

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

VINÍCIUS ALEXANDRE BORGES DE PAIVA

DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORANFENICOL POR FOTÓLISE E PELO
PROCESSO FOTO-FENTON: AVALIAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA

UBERLÂNDIA

2013

VINÍCIUS ALEXANDRE BORGES DE PAIVA

DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CLORANFENICOL POR FOTÓLISE E PELO
PROCESSO FOTO-FENTON: AVALIAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Mestrado, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó.

UBERLÂNDIA

2013



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



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 177/COPGQ.

DATA: 04/10/2013

DISCENTE: Vinícius Alexandre Borges de Paiva

MATRÍCULA: 11122QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Degradação do antibiótico cloranfenicol por fotólise e pelo processo foto-Fenton: avaliação química e toxicológica.

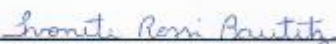
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

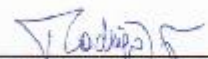
LINHA DE PESQUISA: Química Ambiental

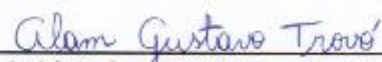
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Avaliação da atividade antimicrobiana, biodegradabilidade e processos fotoquímicos para degradação de antibióticos em diferentes matrizes aquosas.

Às treze horas e trinta minutos do dia quatro de outubro do ano dois mil e treze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Ivonete Rossi Bautitz, da Universidade Federal do Paraná, Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, do Instituto de Química da UFU e Alam Gustavo Trovó, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 16 horas e 00 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Profª Dra. Ivonete Rossi Bautitz – UFPR


Prof. Dr. Rodrigo A. A. Muñoz – IQUFU


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

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: **VINÍCIUS ALEXANDRE BORGES DE PAIVA**

Filiação: Sergio Pedrosa de Paiva e Adail Borges da Silva

Naturalidade: Uberlândia-MG

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 09 de julho de 1988

Estado Civil: União Estável

R.G.: 12.905.824 SSP – MG

C.P.F.: 068.262.906-50

Endereço: Travessa Ricardo Silva, 81 Centro – CEP: 30400-120, Uberlândia-MG

Telefone: (34) 9978-5431

e-mail: paiva.vab@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 LICENCIADO EM QUÍMICA

Curso de Química, modalidade Licenciatura, concluído em 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

2.2 BACHARELADO EM QUÍMICA

Curso de Química, modalidade Bacharelado, concluído em 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

2.3 MESTRADO EM QUÍMICA

Curso de Pós-graduação em Química, área de concentração: Química Analítica/Ambiental, concluído em 04/10/2013, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3. CAPÍTULO DE LIVRO PUBLICADO

3.1 MACHADO, A. E. H., DOS SANTOS, L. M., BORGES, K. A., BATISTA, P. S., PAIVA, V. A. B., MULLER JR, P. S., OLIVEIRA, D. F. M., FRANCA, M. D. Potential Applications for Solar Photocatalysis: From Environmental Remediation to Energy Conversion In: Solar Radiation ed.Rijeka: In Tech d.o.o., 2012, v. Único, p. 339-378.

4. ARTIGO ACEITO PARA A PUBLICAÇÃO

4.1 TROVÓ, A. G., PAIVA, V. A. B., MACHADO, A. E. H., 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.

5. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

6.1 SILVA, V. M., PAIVA, V. A. B., GOMES Jr., O., SANTOS, R. O., OLIVEIRA, C. A., MACHADO, A. E. H., TROVÓ, A. G. Degradação do antibiótico cloranfenicol pelo processo foto-Fenton em escala de laboratório e planta piloto solar: avaliação da cinética, toxicidade e inativação. 7º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados/1º Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, 2013, Recife - PE.

6.2 PAIVA, V. A. B., TROVÓ, A. G., MACHADO, A. E. H., OLIVEIRA, C. A., GARCES, B. P. Degradação do antibiótico cloranfenicol pelo processo foto-Fenton: efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na toxicidade, biodegradabilidade e atividade antimicrobiana. 5º Congresso Iberoamericano de Química Analítica/2º Congresso Uruguayo de Química Analítica, 2012, Montevideo - Uruguai.

6.3 PAIVA, V. A. B., TROVÓ, A. G., MACHADO, A. E. H. Efeito da concentração de ferro na cinética de degradação do antibiótico cloranfenicol pelo processo foto-Fenton. 52º Congresso Brasileiro de Química/Química e Inovação: Caminho para a Sustentabilidade, 2012, Recife - PE.

6.4 TROVÓ, A. G., MACHADO, A. E. H., PAIVA, V. A. B. Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e do modo de adição na cinética de degradação do antibiótico cloranfenicol pelo processo foto-Fenton. XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto - MG.

6.5 PAIVA, V. A. B., SILVA NETO, A. J., REZENDE, H. P., AMORIM, E., EIRAS, S. P. Estudo da variação dos parâmetros no método permanganométrico para determinação da matéria orgânica no solo. XXXIV Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química/Química para um Mundo Melhor - Ano Internacional da Química 2011, 2011, Florianópolis - SC.

