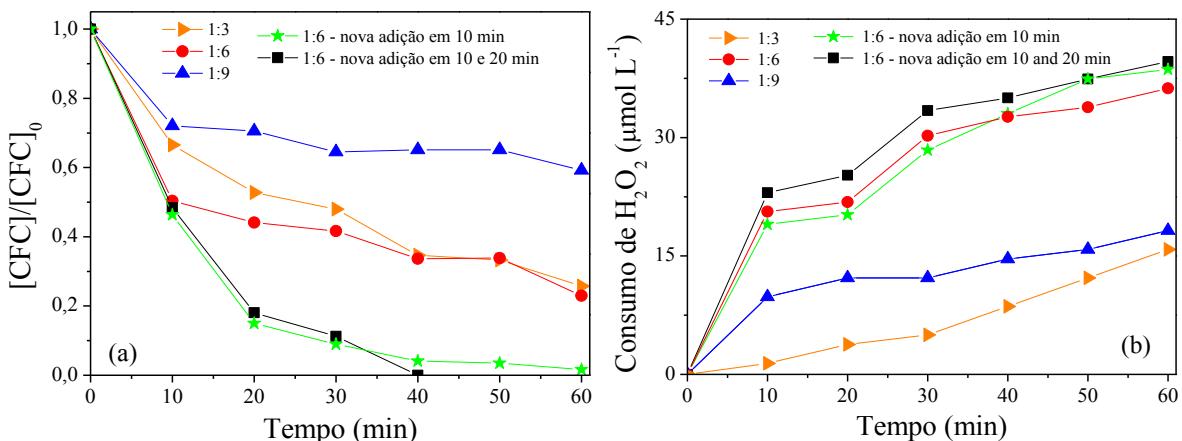


Embora os melhores resultados tenham sido obtidos a pH inicial entre 2,7 e 4, essa faixa de pH é inadequada para uma aplicação real (PIGNATELLO, 1992).

Com vista nisso, foram realizados novos experimentos em pH inicial 6,0 avaliando o excesso de ligante oxalato (Figura 14), visando evitar a precipitação de ferro durante a degradação de FeOx, como observado em estudos anteriores que trabalham em condições quase neutras (DE LUCA, DANTAS e ESPLUGAS, 2014; SOUZA et al., 2014; CLARIZIA et al., 2017).

Os experimentos foram inicialmente realizados usando FeOx (preparado *ex situ*) na concentração inicial de $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ e, sendo adicionado inicialmente um excesso do ligante de oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) de 96 e $192 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 14a), para gerar as razões molares de ferro/oxalato de 1:6 e 1:9, respectivamente.

Figura 14: Influência da proporção molar ferro/oxalato na (a) degradação de CFC e (b) consumo de H_2O_2 na degradação de CFC durante o processo foto-Fenton: Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.



Fonte: Autor, 2017.

Com base nos resultados da Figura 14a, o controle da relação ferro/oxalato é essencial para alcançar uma melhor eficiência da degradação do CFC em condições quase neutras. Uma melhora no decaimento da concentração do CFC nos primeiros 30 min, principalmente considerando 10 min, foi obtida usando a razão molar de ferro/oxalato de 1:6 quando comparado a razão 1:3 (Figura 14a). Um comportamento semelhante foi observado durante a mineralização do diclofenaco usando uma razão molar de ferro/oxalato de 1:9 (SOUZA et al., 2014). Por outro lado, aumentando o excesso de ferro/oxalato para 1:9, obteve-se uma redução no decaimento e eficiência de degradação do CFC (Figura 14a). Isso ocorre uma vez que o oxalato pode não se complexar completamente com íons férricos em solução e, portanto, o

excesso de oxalato compete com CFC por radicais hidroxila, reduzindo sua degradação (SOARES et al., 2015).

Uma vez que ocorreu uma melhora nos primeiros 30 min usando a proporção molar de ferro/oxalato de 1:6 e nenhuma diferença significativa ocorreu entre 30 e 60 min de tratamento usando as razões molar ferro/oxalato de 1:3 e 1:6, novos experimentos começando com 1:6 e realizando múltiplas adições de 92 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato durante o tratamento foram realizados, a fim de aumentar o decaimento e eficiência de degradação do CFC (Figura 14a).

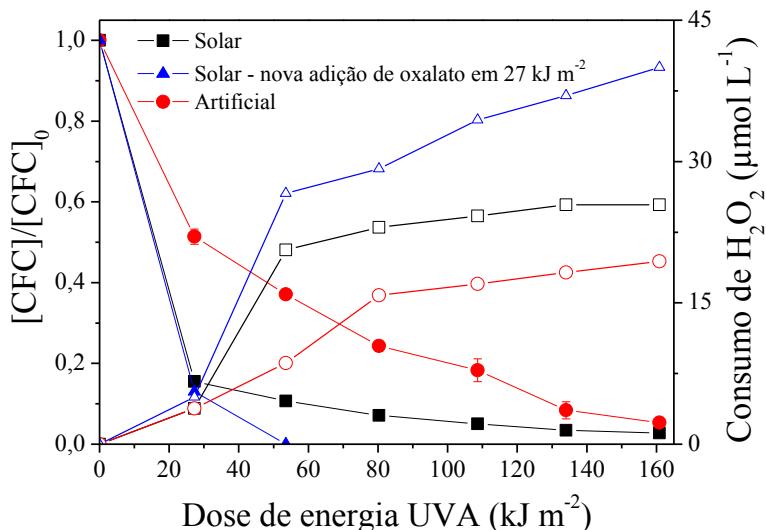
Uma nova adição de 96 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato em 10 min contribuiu para a melhoria da eficiência de degradação do CFC, atingindo 85% após 20 min de tratamento. No entanto, obteve-se um decaimento lento entre 20 e 60 min de tratamento.

Assim, foi feito outro experimento, fazendo duas novas adições de 96 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato em 10 e 20 min, respectivamente (Figura 14a), resultando em um excesso total de 288 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato. Conforme observado, as adições múltiplas melhoraram a velocidade e a eficiência da degradação do CFC, uma vez que sua concentração ficou abaixo da LQ ($<0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 40 min de tratamento (Figura 14a), equivalente a uma dose de energia acumulada UVA de 54 kJ m^{-2} .

5.1.5. Identificação dos PDs do CFC e avaliação da toxicidade aguda para *V. fischeri*

Com o objetivo de identificar os principais PDs e monitorar a evolução da toxicidade para a bactéria *V. fischeri*, foi realizado um novo experimento sob radiação artificial usando 32 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx, 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH 6,0, mas aumentando o tempo de tratamento até 120 minutos, equivalente a uma dose de energia acumulada UVA de 161 kJ m^{-2} . Neste caso, as amostras foram coletadas a cada 20 min, acumulando-se nesse intervalo, uma dose de energia UVA de 27 kJ m^{-2} (Figura 15). Na sequência, foram realizados dois experimentos sob radiação solar e as amostras foram coletadas após atingir a mesma dose de energia UVA obtida sob radiação artificial (Figura 15).

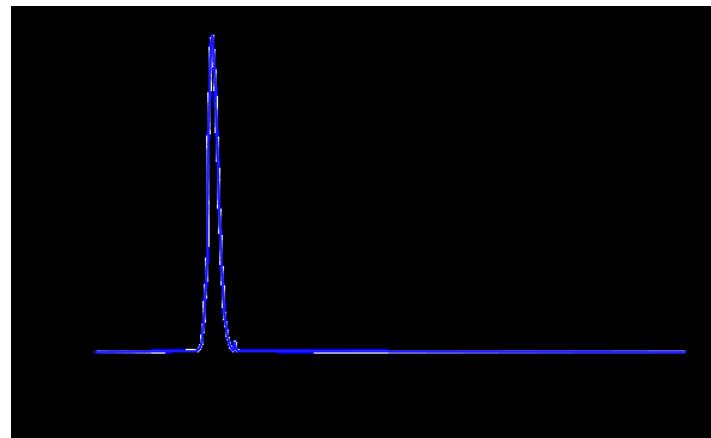
Figura 15: Perfil de degradação do CFC durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.



Fonte: Autor, 2017.

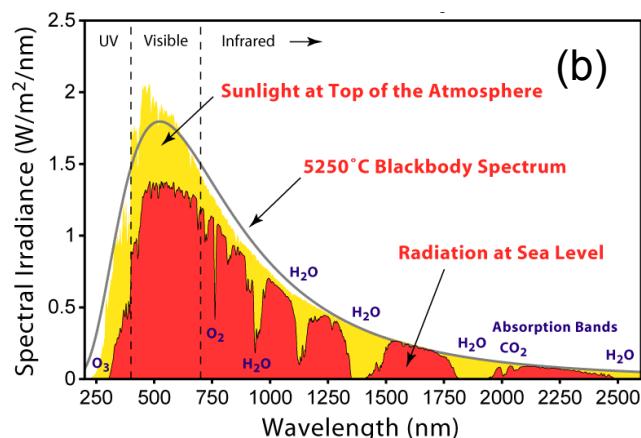
O aumento do tempo de tratamento de 60 para 120 min (dose de energia UVA aumentada de 80 para 161 kJ m^{-2}) sob radiação artificial e sem novas adições do ligante oxalato, aumentou a eficiência da degradação do CFC de 75% para 95% (Figura 15). Por outro lado, em termos de velocidade, ocorreu uma degradação mais rápida do CFC sob radiação solar quando comparada à radiação artificial, atingindo, respectivamente, 85% contra 49% de degradação de CFC após 27 kJ m^{-2} (Figura 15). Isto é devido ao maior espectro fornecido pela radiação solar, que beneficia a absorção de radiação por FeOx usando radiação solar (Figuras 16b e d). Como consequência, podem ser alcançados maiores rendimentos quânticos de formação de Fe^{2+} e produção de radicais hidroxila, proporcionando uma degradação mais eficiente. Os resultados obtidos na comparação entre fotólise e degradação do CFC através do processo foto-Fenton usando FeOx (Figura 17b) justificam o consumo mais rápido do CFC sob irradiação solar. Após uma dose de energia acumulada UVA de 27 kJ m^{-2} , 78% do CFC foi degradado usando radiação solar, enquanto utilizando radiação artificial e essa mesma dose de energia UVA, apenas 30% de degradação foi atingida. (Figura 17b).

Figura 16: Espectro típico de: (a) uma lâmpada fluorescente de luz negra, (b) distribuição da radiação solar na terra e (c) espectro de solução aquosa de $6,19 \mu\text{mol L}^{-1}$ de CFC e d) espectro de solução de $32 \mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx.



Intensity (counts): Intensidade (contagens); **Wavelength:** Comprimento de onda.

Fonte: Autor, 2017

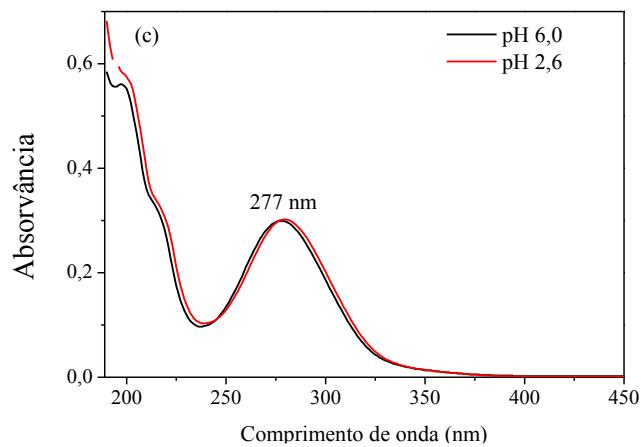


Sunlight at Top of the Atmosphere: Luz solar no topo da atmosfera; **5250° C Blackbody**

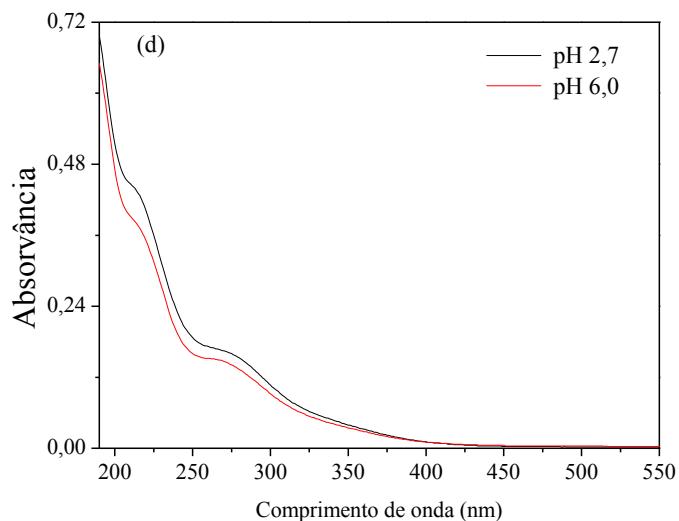
Spectrum: Espectro negro a 5250°C ; **Radiation at Sea Level:** Radiação no nível do mar;

Absorption Bands: Bandas de Absorção.

Fonte: Adaptado de: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solar_Spectrum.png.

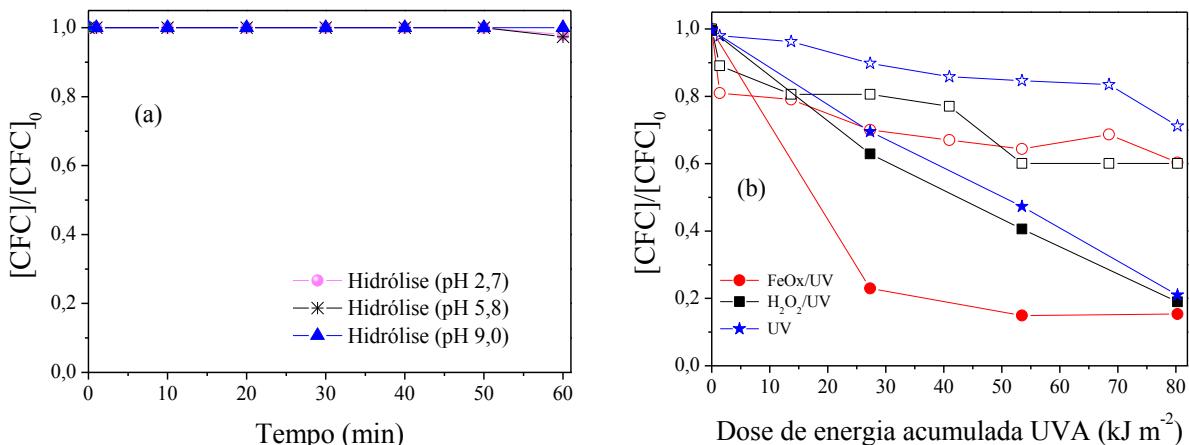


Fonte: Autor, 2017.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 17: Degradção de CFC em água deionizada por (a) hidrólise (pH 2,7; 5,8 e 9,0) e (b) fotólise sob radiação solar (símbolos fechados) e artificial (símbolos abertos) em pH inicial 6,0. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Fonte: Autor, 2017.

O CFC não sofreu hidrólise para os diferentes valores de pH (Figura 17a). Também foi observado que houve apenas 29% de fotodegradação do CFC sob radiação artificial enquanto sob radiação solar, foi obtida 79% de degradação do CFC após uma dose de energia UVA de 80 kJ m^{-2} (Figura 17b). Conforme esperado, a adição de H_2O_2 sob radiação solar não aumentou a eficiência de degradação do CFC comparativamente à fotólise solar do fármaco. Uma pequena melhora foi obtida somente sob radiação artificial (Figura 17b), o que é justificado pelas diferenças espectrais das fontes de radiação (Figuras 16a e b).

Por outro lado, a adição de FeOx sob radiação solar apenas melhorou a degradação em termos de cinética de degradação.

É importante enfatizar que durante a excitação eletrônica de complexos de Fe (III) na presença de oxigênio dissolvido, podem ser geradas espécies reativas de oxigênio do processo de transferência de elétrons entre Fe^{2+} e O_2 . Como consequência, pode ocorrer geração *in situ* de H_2O_2 , o que pode favorecer a produção de radicais hidroxila, bem como espécies extra oxidativas (O_2^\cdot/HO_2^\cdot e R^\cdot), justificando a degradação do CFC mediada pelo processo foto-Fenton sem a adição de H_2O_2 (BALMER e SULZBERGER, 1999; VILLEGRAS-GUZMAN et al., 2017; ZUO e DENG, 1997; ZUO e HOIGNÉ, 1992; BATISTA, COTTRELL e NOGUEIRA, 2014). Além disso, a influência expressiva da radiação solar na degradação do CFC quando comparada à reação sob irradiação artificial deve estar relacionada à grande sobreposição entre o espectro de absorção do CFC (Figura 16c) e o espectro solar, quando comparado ao espectro de emissão da lâmpada (Figuras 16a

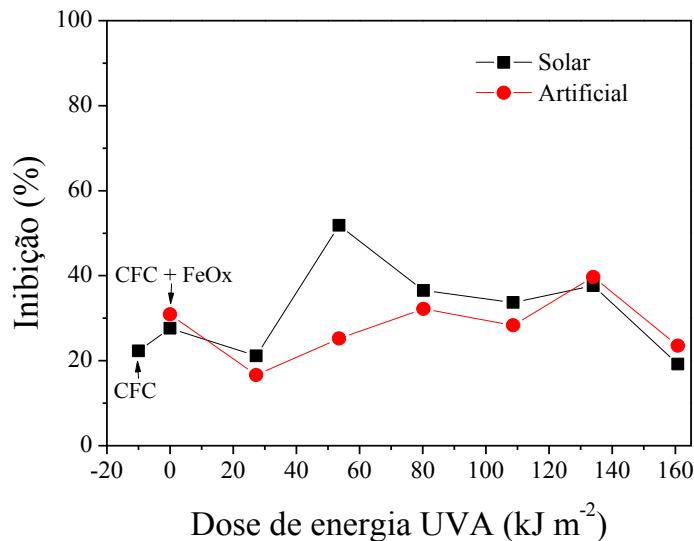
e b). Um comportamento semelhante também foi observado durante a degradação do fipronil por fotocatálise heterogênea sob irradiação artificial e solar (GOMES JÚNIOR et al., 2017).

Embora uma degradação mais rápida do CFC sob irradiação solar tenha ocorrido em uma dose de energia acumulada UVA de 27 kJ m^{-2} , aumentando a dose de energia UVA até 161 kJ m^{-2} , a mesma eficiência de degradação foi alcançada usando ambas fontes de radiação (Figura 15). Por outro lado, sob irradiação solar e fazendo uma nova adição de $96 \mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato nos primeiros 27 kJ m^{-2} de dose de energia acumulada UVA, a concentração de CFC ficou abaixo do LQ ($< 0,12 \mu\text{mol L}^{-1}$) após apenas 54 kJ m^{-2} (Figura 15).

Usando a radiação artificial, este comportamento só foi possível para a mesma dose de energia UVA (equivalente a 40 minutos de radiação artificial) utilizando um grande excesso de oxalato – $288 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 14a). Assim, esses resultados demonstram a viabilidade do uso da radiação solar em comparação com a radiação artificial, o que pode ser extremamente vantajoso devido à redução dos custos de energia.

Além disso, não foi observada toxicidade para *V. fischeri* para a solução inicial de CFC na ausência e na presença de FeOx ($32 \mu\text{mol L}^{-1}$). O mesmo para os seus PDs (Figura 18), com exceção das amostras coletadas em uma dose de energia acumulada UVA de 54 kJ m^{-2} nos experimentos sob irradiação solar. Neste caso, observou-se uma inibição de 51%, sugerindo a existência de PDs de maior toxicidade neste material. Aumentando o tempo de tratamento, a toxicidade diminuiu como consequência da degradação desses PDs (Figura 18).

Figura 18: Perfil de inibição para a bactéria *V. fischeri* durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 32 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.

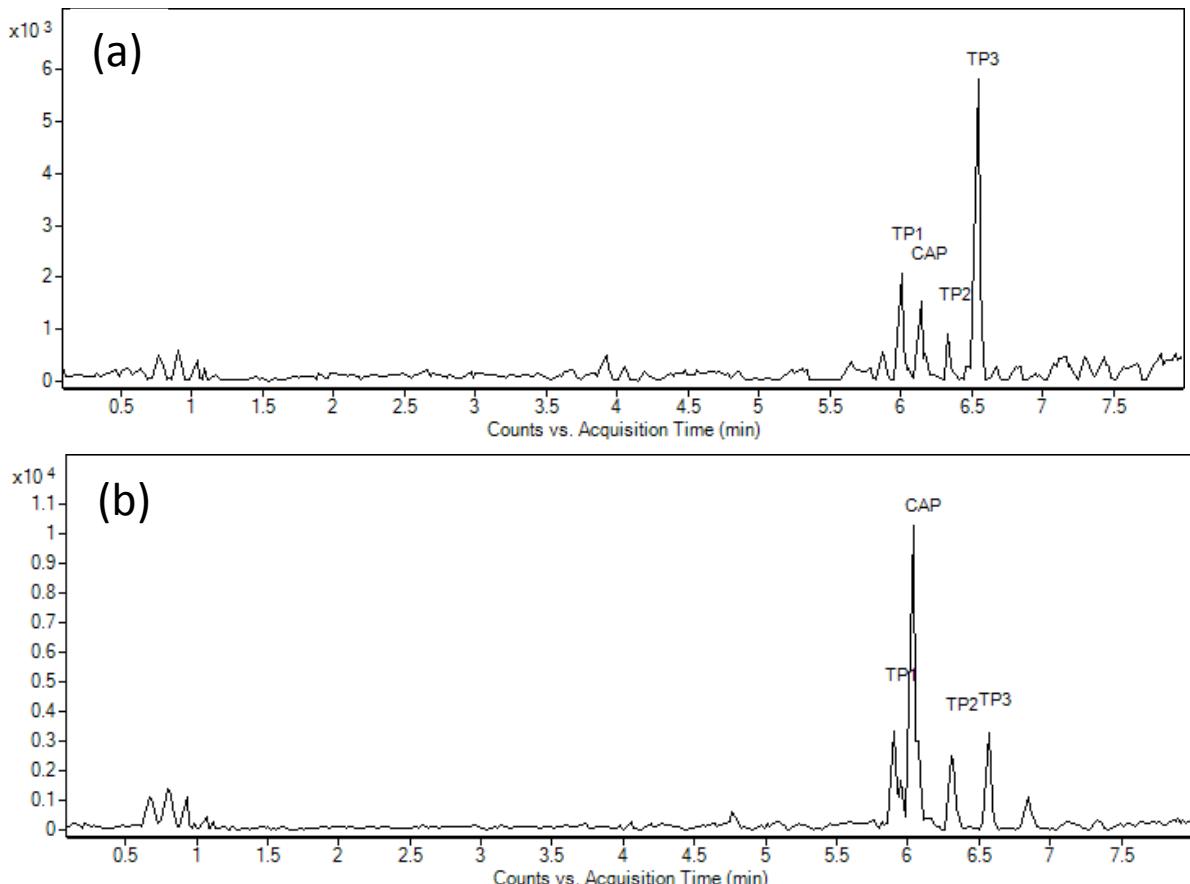


Fonte: O Autor, 2017.

Esta diferença pontual na toxicidade pode ser uma consequência da formação de PDs diferentes, ou os mesmos, mas em diferentes concentrações. Assim, as amostras foram submetidas a uma análise LC-MS-Q-TOF com o objetivo de identificar os principais PDs em cada processo. No entanto, nessas condições, não foi possível observar a geração de PDs devido à baixa concentração inicial de CFC utilizada. Neste contexto, foram realizados novos experimentos com as mesmas condições de reagentes, mas com aumento dez vezes maior na concentração de CFC, o que resolveu essa limitação.

Durante a degradação do CFC pelo processo foto – Fenton, foi possível identificar três PDs por análise Q-TOF-LC-MS/MS, como mostrado no cromatograma apresentado na Figura 19.

Figura 19: Cromatograma Q-TOF-LC-MS/MS após (a) 160 kJ m⁻² e (b) 122 kJ m⁻² durante a degradação do CFC sob radiação (a) artificial e (b) solar. Condições iniciais: [CFC] = 20 μmol L⁻¹; [FeOx] = 32 μmol L⁻¹; [H₂O₂] = 44 umol L⁻¹; pH = 6,0.



CAP = CFC; TP1 = PD1; TP2 = PD2; TP3 = PD3.

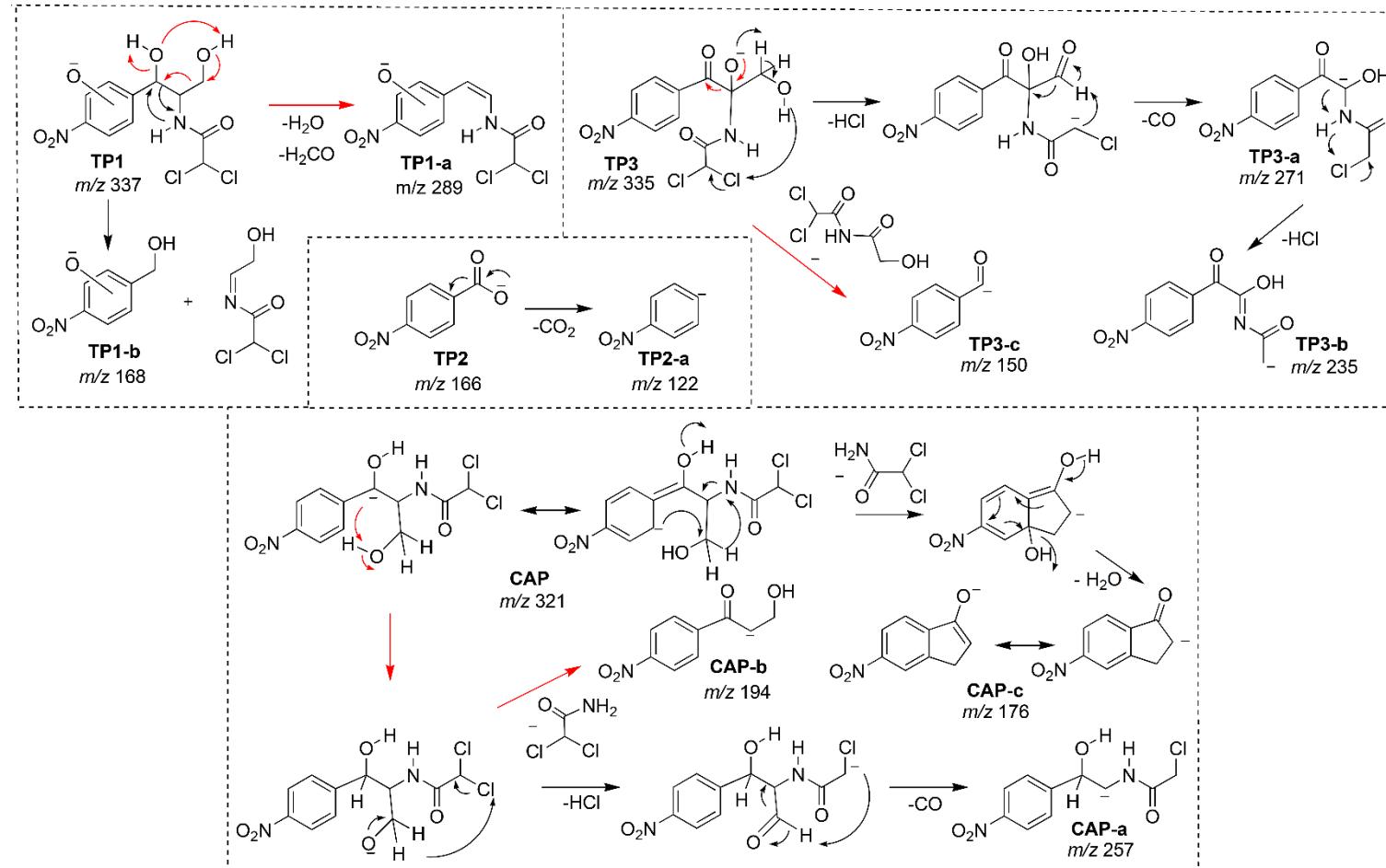
A existência de um desses produtos de transformação (PD3) não foi até então relatada na literatura. A Tabela 7 mostra informações úteis sobre os compostos identificados e a Figura 20 apresenta uma proposta de fragmentação para CFC e os PDs identificados.

Tabela 7: Medições de massas acuradas encontradas mediante análises Q-TOF-LC-MS/MS (modo negativo) de CFC e PDs durante o processo foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: [CFC] = $20,1 \pm 0,9 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$; [FeOx] = $32 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$; [H₂O₂] = $44 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.

Composto	t_r (min)	Fórmula	Massa calculada [M-H]⁻	Radiação artificial*			Radiação solar**		
				Massa experimental [M-H]⁻	Erro (ppm)	LDE[#]	Massa experimental [M-H]⁻	Erro (ppm)	LDE[#]
PD1	6,008	C₁₁H₁₁Cl₂N₂O₆⁻	336,9994	337,0003	-2,12	6,5	337,0006	-0,52	6,5
PD1-a		C ₁₀ H ₇ Cl ₂ N ₂ O ₄ ⁻	288,9783	288,9773	5,16	7,5	288,9806	-6,2	7,5
PD1-b		C ₇ H ₆ NO ₄ ⁻	168,0297	168,0292	6,08	5,5	168,0300	1,23	5,5
CFC	6,143	C₁₁H₁₁Cl₂N₂O₅⁻	321,0045	321,0074	-5,39	6,5	321,0060	-1,33	6,5
CFC -a		C ₁₀ H ₁₀ ClN ₂ O ₄ ⁻	257,0329	257,0334	1,76	6,5	257,0340	-2,89	6,5
CFC -b		C ₉ H ₈ NO ₄ ⁻	194,0453	194,0449	4,96	6,5	194,0457	0,43	6,5
CFC -c		C ₉ H ₆ NO ₃ ⁻	176,0348	176,0342	6,07	7,5	176,0364	-6,92	7,5
PD2	6,343	C₇H₄NO₄⁻	166,0140	166,0146	-0,37	6,5	166,0128	10,73	6,5
PD2-a		C ₆ H ₄ NO ₂ ⁻	122,0242	122,0240	8,8	5,5	122,0243	3,53	5,5
PD3	6,578	C₁₁H₉Cl₂N₂O₆⁻	334,9838	334,9827	4,88	7,5	334,9818	10,06	7,5
PD3-a		C ₁₀ H ₈ ClN ₂ O ₅ ⁻	271,0122	271,0159	-14,18	7,5	271,0185	-19,21	7,5
PD3-b		C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₅ ⁻	235,0355	235,0427	-26,49	8,5	235,0417	-21,67	8,5
PD3-c		C ₇ H ₄ NO ₃ ⁻	150,0191	150,0223	-17,49	6,5	150,0230	-22,23	6,5

*160 kJ m⁻²; **122 kJ m⁻²; t_r = tempo de retenção; [#]ligação dupla equivalente.

Figura 20: Estruturas e proposta de fragmentação para CFC e os PDs identificados.



Fonte: Autor, 2017.

A fragmentação do CFC apresentou as razões m/z de 257, 194 e 176 (Figura 20), como observado anteriormente por Berendsen et al. (2011) (BERENDSEN et al., 2011).

O fragmento iônico m/z 257 parece ser produzido após a eliminação de HCl e CO a partir do CFC ionizado (m/z 321), com a ligação dupla equivalente (LDE) mantida a 6,5 (Tabela 7). A perda do grupo amida e a formação do grupo carbonilo benzílico resultam no fragmento iônico CFC-b (m/z 194), mantendo o valor anterior do LDE. Através de uma análise das estruturas de ressonância, é possível concluir que a carga negativa do íon molecular CFC (m/z 321) deve estar na posição – meta em relação ao nitro – grupo, no anel aromático. Neste caso, é possível formar um anel com a perda do grupo amida e subsequente perda de água, produzindo o íon produto CFC-c (m/z 176) (Figura 20).

O PD1 produziu a razão m/z de 337, para a qual a fórmula de melhor ajuste foi $C_{11}H_{11}Cl_2N_2O_6^-$ (molécula desprotonada) com erro de -0,52 ppm. Esta espécie corresponde à adição de um radical hidroxila à molécula do CFC, o que é consistente com a formação de derivado monohidroxilado, como observado na literatura (GHAUCH et al., 2017; TROVO et al., 2014).

A fragmentação MS/MS do PD1 (m/z 337) apresenta o fragmento iônico PD1-b (m/z 168), confirmando a hidroxilação do anel aromático (Figura 20). Esta espécie, produzida por clivagem entre o carbono benzílico e o resto do PD1, resulta em uma diminuição do valor de LDE de 7,5 (PD1-a) para 5,5 (PD1-b) (Tabela 7). Além disso, o fragmento iônico PD1-a (m/z 289) confirma a estrutura do PD1, uma vez que esse íon é derivado da eliminação de água e formaldeído nesta espécie. O aumento de LDE de 6,5 (PD1) para 7,5 (PD1-a) (Tabela 7) confirma as eliminações para obter o fragmento PD1-a, com a formação de uma ligação insaturada adicional (Figura 20).

A fragmentação MS/MS do fragmento iônico PD2 (m/z 166) resulta na formação de PD2-a, uma espécie iônica com m/z 122 sugerindo a descarboxilação de PD2 (Figura 20), produzindo uma diminuição de LDE de 6,5 (PD2) a 5,5 (PD2-a) (Tabela 7) devido à perda de um grupo carbonilo, de acordo com a literatura (GARCIA-SEGURA, CAVALCANTI e BRILLAS, 2014; GIRI e GOLDER, 2014).

Analizando os dados obtidos para TP3 e comparando com CAP (Tabela 1), obteve-se um aumento de LDE de 6,5 para 7,5. Além disso, a fórmula molecular de PD3 apresenta um átomo de oxigênio extra. Isto sugere que, durante a degradação do CFC, uma insaturação é formada com a adição concomitante de oxigênio (Figura 20).

A fragmentação MS/MS do fragmento iônico PD3 (m/z 335) resulta na formação de PD3-c, uma espécie iônica com m/z 150 e LDE 6,5. O valor de LDE sugere que o oxigênio

adicional não está presente no anel aromático, mas no carbono benzílico como grupo carbonilo. A partir do PD3, o fragmento iônico PD3-a (m/z 271) foi produzido pela perda de HCl e CO (Figura 20), sendo o LDE mantido a 7,5 (Tabela 7). Na sequência, com a perda de HCl, o fragmento PD3-b (m/z 235) foi produzido (Figura 20), com uma insaturação adicional, justificada por um aumento de LDE de 7,5 para 8,5 (Tabela 7).

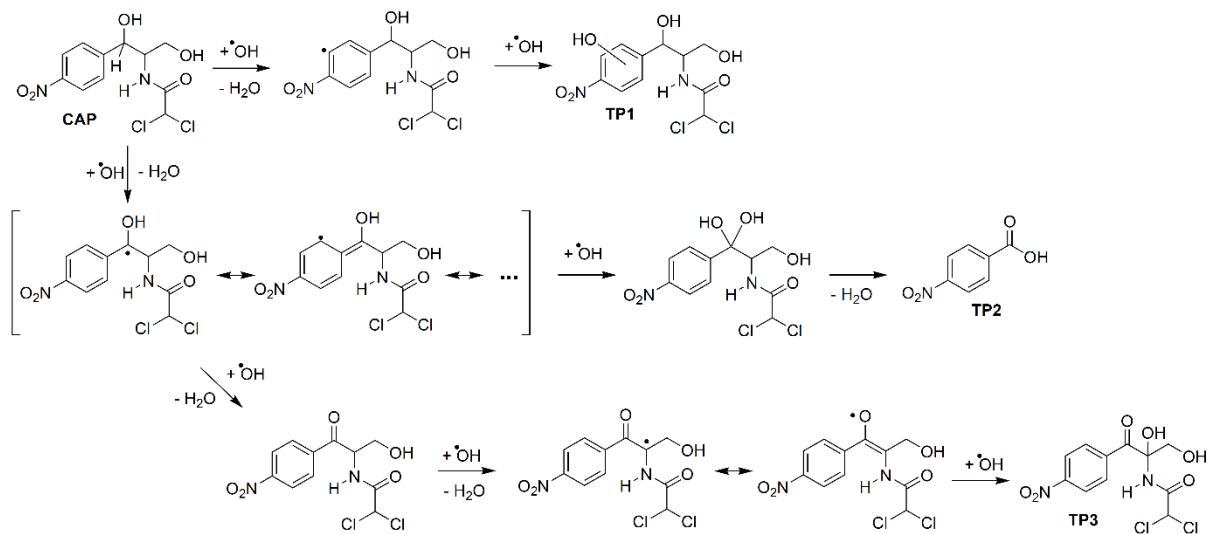
Os mecanismos iniciais propostos para a degradação do CFC mediada pelo processo foto-Fenton sob irradiação solar e artificial são semelhantes, envolvendo o ataque do radical hidroxila (HO^\bullet) (Figura 21).

Com base neste mecanismo, o ataque inicial de HO^\bullet pode ocorrer no anel aromático ou no carbono benzílico, produzindo este último um radical benzílico, estabilizado por estruturas de ressonância (Figura 21).

Novos ataques de HO^\bullet podem ocorrer no radical benzílico de duas maneiras, produzindo o PD2 e o PD3. A adição de HO^\bullet no radical benzílico produz um diol germinal instável, facilmente convertido no ácido carboxílico PD2.

A remoção de hidrogênio do grupo hidroxila no radical benzílico produz um intermediário, que na sequência pode ser atacado por outro HO^\bullet produzindo um radical α -carbonilo, estabilizado por ressonância. Na sequência, é adicionado outro HO^\bullet para produzir o composto PD3.

Figura 21: Mecanismos iniciais propostos para a degradação do CFC.



Fonte: Autor, 2017.

5.2. Água superficial – água do Rio Uberabinha

5.2.1. Caracterização da água do Rio Uberabinha

A amostra de água do Rio Uberabinha que abastece a estação de tratamento de água Bom Jardim de Uberlândia (água bruta) foi coletada para simular uma contaminação real com o CFC. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização desta matriz estão apresentados na Tabela 8.

A água de rio apresenta uma composição complexa, caracterizada pela presença de matéria orgânica e de íons inorgânicos, com destaque para a presença de bacilos de origem fecal (coliformes) e de íons cloreto, nitrato, sulfato e ferro total dissolvido (Tabela 8). Por outro lado, os valores registrados referentes à turbidez, ao odor e à cor são consequência direta da complexidade da composição desta matriz. No entanto, o conhecimento sobre a composição da matriz é de extrema importância, visto que muitos deles podem interferir no processo de degradação.

Tabela 8: Parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da água de rio (bruta), coletada na ETA Bom Jardim.

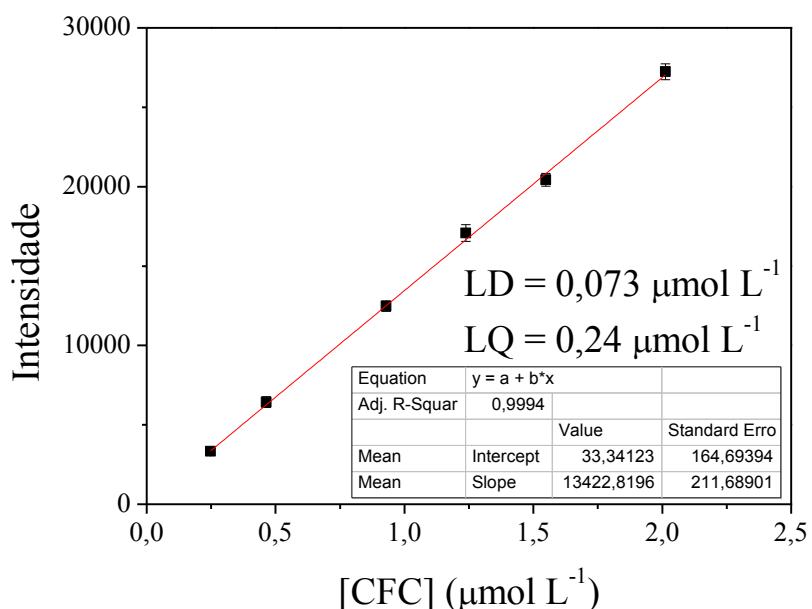
Análise	Resultado
DBO (mg L ⁻¹)	3,70
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	<10,00
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	8,10
pH*	5,8
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	<10,00
Turbidez (NTU)	5,80
Coliformes termotolerantes (UFC mL ⁻¹)	363,00
Cloreto (mg L ⁻¹)	1,39
Ferro total dissolvido (mg L ⁻¹)	0,50
Fluoreto (mg L ⁻¹)	<0,05
Fósforo (mg L ⁻¹)	<0,05
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,94
Nitrito (mg L ⁻¹)	<0,03
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	<0,20
Sulfato (mg L ⁻¹)	0,82
Sulfeto de hidrogênio (mg L ⁻¹)	<0,002
Cor verdadeira (UC)	3,00
Gosto	Presença
Odor	Presença
Clorofila a (µg L ⁻¹)	2,67
Alcalinidade (mg L ⁻¹ CaCO ₃)*	22
Condutividade (µS cm ⁻¹)*	7,2
DQO (mg L ⁻¹)*	13

*Determinado em nosso laboratório
NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez;
UC: Unidade de cor;
UFC: Unidade Formadora de colônia.

Fonte: BIOÉTICA AMBIENTAL.

A determinação cromatográfica do CFC foi feita com base no método analítico avaliado para os experimentos com água deionizada. Contudo, foi feita uma nova curva analítica de calibração (Figura 22) para determinação do fármaco nesta matriz, nas mesmas condições experimentais.

Figura 22: Curva analítica de calibração para quantificação do CFC em água de rio.



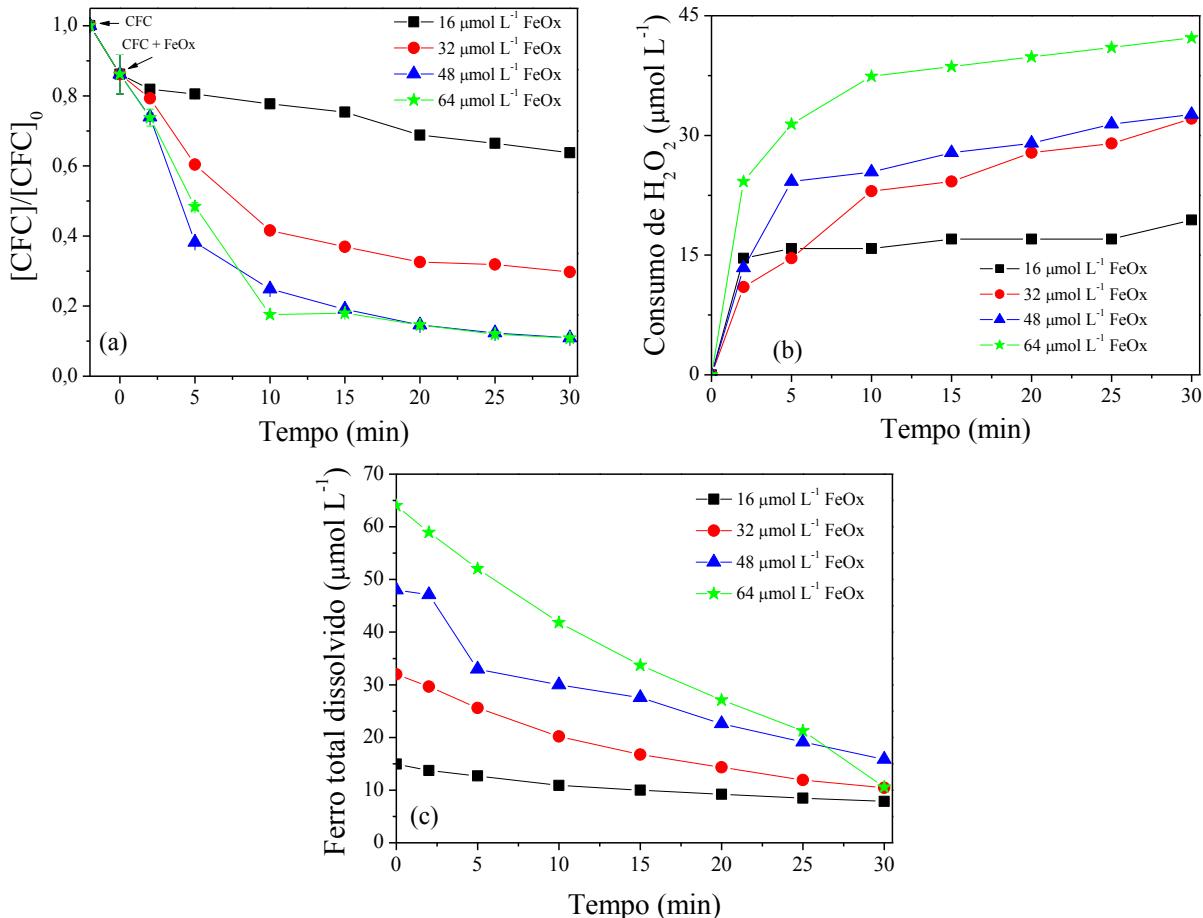
Fonte: Autor, 2017.

Comparando os valores do LD e do LQ do CFC nas duas matrizes (água deionizada e água de rio) (Figuras 7 e 22), uma sensibilidade 2 vezes menor foi obtida para água de rio, o que é justificado pela composição dessa matriz (Tabela 8).

5.2.2. Influência da concentração da espécie FeOx na degradação do CFC

O complexo FeOx foi a melhor espécie de ferro na degradação do CFC em água deionizada, sendo possível degradar eficiente o CFC em pH inicial 6,0. Neste contexto, e considerando o pH natural desta matriz (5,8), inicialmente foi avaliada a influência da concentração (16, 32, 48 e 64 $\mu\text{mol L}^{-1}$) de FeOx na degradação do CFC na presença de 44 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 em pH natural da matriz (5,8).

Figura 23: Influência da concentração de FeOx (a) na degradação de CFC, (b) consumo de H₂O₂ e (c) ferro total dissolvido em água do rio pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 μmol L⁻¹; [H₂O₂] = 44 μmol L⁻¹ e pH natural (5,8).



Fonte: Autor, 2017.

Conforme descrito na discussão sobre a influência da concentração de ferro na degradação do CFC em água deionizada, a concentração de FeOx teve influência na eficiência de degradação do CFC em água de rio (Figura 23a). Neste contexto, foi observado que o consumo de H₂O₂ (Figura 23b) e a eficiência de degradação aumentaram com o aumento da concentração de FeOx de 16 para 32 e 48 μmol L⁻¹, sendo que de 48 para 64 μmol L⁻¹, não houve uma diferença significativa na eficiência e no decaimento da concentração do fármaco (Figura 23a). Isso pode ser explicado pelo fato do excesso de ferro atuar como sequestrador de radicais hidroxila (Eq. 15). Além disso, a absorção da radiação pelo ferro ocorre até uma certa concentração de ferro. Em excesso, ele passa a limitar a penetração de radiação.

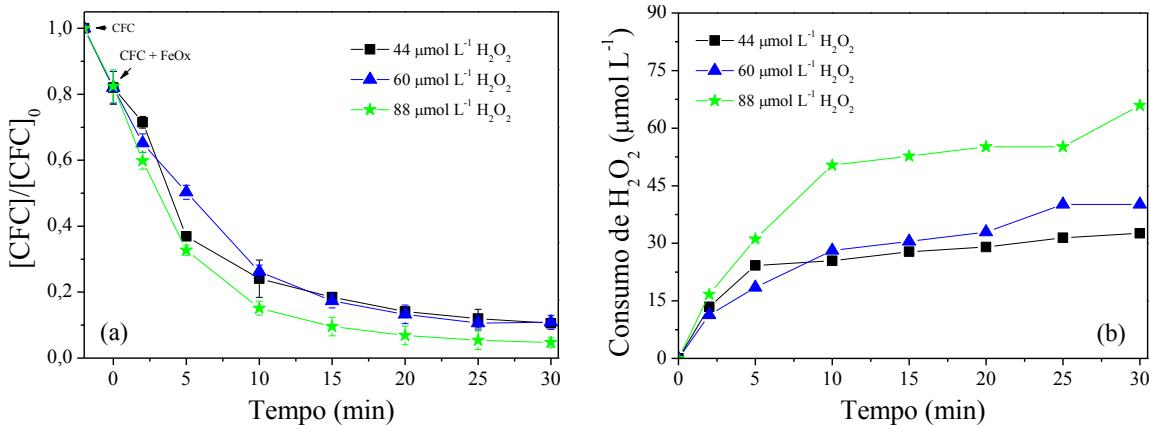
A utilização de 48 e 64 μmol L⁻¹ de FeOx foi responsável por 89% de degradação do CFC, contra 36 e 70% utilizando 16 e 32 μmol L⁻¹, respectivamente. Foi também observada uma semelhança na cinética das reações com 48 e 64 μmol L⁻¹ e, por isso, foi escolhida a menor

concentração ($48 \mu\text{mol L}^{-1}$) como a melhor a ser utilizada para os próximos experimentos de degradação do CFC.

5.2.3. Influência do H_2O_2 e do excesso de ligante na degradação do CFC

À semelhança dos experimentos em água deionizada, a avaliação das concentrações (44, 60 e $88 \mu\text{mol L}^{-1}$) de H_2O_2 foi feita a fim de determinar a melhor concentração deste peróxido para a melhor eficiência de degradação do CFC em água de rio (Figura 24).

Figura 24: Influência da concentração do H_2O_2 na (a) degradação do CFC e (b) consumo de H_2O_2 em água de rio por processo foto-Fenton. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 48 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH natural (5,8).



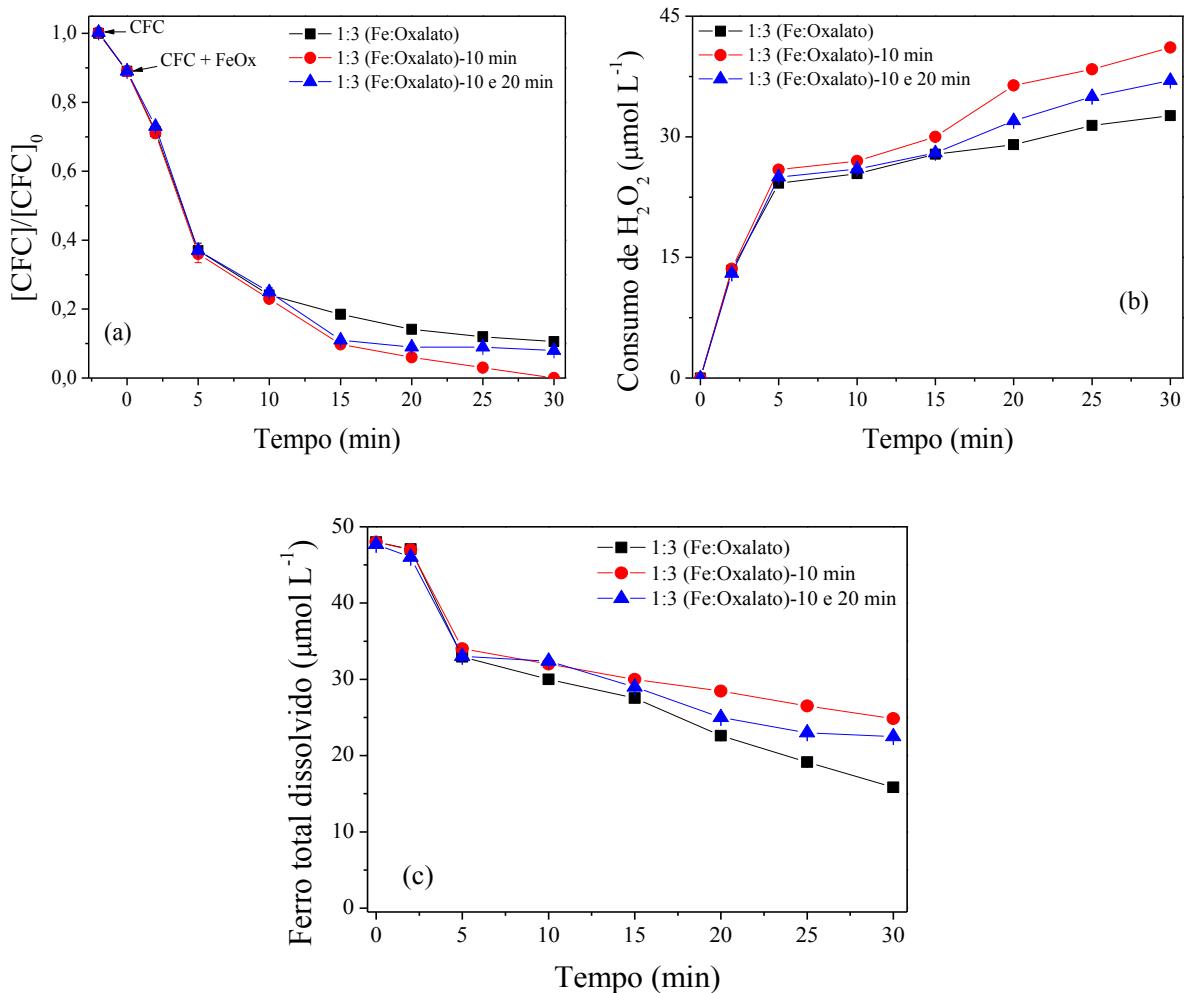
Fonte: Autor, 2017.

Os valores das concentrações avaliadas de H_2O_2 mostraram-se eficientes na degradação do CFC, tendo sido obtida degradação mínima e máxima de 89 e 95%, respectivamente (Figura 24a). O aumento da concentração de H_2O_2 de 44 para $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ não causou sinergismo na eficiência de degradação (Figuras 24a), tendo sido observado que a utilização de $88 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 permitiu a obtenção de 95% de degradação do CFC contra 89% obtido usando 44 e $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 . No entanto, esta pequena diferença não justifica o uso da maior concentração de H_2O_2 , sendo escolhida e utilizada nos próximos experimentos a concentração de $44 \mu\text{mol L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$.

Na sequência, foram feitos experimentos visando evitar a precipitação de ferro, visto que durante o processo foto-Fenton ocorre a fotólise do FeOx e a concentração de ferro dissolvido em solução diminui (Figura 23c). Assim, foram feitos novos experimentos com

adições do ligante oxalato somente em 10 minutos num dos experimentos e, no segundo, em 10 e 20 minutos, considerando a razão molar ferro/oxalato 1:3 (Figura 25).

Figura 25: Influência do excesso de ligante na (a) degradação do CFC, (b) consumo de H_2O_2 e (c) ferro total dissolvido em água de rio por processo foto-Fenton: Condições iniciais: [CFC] = $2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; [FeOx] = $48 \mu\text{mol L}^{-1}$; [H_2O_2] = $44 \mu\text{mol L}^{-1}$ e pH natural (5,8).



Fonte: Autor, 2017.

Conforme descrito nos resultados sobre a degradação do CFC em água deionizada (Figura 14a), o controle da relação ferro/oxalato é essencial para alcançar uma melhor eficiência da degradação do CFC em condições quase neutras e, com base na figura 25a, este controle mostrou-se também essencial para a degradação do CFC em pH natural da água de rio.

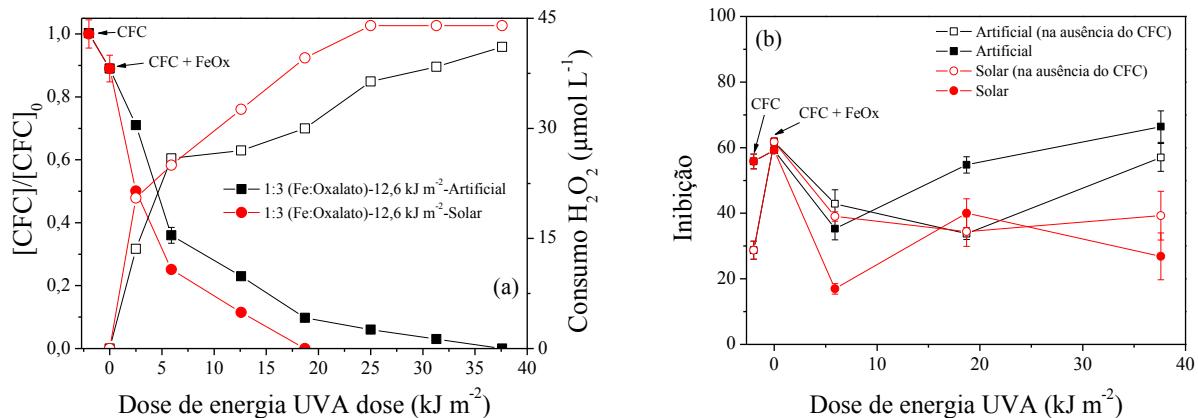
A adição de $144 \mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato em 10 minutos contribuiu para melhor eficiência de degradação do CFC usando a razão molar ferro:oxalato 1:3, uma vez que a concentração do fármaco ficou abaixo do LQ ($<0,24 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 30 min de irradiação (Figura 25a). As adições de $144 \mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato em 10 e 20 min, não resultaram em um sinergismo quando

comparado aos resultados obtidos na ausência de excesso do ligante (Figura 25a). Isso é justificado conforme descrito no item 5.1.4., o excesso de oxalato não é complexado completamente com íons férricos em solução e, portanto, o excesso de oxalato compete com CFC por radicais hidroxila, reduzindo a sua degradação (SOARES et al., 2015). Por outro lado, a maior eficiência de degradação do CFC (Figura 25a) e a maior disponibilidade do ferro total dissolvido (Figura 25c) durante a degradação do CFC com a adição de 144 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de oxalato em 10 minutos, sugere que os íons oxalato complexam completamente com íons férricos e, posteriormente, ocorre a geração de íons Fe^{2+} que, dependendo da disponibilidade da concentração do H_2O_2 , permitem uma nova produção de radicais hidroxila (Figura 25b) e a consequente melhoria na eficiência de degradação do fármaco.

5.2.4. Avaliação da toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*

Após a definição da melhor condição experimental para a degradação do CFC em água de rio e, com o objetivo de monitorar a evolução da toxicidade para a bactéria *V. fischeri*, foram realizados quatro experimentos (Figuras 26a e b), sendo dois de degradação do CFC sob radiação artificial e solar e outros dois de degradação apenas dos componentes da matriz de rio, também sob radiação artificial e solar (Figura 26b), todos usando a melhor condição experimental previamente definida. Para os experimentos sob radiação artificial, as amostras foram coletadas em 5, 15 e 30 minutos, acumulando-se nesse intervalo, uma dose de energia UVA de 5,9, 18,7 e 37,6 kJ m^{-2} , respectivamente (Figura 26a e b), e, sob radiação solar, as amostras foram coletadas após atingir a mesma dose de energia UVA obtida sob radiação artificial (Figura 26a e b).

Figura 26: Perfil de (a) degradação do CFC e (b) inibição para a bactéria *V. fischeri* durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: $[CFC] = 2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[FeOx] = 48 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 44 \mu\text{mol L}^{-1}$; $pH = 5,8$.



À semelhança da degradação do CFC sob radiação artificial e solar em água deionizada, foi também observada durante a degradação do mesmo fármaco em água de rio, sendo obtida uma degradação mais rápida sob radiação solar quando comparada à radiação artificial, 100% contra 90% de degradação após 18,7 kJ m^{-2} (Figura 26a). Este comportamento deve-se à absorbância da espécie FeOx e à diferença dos espectros de emissão das lâmpadas e do sol, conforme descrito no item 4.1.5.

Foi observado que a toxicidade somente da matriz (água de rio) é menor quando comparada à da matriz na presença do CFC (Figura 26b) e, após adição de FeOx ($48 \mu\text{mol L}^{-1}$) (Figura 26b).

Durante a degradação de CFC sob radiação artificial, é possível observar que os PDs formados inicialmente em $5,9 \text{ kJ m}^{-2}$ apresentam uma menor toxicidade quando comparado a do CFC, haja visto que para esta mesma dose de energia, o mesmo valor de inibição foi obtido para o experimento controle na ausência de CFC (Figura 26b). Contudo, com o aumento da dose de energia de $5,9$ para $37,6 \text{ kJ m}^{-2}$, a toxicidade aumentou e ficou próximo ao valor inicial obtido para a solução de CFC (Figura 26b). Comportamento semelhante foi obtido para o experimento controle, o que indica que este aumento da toxicidade é devido a degradação dos componentes orgânicos da matriz de água de rio e não dos PDs do CFC (Figura 26b).

Sob radiação solar também houve a geração de PDs de menor toxicidade, visto que praticamente a mesma inibição foi obtida para os experimentos na presença e ausência de CFC (Figura 26b). Além disso, a degradação dos componentes da matriz gera intermediários de menor toxicidade, contrário ao comportamento observado para os experimentos sob radiação

artificial (Figura 26b), o que mostra a viabilidade do uso de radiação solar para o tratamento de efluentes reais.

5.3. Água residual - Água de efluente da ETE

5.3.1. Caracterização da Água de efluente da estação de tratamento de esgoto (ETE)

A amostra da água de efluente da ETE Uberabinha, a qual recebe e trata 95% do afluente gerado pela população de Uberlândia, também foi coletada para simular uma contaminação real com o antibiótico CFC. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização desta matriz estão apresentados na Tabela 9. Vale ressaltar que a maioria dos parâmetros foram fornecidos pelo Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) – Uberlândia, MG.

Tabela 9: Parâmetros físico-químicos referentes à caracterização do efluente da ETE Uberabinha.

Análise	Resultado
Ácidos voláteis (mg L^{-1})	33,0
Alcalinidade de Bicarbonato (mg L^{-1})	192,0
Cloreto (mg L^{-1})	173,8
pH*	7,7
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)*	846
DBO (mg L^{-1})	95
DQO* (mg L^{-1})	202
Fósforo Total (mg L^{-1})	0,92
Nitrogênio Ammoniacal (mg L^{-1})	31,7
Sólidos Suspensos Fixos (mg L^{-1})	7,0
Sólidos Suspensos Totais (mg L^{-1})	27,0
Sólidos Suspensos Voláteis (mg L^{-1})	20,0
Sólidos Sedimentáveis (mL Lh^{-1})	0,10
Turbidez (NTU)	55,2
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)* em pH 7,7	269
Alcalinidade ($\text{mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$)* em pH 6,0	84
Ferro total dissolvido ($\mu\text{mol L}^{-1}$)*	8,3

*Determinado em nosso laboratório

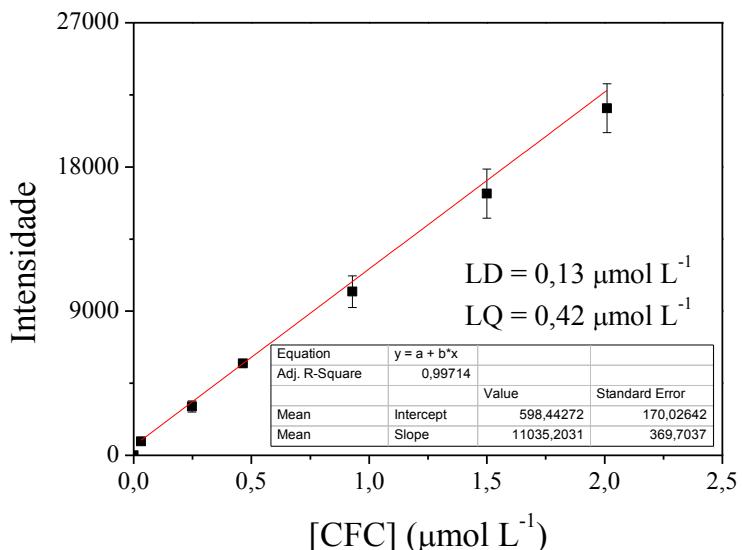
NTU: Unidade Nefelométrica de Turbidez;

Fonte: DMAE – Departamento Municipal de Água e Esgoto – Uberlândia, MG.

A água de efluente apresenta uma composição complexa caracterizada pela presença de matéria orgânica e íons inorgânicos, com destaque para bicarbonato, cloreto e sólidos totais suspensos e voláteis, os quais podem interferir no processo de degradação.

A determinação cromatográfica do CFC foi feita com base no método analítico avaliado para os experimentos com as matrizes anteriores (água deionizada e água de rio). Contudo, foi feita uma nova curva analítica de calibração (Figura 27) para determinação do fármaco nesta matriz, nas mesmas condições experimentais.

Figura 27: Curva analítica de calibração para quantificação do CFC em água de efluente da ETE.



Fonte: O Autor, 2017.

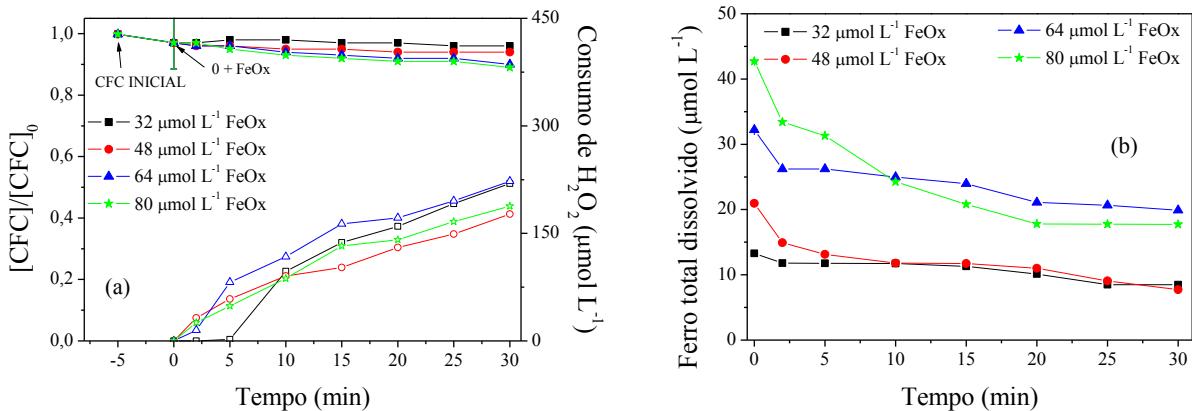
Comparando os valores do LD e do LQ do CFC nas três matrizes (água deionizada, água de rio e de efluente da ETE) (Figuras 7, 22 e 27), uma sensibilidade 2 e 4 vezes menor foi obtida respectivamente para água de rio e efluente de ETE quando comparado à água destilada, devido a maior complexidade dessas matrizes (Tabelas 8 e 9).

5.3.2. Influência da concentração da espécie FeOx na degradação do CFC

Os experimentos com a matriz de efluente de ETE foram realizados utilizando concentrações maiores de FeOx (32, 48, 64 e 80 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e H_2O_2 (440 $\mu\text{mol L}^{-1}$) durante a degradação do CFC em pH inicial 7,7 (natural do efluente de ETE) devido à presença de uma grande quantidade de espécies orgânicas e inorgânicas presentes nesta matriz (Tabela 9).

Embora a quantidade estequiométrica calculada de H_2O_2 necessária para a oxidação completa do efluente seja de 12625 $\mu\text{mol L}^{-1}$, utilizou-se menor concentração de H_2O_2 , considerando que o objetivo do tratamento foto-Fenton proposto neste trabalho foi a degradação do CFC presente em baixa concentração ($2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$) e não a mineralização do efluente.

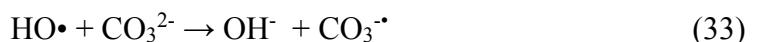
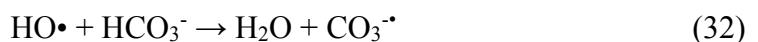
Figura 28: Influência da concentração de FeOx na (a) degradação de CFC, (a) consumo de H₂O₂ e (b) ferro total dissolvido em água de efluente da ETE pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 μmol L⁻¹; [H₂O₂] = 440 μmol L⁻¹ e pH natural (7,7).



Fonte: O Autor, 2017.

Nas condições descritas acima, não ocorreu degradação do CFC em 30 min para todas as concentrações de FeOx avaliadas (Figura 28a), mesmo após um consumo próximo de 200 μmol L⁻¹ H₂O₂ (Figura 28a). Isto pode ser explicado pela carga orgânica elevada (DQO = 202 mg O₂ L⁻¹ e DBO = 95 mg O₂ L⁻¹), presença de espécies inorgânicas (alcalinidade = 269 mg L⁻¹ - soma da concentração de íons carbonato, bicarbonato e hidróxido e cloreto = 174 mg L⁻¹) e o rápido decaimento na concentração de ferro dissolvido (Figura 28b).

A matéria orgânica compete com o CFC por radicais hidroxila, enquanto as espécies inorgânicas atuam como sequestradores de radicais hidroxila ou complexam com ferro (DEVI et al., 2013; SOARES et al., 2015). Um comportamento semelhante ocorreu durante a degradação de fármacos em água fresca simulada contendo uma concentração elevada de carbonato, onde foram necessárias altas quantidades de ferro para melhorar a eficiência (KLAMERTH et al., 2009). Portanto, o alto valor de alcalinidade em pH 7,7 da matriz deve-se à presença de íons bicarbonato e carbonato, os quais atuam como sequestradores de radicais hidroxila, competindo especialmente com o CFC por radicais hidroxila (KLAMERTH et al., 2009) diminuindo significativamente a eficiência de degradação do antibiótico (Eq. 32 e 33).



Por outro lado, embora os íons cloreto possam sequestrar os radicais hidroxíla, a baixa concentração no efluente (174 mg L⁻¹, equivalente a 4,5 mmol L⁻¹ - Tabela 9) sugere que estes

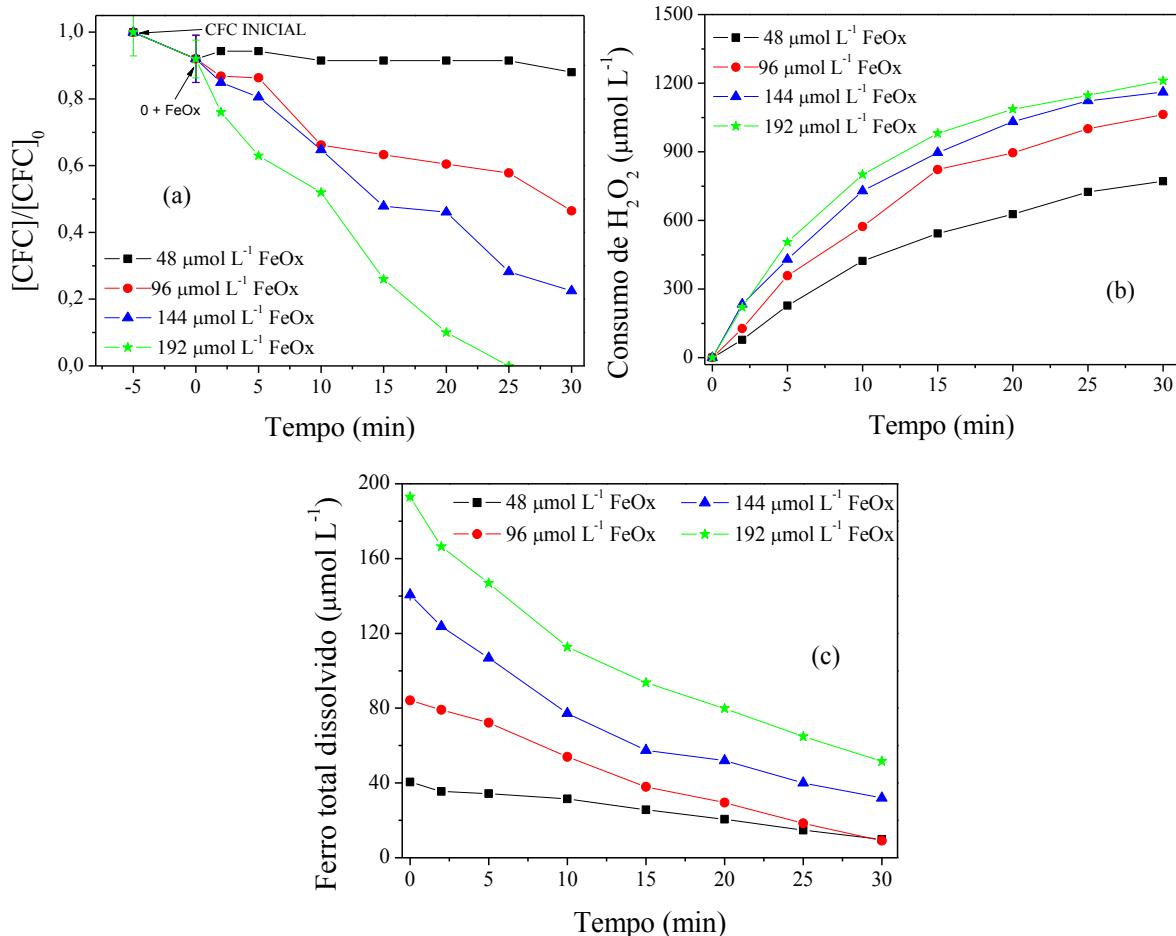
não interferem no processo de degradação, sugere que não interfira no processo de degradação, uma vez que os efeitos prejudiciais significativos geralmente são observados acima de 30 mmol L⁻¹ (MARSON et al., 2017).

Em relação ao valor inicial do pH 7,7, a presença de complexos de FeOx solúveis ocorre até pH 7,0, uma vez que, acima deste valor de pH, o ferro está maioritariamente como Fe(OH)₃, que tende a precipitar devido a baixa solubilidade em água (DOUMIC et al., 2015), observado desde o início da reação, para todas as concentrações de FeOx avaliadas (Figura 28b).

Com o objetivo de aumentar a eficiência de degradação do CFC, um novo experimento foi realizado após o ajuste do pH do efluente para 6,0 (um valor de pH viável para o tratamento em grande escala), uma vez que a redução do valor do pH permite a eliminação de espécies de carbonato e a presença de espécies solúveis de FeOx (Figura 29c). Neste pH, a alcalinidade diminuiu de 269 para 84 mg L⁻¹.

Além disso, foram avaliadas altas concentrações de FeOx (48 a 192 µmol L⁻¹), bem como de H₂O₂ (1500 µmol L⁻¹), uma vez que anteriormente foi obtido um consumo próximo de 200 µmol L⁻¹ H₂O₂ sem degradação do CFC (Figura 28a).

Figura 29: Influência da concentração de FeOx na (a) degradação de CFC, (b) consumo de H₂O₂ e (c) ferro total dissolvido em água de efluente da ETE pelo processo foto-Fenton. Condições iniciais: [CFC] = 2,01 ± 0,09 μmol L⁻¹; [H₂O₂] = 1500 μmol L⁻¹ e pH 6,0.



Fonte: O Autor, 2017.

Pode ser observado que o aumento da concentração de FeOx aumenta significativamente o decaimento e eficiência de degradação do CFC (Figura 29a).

Para a menor concentração de FeOx utilizada (48 μmol L⁻¹), não houve degradação de CFC (Figura 29a). Isso pode ser devido à competição por radicais hidroxila pela matéria orgânica ou pelos íons carbonato, uma vez que houve consumo de H₂O₂ (Figura 29b). Por outro lado, o aumento da concentração do FeOx para 96 μmol L⁻¹ proporciona degradação (Figura 29a), mas após determinado tempo fica constante e isto pode ser devido à fotólise completa do FeOx, com consequente precipitação de ferro, visto que a concentração de ferro é reduzida significativamente. Aumentando a concentração de FeOx para 144 μmol L⁻¹, a eficiência melhora, mas não atinge o LQ em 30 minutos (Figura 29a). Contudo, considerando o perfil e a concentração de ferro ainda em solução (Figura 29c), um maior tempo poderia aumentar a

eficiência de degradação. O aumento da concentração de FeOx de 144 para 192 $\mu\text{mol L}^{-1}$ permitiu um aumento significativo na eficiência de degradação e, neste caso, a concentração do CFC ficou abaixo do LQ ($< 0,42 \mu\text{mol L}^{-1}$) após 25 minutos de tratamento, o que pode ser justificado pelo consumo relativamente maior de H_2O_2 (Figura 29b) e pela maior concentração de ferro disponível em solução, quando comparado com o ferro disponível em outras concentrações de FeOx testadas (Figura 29c).

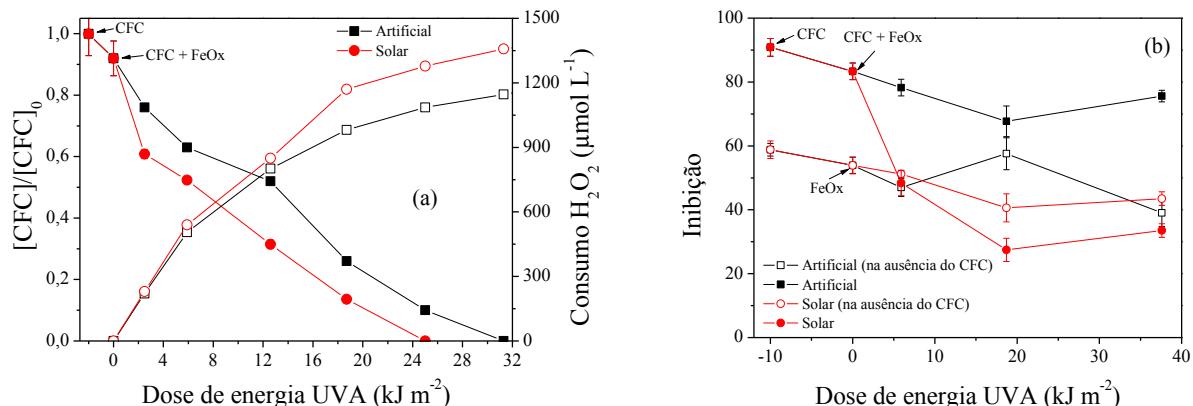
Estes resultados, permitem inferir que a utilização de altas concentrações de FeOx e de H_2O_2 , assim como o ajuste do pH visando a redução da alcalinidade, constituem uma alternativa para a degradação de contaminantes orgânicos em águas residuais, pelo processo foto-Fenton.

5.3.3. Avaliação da toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*

Com o objetivo de monitorar a evolução da toxicidade para a bactéria *V. fischeri*, foram realizados quatro experimentos (Figura 30a e b), sendo dois de degradação do CFC sob radiação artificial e solar e outros dois de degradação dos componentes da matriz do efluente da ETE (Figura 30b), também sob radiação artificial e solar, todos usando a melhor condição experimental previamente definida, isto é, usando 192 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de FeOx, 1500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH inicial 6,0 (Figuras 29a e b).

As amostras tanto para os experimentos sob radiação artificial e solar foram coletadas após terem sido obtidas as mesmas doses de energia para os experimentos feitos com a matriz de água de rio (Figura 30a e b).

Figura 30: Perfil de (a) degradação do CFC e (b) inibição para a bactéria *V. fischeri* durante o tratamento foto-Fenton sob radiação artificial e solar. Condições iniciais: [CFC] = $2,01 \pm 0,09 \mu\text{mol L}^{-1}$; [FeOx] = $192 \mu\text{mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \mu\text{mol L}^{-1}$; pH = 6,0.



Fonte: O Autor, 2017.

À semelhança do que foi descrito para as matrizes de água deionizada e de rio, ocorreu degradação mais rápida do CFC em água de efluente da ETE sob radiação solar quando comparada à radiação artificial, atingindo, respectivamente, 100 contra 90% de degradação após o acúmulo da dose de energia UVA de 25 kJ m^{-2} (Figura 30a). As razões sobre este comportamento foram detalhadamente descritas no item 5.1.5.

Em relação à toxicidade, obteve-se 59% de inibição para a solução inicial de água de efluente (Figura 30b) na ausência do CFC, demonstrando que a matriz da água de efluente da ETE é tóxica para a bactéria *V. fischeri* e esses resultados indicam que a matriz contém compostos que apresentam inibição para a bactéria. Por outro lado, foi observado que a adição de CFC aumenta ainda mais essa inibição.

Sob radiação artificial na presença de CFC, a toxicidade diminuiu, mas não tão significativamente e isso mostra a geração de PDs com a mesma toxicidade do CFC, uma vez que o CFC foi completamente degradado. Isso pode ser confirmado pelos resultados obtidos na ausência de CFC, visto que a toxicidade foi menor.

Por outro lado, sob radiação solar, os PDs gerados são menos tóxicos que o CFC, haja visto que a toxicidade reduziu durante a aplicação do processo foto-Fenton, sendo igual aos valores obtidos apenas para a degradação dos componentes da matriz.

À semelhança das matrizes da água de rio, a aplicação do processo foto-Fenton em matrizes de efluente da ETE sob radiação solar, gerou PDs de menor toxicidade quando comparado à aplicação do mesmo processo sob radiação artificial.

6. CONCLUSÃO

A degradação do CFC foi influenciada pela composição das matrizes aquosas assim como pelas espécies de ferro, sendo obtido melhores resultados de degradação na presença do complexo FeOx. Neste contexto, é de extrema importância a avaliação dos parâmetros operacionais em escala de laboratório antes de uma aplicação real, visando determinar as melhores condições experimentais, haja visto que menores concentrações de FeOx e H₂O₂ foram necessárias para degradar completamente CFC em água deionizada quando comparada a matriz de efluente de ETE, devido à maior complexidade dessa matriz.

Também foi observado que o processo foto-Fenton pode ser aplicado eficientemente em pH próximo da neutralidade, efetuando adições múltiplas do ligante oxalato durante o experimento para evitar a precipitação de ferro, o que viabiliza a aplicação dessa tecnologia para o tratamento de matrizes reais, sem a necessidade das etapas de acidificação seguido de neutralização.

Foi possível identificar os PDs (PD1, PD2 e PD3) do CFC em matrizes sintéticas durante o processo foto-Fenton por HPLC-MS-Q-TOF para ambas fontes de radiação. Além disso, com base nos resultados de toxicidade para a bactéria *V. fischeri*, o uso de radiação solar é mais viável para a degradação de CFC nas diferentes matrizes aquosas, uma vez que foram obtidos efluentes de baixa toxicidade para a bactéria *V. fischeri*.

Enfim, este trabalho mostra que o uso do processo foto-Fenton utilizando o complexo FeOx e radiação solar pode ser uma alternativa de tratamento de águas contendo este composto-alvo, uma vez que foi totalmente degradado em um curto período de tempo, utilizando reagentes de baixo custo, gerou efluente de baixa toxicidade ao ambiente, sendo utilizada radiação solar, a qual reduz os custos adicionais com energia. Portanto, considerando as limitações dos processos convencionais em remover resíduos de fármacos presentes em ambientes aquáticos e, os possíveis efeitos deletérios desencadeados na biota aquática pela presença desses compostos em ambientes aquáticos, a aplicação desta tecnologia se mostra bastante inovadora e viável.

REFERÊNCIAS

ANA – Agência Nacional de Águas. Disponível em: www.ana.gov.br/ - Acesso em 01/2017.

ANVISA/MS – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria nº 03 de 1992 Anexo II.** Disponível em:

http://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/fitossanidade/JOAQUIMGONCALVESMACHADONE TO/port_%200392_anvisa_class_toxicol.pdf. Acesso em 01/2017.

Ahmed, M. M.; Brienza, M.; Goetz, V.; Chiron, S. Solar photo-Fenton using peroxyomonosulfate for organic micropollutants removal from domestic wastewater: Comparison with heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*, v. 117, p. 256-261, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.046>

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, 2016.

Azuma, T.; Arima, N.; Tsukada, A.; Hirami, S.; Matsuoka, R.; Moriwake, R.; Ishiuchi, H.; Inoyama, T.; Teranishi, Y.; Yamaoka, M.; Mino, Y.; Hayashi, T.; Fujita, Y.; Masada, M. Detection of pharmaceuticals and phytochemicals together with their metabolites in hospital effluents in Japan, and their contribution to sewage treatment plant influents. *Science of the Total Environment*, v. 548-549, p. 189-197, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.157>

Balmer, M. E.; Sulzberger, B. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, n. 14, p. 2418 -2424, 1999.

<https://doi.org/10.1021/es9808705>

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

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.09.017>

Berendsen, B. J. A.; Zuidema, T.; De Jong, J.; Stolker, L. A. M.; Nielen, M. W. F. Discrimination of eight chloramphenicol isomers by liquid chromatography tandem mass spectrometry in order to investigate the natural occurrence of chloramphenicol. *Analytica Chimica Acta*, v. 700, n. 1-2, p. 78-85, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.009>

Botero, W. G. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. *Química nova*, v. 32, p. 2018-2022, 2009.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800007>

Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E. *Photochemical Technology*. Chischester, John Wiley, 1991.

Brienza, M.; Mahdi Ahmed, M.; Escande, A.; Plantard, G.; Scrano, L.; Chiron, S.; Bufo, S. A.; Goetz, V. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. *Chemosphere*, v. 148, p. 473-480, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.070>

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. ADVANCED OXIDATIVE PROCESS AND ENVIRONMENTAL APPLICATION. *Revista electrónica de engenharia civil*, v. 1, p. 36-47, 2012.

Chen, B.; Yang, Y.; Liang, X.; Yu, K.; Zhang, T.; Li, X. Metagenomic Profiles of Antibiotic Resistance Genes (ARGs) between Human Impacted Estuary and Deep Ocean Sediments. *Environmental Science & Technology*, v. 47, n. 22, p. 12753-12760, 2013.

<https://doi.org/10.1021/es403818e>

Chen, J.; Xia, Y.; Dai, Q. Electrochemical degradation of chloramphenicol with a novel Al doped PbO₂ electrode: Performance, kinetics and degradation mechanism. *Electrochimica Acta*, v. 165, p. 277-287, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.029>

Clarizia, L.; Russo, D.; Di Somma, I.; Marotta, R.; Andreozzi, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 358-371, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>

Clesceri, L. S.; Greenber, A. E.; Eaton, A. D. *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater*. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF), Washington, 2005.

Costa, C. R.; Olivi, P.; Botta, C. M. R.; Espindola, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, v. 31, p. 820-1830, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>

Czech, B.; Rubinowska, K. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water. *Adsorption*, v. 19, n. 2-4, p. 619-630, 2013.

<https://doi.org/10.1007/s10450-013-9485-8>

Da Silva, J. C. C.; Teodoro, J. A. R.; Afonso, R. J. D. C. F.; Aquino, S. F.; Augusti, R. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry*, v. 49, n. 2, p. 145-153, 2014.

<https://doi.org/10.1002/jms.3320>

De La Cruz, N.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Grandjean, D.; De Alencastro, L. F.; Pulgarín, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>

De Luca, A.; Dantas, R. F.; Esplugas, S. Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water Research*, v. 61, p. 232-242, 2014/09/15/ 2014.

De Luca, A.; Dantas, R. F.; Simões, A. S. M.; Toscano, I. A. S.; Lofrano, G.; Cruz, A.; Esplugas, S. Atrazine Removal in Municipal Secondary Effluents by Fenton and Photo-Fenton Treatments. *Chemical Engineering & Technology*, v. 36, n. 12, p. 2155-2162, 2013.

<https://doi.org/10.1002/ceat.201300135>

Deng, J.; Feng, S.; Zhang, K.; Li, J.; Wang, H.; Zhang, T.; Ma, X. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co₃O₄ for the degradation of chloramphenicol at neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, v. 308, p. 505-515, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.075>

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.149>

Devi, L. G.; Munikrishnappa, C.; Nagaraj, B.; Rajashekhar, K. E. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 374-375, p. 125-131, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>

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.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074>

Durante-Mangoni, E.; Grammatikos, A.; Utili, R.; Falagas, M. E. Do we still need the aminoglycosides? *International Journal of Antimicrobial Agents*, v. 33, n. 3, p. 201-205, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.ijantimicag.2008.09.001>

Edelsberg, J.; Weycker, D.; Barron, R.; Li, X.; Wu, H.; Oster, G.; Badre, S.; Langeberg, W. J.; Weber, D. J. Prevalence of antibiotic resistance in US hospitals. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, v. 78, n. 3, p. 255-262, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.diagmicrobio.2013.11.011>

ERNESTO, M. M.; BARROS, J. A. P. D. Química 8a Classe. Plural editores, 2009.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. v. 24, p. 79-89, 1990.

Faust, B. C.; Zepp, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. Environmental science & technology, v. 27, n. 12, p. 2517, 1993.

<https://doi.org/10.1021/es00048a032>

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

<https://doi.org/10.1039/CT8946500899>

Fenton, H. J. H. Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. Proceedings of the Chemical Society of London, v. 15, p. 224-230, 1899.

Freitag, N. E.; Heo, A.; Jang, H.-J.; Sung, J.-S.; Park, W. Global Transcriptome and Physiological Responses of *Acinetobacter oleivorans* DR1 Exposed to Distinct Classes of Antibiotics. PLoS ONE, v. 9, n. 10, p. e110215, 2014.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110215>

Garcia-Segura, S.; Cavalcanti, E. B.; Brillas, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. Applied Catalysis B: Environmental, v. 144, p. 588-598, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.071>

Gatidou, G.; Kinyua, J.; Van Nuijs, A. L. N.; Gracia-Lor, E.; Castiglioni, S.; Covaci, A.; Stasinakis, A. S. Drugs of abuse and alcohol consumption among different groups of population on the Greek Island of Lesvos through sewage-based epidemiology. Science of the Total Environment, v. 563-564, p. 633-640, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.130>

Ghauch, A.; Baalbaki, A.; Amasha, M.; El Asmar, R.; Tantawi, O. Contribution of persulfate in UV-254 nm activated systems for complete degradation of chloramphenicol antibiotic in water. Chemical Engineering Journal, v. 317, p. 1012-1025, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.133>

Giri, A. S.; Golder, A. K. Chloramphenicol Degradation in Fenton and Photo-Fenton: Formation of Fe²⁺-Chloramphenicol Chelate and Reaction Pathways. Industrial & Engineering Chemistry

Research, v. 53, n. 42, p. 16196-16203, 2014.
<https://doi.org/10.1021/ie501508d>

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.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.010>

Gomes Júnior, O.; Borges Neto, W.; Machado, A. E. H.; Daniel, D.; Trovó, A. G. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. Water Research, v. 110, p. 133-140, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.017>

Graça, C. A. L.; Correia De Velosa, A.; Teixeira, A. C. S. C. Role of Fe(III)-carboxylates in AMZ photodegradation: A response surface study based on a Doehlert experimental design. Chemosphere, v. 184, p. 981-991, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.013>

Gracia-Lor, E.; Sancho, J. V.; Serrano, R.; Hernández, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. Chemosphere, v. 87, n. 5, p. 453-462, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.025>

Grassi, M. T. As Águas do Planeta Terra. Química Nova na Escola, v. 1, p. 31-40, 2001.

Gros, M.; Rodriguez-Mozaz, S.; Barcelo, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, v. 1292, p. 173-188, May 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.12.072>

Guimarães, D. O.; Da Silva Momesso, L.; Pupo, M. T. ANTIBIÓTICOS: IMPORTÂNCIA TERAPÉUTICA E PERSPECTIVAS PARA A DESCOBERTA E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS AGENTES. Química Nova, v. 33, p. 667-679, 2010.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300035>

Haber, F.; Weiss, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceedings of the Chemical Society of London, v. 134, p. 332-351, 1934.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>

Homem, V.; Alves, A.; Santos, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 24, p. 6272-6280, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.058>

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.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>

Hu, F. Y.; He, L. M.; Yang, J. W.; Bian, K.; Wang, Z. N.; Yang, H. C.; Liu, Y. H. Determination of 26 veterinary antibiotics residues in water matrices by lyophilization in combination with LC-MS/MS. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, v. 949, p. 79-86, Feb 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.01.008>

Inam, E.; Offiong, N.-A.; Kang, S.; Yang, P.; Essien, J. Assessment of the Occurrence and Risks of Emerging Organic Pollutants (EOPs) in Ikpa River Basin Freshwater Ecosystem, Niger Delta-Nigeria. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 95, n. 5, p. 624-631, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s00128-015-1639-9>

Jiang, L.; Hu, X.; Xu, T.; Zhang, H.; Sheng, D.; Yin, D. Prevalence of antibiotic resistance genes and their relationship with antibiotics in the Huangpu River and the drinking water sources, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, v. 458-460, p. 267-272, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.038>

Jović, M.; Manojlović, D.; Stanković, D.; Dojčinović, B.; Obradović, B.; Gašić, U.; Roglić, G. Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 1092-1099, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.073>

KESTER; ROTHSTEIN, R. Paid notice: DeathsKESTER et al, 2008. *The New York Times*, v. 157, p. B7(L), 2008.

Kimosop, S. J.; Getenga, Z. M.; Orata, F.; Okello, V. A.; Cheruiyot, J. K. Residue levels and discharge loads of antibiotics in wastewater treatment plants (WWTPs), hospital lagoons, and rivers within Lake Victoria Basin, Kenya. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, n. 9, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s10661-016-5534-6>

Klamerth, N.; Miranda, N.; Malato, S.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; Maldonado, M. I.; Coronado, J. M. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs

effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, v. 144, n. 1-2, p. 124-130, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.024>

Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. Chemical actinometry. *Pure Appl. Chem.*, v. 76, p. 2105-2146, 2004.

<https://doi.org/10.1351/pac200476122105>

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

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.006>

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

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.006>

Lai, H.-T.; Hou, J.-H.; Su, C.-I.; Chen, C.-L. Effects of chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol on growth of algae Chlorella pyrenoidosa, Isochrysis galbana, and Tetraselmis chui. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72, n. 2, p. 329-334, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.03.005>

Li, Y.; Li, Q.; Zhou, K.; Sun, X.-L.; Zhao, L.-R.; Zhang, Y.-B. Occurrence and distribution of the environmental pollutant antibiotics in Gaoqiao mangrove area, China. *Chemosphere*, v. 147, p. 25-35, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.107>

Liu, H.; Zhang, G.; Liu, C.-Q.; Li, L.; Xiang, M. The occurrence of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and the Nanming River, Guiyang City, China. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 11, n. 6, p. 1199, 2009.

<https://doi.org/10.1039/b820492f>

Lutterbeck, C. A.; Baginska, E.; Machado, E. L.; Kümmerer, K. Removal of the anti-cancer drug methotrexate from water by advanced oxidation processes: Aerobic biodegradation and toxicity studies after treatment. *Chemosphere*, v. 141, p. 290-296, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.069>

Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodré, F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and

source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 572, p. 138-146, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

MACHULEK JR., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F., SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. . Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, p. 271-292, 2012.
<https://doi.org/10.5772/30995>

Marson, E. O.; De Paiva, V. A. B.; Goncalves, B. R.; Gomes, O.; Neto, W. B.; Machado, A. E. H.; Trovo, A. G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 7, p. 6176-6186, Mar 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>

Mayanskiy, N.; Alyabieva, N.; Ponomarenko, O.; Lazareva, A.; Katosova, L.; Ivanenko, A.; Kulichenko, T.; Namazova-Baranova, L.; Baranov, A. Serotypes and antibiotic resistance of non-invasive *Streptococcus pneumoniae* circulating in pediatric hospitals in Moscow, Russia. *International Journal of Infectious Diseases*, v. 20, p. 58-62, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.ijid.2013.11.005>

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, 2009.

Michael, I.; Rizzo, L.; Mcardell, C. S.; Manaia, C. M.; Merlin, C.; Schwartz, T.; Dagot, C.; Fatta-Kassinos, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research*, v. 47, n. 3, p. 957-995, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>

Monteagudo, J. M.; Durán, A.; Aguirre, M.; Martín, I. S. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 2, p. 702-709, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.029>

Nie, M.; Yan, C.; Li, M.; Wang, X.; Bi, W.; Dong, W. Degradation of chloramphenicol by persulfate activated by Fe²⁺ and zerovalent iron. *Chemical Engineering Journal*, v. 279, p. 507-515, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.055>

Nie, M.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Yan, C.; Wang, X.; Li, H.; Dong, W. Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution. *Chemical Engineering*

Journal, v. 246, p. 373-382, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.047>

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

Ortega-Liébana, M. C.; Sánchez-López, E.; Hidalgo-Carrillo, J.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, v. 127, p. 316-322, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.036>

Pignatello, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen-Peroxide. Environmental Science & Technology, v. 26, p. 944-951, 1992.
<https://doi.org/10.1021/es00029a012>

Popple, T.; Williams, J. B.; May, E.; Mills, G. A.; Oliver, R. Evaluation of a sequencing batch reactor sewage treatment rig for investigating the fate of radioactively labelled pharmaceuticals: Case study of propranolol. Water Research, v. 88, p. 83-92, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.033>

Prabhasankar, V. P.; Joshua, D. I.; Balakrishna, K.; Siddiqui, I. F.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Kannan, K.; Akiba, M.; Praveenkumarreddy, Y.; Guruge, K. S. Removal rates of antibiotics in four sewage treatment plants in South India. Environmental Science and Pollution Research, v. 23, n. 9, p. 8679-8685, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-5968-3>

Prato-Garcia, D.; Vasquez-Medrano, R.; Hernandez-Esparza, M. Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. Solar Energy, v. 83, n. 3, p. 306-315, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.08.005>

Quero-Pastor, M.; Valenzuela, A.; Quiroga, J. M.; Acevedo, A. Degradation of drugs in water with advanced oxidation processes and ozone. Journal of Environmental Management, v. 137, p. 197-203, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.02.011>

Rahim Pouran, S.; Abdul Aziz, A. R.; Wan Daud, W. M. A. 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.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>

Regitano, J. B.; Leal, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. Revista brasileira de ciência do solo, v. 34, p. 601-616, 2010.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300002>

Rezende, L. G. P.; Prado, V. M.; Rocha, R. S.; Beati, A. A. G. F.; M. P. T. Sotomayor; Lanza, M. R. V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. . Química Nova, v. 33, p. 1088-1092, 2010.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500015>

Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. C. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOS. Quim. Nova, v. 27, p. 771-780, 2004.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

Rizzo, L.; Manaia, C.; Merlin, C.; Schwartz, T.; Dagot, C.; Ploy, M. C.; Michael, I.; Fatta-Kassinios, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. Science of the Total Environment, v. 447, p. 345-360, Mar 1 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.032>

Sánchez-Fortún, S.; Marvá, F.; Rouco, M.; Costas, E.; López-Rodas, V. Toxic effect and adaptation in Scenedesmus intermedius to anthropogenic chloramphenicol contamination: genetic versus physiological mechanisms to rapid acquisition of xenobiotic resistance. Ecotoxicology, v. 18, n. 5, p. 481-487, 2009.
<https://doi.org/10.1007/s10646-009-0303-8>

Sarkar, S.; Ali, S.; Rehmann, L.; Nakhla, G.; Ray, M. B. Degradation of estrone in water and wastewater by various advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials, v. 278, p. 16-24, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.078>

Seraghni, N.; Belattar, S.; Mameri, Y.; Debbache, N.; Sehili, T. Fe(III)-Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. International Journal of Photoenergy, v. 2012, p. 1-10, 2012.
<https://doi.org/10.1155/2012/630425>

Shukla, P.; Wang, S.; Sun, H.; Ang, H.-M.; Tadé, M. Adsorption and heterogeneous advanced oxidation of phenolic contaminants using Fe loaded mesoporous SBA-15 and H₂O₂. Chemical

Engineering Journal, v. 164, n. 1, p. 255-260, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.061>

SILVA, M.R.A. Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton/solar. 2007. 191 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

Soares, P. A.; Batalha, M.; Souza, S. M. A. G. U.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. Journal of Environmental Management, v. 152, p. 120-131, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.032>

Souza, B. M.; Dezotti, M. W. C.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, v. 256, p. 448-457, 2014/11/15/ 2014.

Souza, S. J. O.; Lobo, T. M.; Sabino, A. L. O.; Oliveira, S. B.; Costa, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. Revista Processos Químicos, v. 4, p. 59-67, 2010.

Spuhler, D.; Andrés Rengifo-Herrera, J.; Pulgarin, C. The effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing Escherichia coli K12. Applied Catalysis B: Environmental, v. 96, n. 1-2, p. 126-141, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.010>

Stuart, M.; Lapworth, D.; Crane, E.; Hart, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. Science of the Total Environment, v. 416, p. 1-21, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>

Su, J. Q.; Wei, B.; Xu, C. Y.; Qiao, M.; Zhu, Y. G. Functional metagenomic characterization of antibiotic resistance genes in agricultural soils from China. Environment International, v. 65, p. 9-15, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.010>

Trovó, A. G.; De Paiva, V. A. B.; Machado, A. E. H.; De Oliveira, C. A.; Santos, R. O. Degradation of the antibiotic chloramphenicol by photo-Fenton process at lab-scale and solar pilot plant: Kinetic, toxicity and inactivation assessment. Solar Energy, v. 97, p. 596-604, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.017>

TROVO, A. G.; PAIVA, V. A. B.; COSTA, B. M.; MACHADO, A. E. H.; OLIVEIRA, C. A.; SANTOS, R. O.; DANIEL, D. Photolytic Degradation of Chloramphenicol in Different Aqueous Matrices Using Artificial and Solar Radiation: Reaction Kinetics and Initial Transformation Products. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 11, p. 2007-2015, Nov 2014.
<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140185>

Van Boeckel, T. P.; Gandra, S.; Ashok, A.; Caudron, Q.; Grenfell, B. T.; Levin, S. A.; Laxminarayan, R. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data. *The Lancet Infectious Diseases*, v. 14, n. 8, p. 742-750, 2014.
[https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(14\)70780-7](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(14)70780-7)

Vaz-Moreira, I.; Nunes, O. C.; Manaia, C. M. Bacterial diversity and antibiotic resistance in water habitats: searching the links with the human microbiome. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 38, n. 4, p. 761-778, 2014.

<https://doi.org/10.1111/1574-6976.12062>

Vieira, T. S. W. J.; Ribeiro, M. R.; Nunes, M. P.; Júnior, M. M.; Netto, D. P. Detecção de resíduos de antibióticos em amostras de leite pasteurizado do Estado do Paraná, Brasil. Semina: Ciências Agrárias, v. 33, p. 791-796, 2012.

<https://doi.org/10.5433/1679-0359.2012v33n2p791>

Villegas-Guzman, P.; Giannakis, P. S.; Torres-Palma, R. A.; Pulgarin, C. Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. *Appl. Catal., B*, v. 205, p. 219-227, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.021>

Vione, D.; Merlo, F.; Maurino, V.; Minero, C. Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol. *Environmental Chemistry Letters*, v. 2, n. 3, p. 129-133, 2004.

<https://doi.org/10.1007/s10311-004-0086-3>

Vogel, F.; Harf, J.; Hug, A.; Rohr, P. R. V. The mean oxidation number of carbon (MOC) – A useful concept for describing oxidation processes. *Water Research*, v. 34, p. 2689-2702, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00029-4)

Xu, J.; Xu, Y.; Wang, H.; Guo, C.; Qiu, H.; He, Y.; Zhang, Y.; Li, X.; Meng, W. E. A., 2008. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, v. 119, p. 1379-1385, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.040>

Zhang, J.; Fu, D.; Xu, Y.; Liu, C. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, n. 8, p. 1281-1289, 2010.

[https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60251-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60251-5)

Zuo, Y.; Deng, Y. Iron(II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases *Chemosphere* v. 35, p. 2051-2058, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00228-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00228-2)

Zuo, Y.; Hoigné, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 1014-1022, 1992.

<https://doi.org/10.1021/es00029a022>

Zuorro, A.; Fidaleo, M.; Fidaleo, M.; Lavecchia, R. Degradation and antibiotic activity reduction of chloramphenicol in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*, v. 133, p. 302-308, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.012>