6.6 SILVA NETO, A. J., PAIVA, V. A. B., REZENDE, H. P., EIRAS, S. P., CRUZ, W. O. Clivagem oxidativa do diciclopentadieno com KMnO_4 na mistura de H_2O - $\text{C}_2\text{H}_6\text{CO-CHCl}_3$: avaliação do rendimento. XXXIV Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química/Química para um Mundo Melhor - Ano Internacional da Química 2011, 2011, Florianópolis - SC.

6.7 REZENDE, H. P., PAIVA, V. A. B., SILVA NETO, A. J., EIRAS, S. P., CRUZ, W. O. Tratamento de interferentes para determinação de boro com curcumina empregando solvente a mistura de água-etanol-clorofórmio. XXXIV Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química/Química para um Mundo Melhor - Ano Internacional da Química 2011, 2011, Florianópolis - SC.

6.8 PAIVA, V. A. B., REZENDE, H. P., SILVA NETO, A. J., CRUZ, W. O., EIRAS, S. P. Permanganometria para determinação de matéria orgânica no solo XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química/A Química construindo um futuro melhor, 2010, Águas de Lindóia - SP.

6.9 REZENDE, H. P., SILVA NETO, A. J., PAIVA, V. A. B., EIRAS, S. P., CRUZ, W. O. Estudo da composição dos solventes na determinação do cis-diol de boro com curcumina no sistema ternário homogêneo de solventes. XXXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química/A Química construindo um futuro melhor, 2010, Águas de Lindóia - SP.

6.10 PAIVA, V. A. B., REZENDE, H. P., SILVA NETO, A. J., EIRAS, S. P., AMORIM, E. Método permanganométrico para a determinação de matéria orgânica no solo: parâmetros de validação. 50º Congresso Brasileiro de Química/Agroindústria, Qualidade de vida e Biomas Brasileiros, 2010, Cuiabá - MT.

6.11 REZENDE, H. P., SILVA NETO, A. J., PAIVA, V. A. B., EIRAS, S. P., CRUZ, W. O. Análise de interferentes na determinação de boro com curcumina no sistema água-etanol-clorofórmio. 50º Congresso Brasileiro de Química/Agroindústria, Qualidade de vida e Biomas Brasileiros, 2010, Cuiabá - MT.

6.12 SILVA NETO, A. J., PAIVA, V. A. B., REZENDE, H. P., EIRAS, S. P., CRUZ, W. O. Clivagem oxidativa do cicloexeno com KMnO_4 no sistema de extração por fase única. 50º Congresso Brasileiro de Química/Agroindústria, Qualidade de vida e Biomas Brasileiros, 2010, Cuiabá - MT.

6.13 PAIVA, V. A. B., ALMEIDA, E. S., SOUZA, J. C., REZENDE, H. P., EIRAS, S. P. Determinação de matéria orgânica no solo: uma avaliação do impacto ambiental. 15º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica/3º CIAQA - Iberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador - BA.

6.14 SOUZA, J. C., ALMEIDA, E. S., REZENDE, H. P., PAIVA, V. A. B., EIRAS, S. P. Determinação espectrofotométrica de cobre em cachaça empregando PAN e mistura homogênea. 15° ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica/3° CIAQA - Iberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador - BA.

6.15 REZENDE, H. P., SOUZA, J. C., PAIVA, V. A. B., ALMEIDA, E. S., EIRAS, S. P., CRUZ, W. O. Simplex modificado para otimizar variáveis na formação do cis-diol de boro com curcumina na mistura de água-etanol-clorofórmio. 15° ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica/3° CIAQA - Iberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador - BA.

6.16 SILVERIO, H. A., PAIVA, V. A. B., ALBUQUERQUE, Y. D. T. Desafios do gerenciamento de resíduos produzidos nos laboratórios de química analítica experimental. XXII Encontro Regional SBQ - MG Sociedade Brasileira de Química/ Universidade & Indústria - A Evolução da Parceria, 2008, Belo Horizonte - MG.

6.17 PAIVA, V. A. B., SILVERIO, H. A., CASTRO, A. C. H., CASTRO, T. H., ALBUQUERQUE, Y. D. T., CARRIJO, R. M. C. Gerenciamento das soluções residuais de laboratórios contendo Ba^{2+} , Sr^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- e PO_4^{3-} . XXI Encontro Regional SBQ-MG Sociedade Brasileira de Química/Integrando os pesquisadores em Química do estado de Minas Gerais, Uberlândia - MG.

6.18 CASTRO, A. C. H., PAIVA, V. A. B., SILVERIO, H. A., ALBUQUERQUE, Y. D. T., CARRIJO, R. M. C. Tratamento e recuperação de Co^{2+} / Co^{3+} de soluções residuais de laboratório. XXI Encontro Regional SBQ-MG Sociedade Brasileira de Química/Integrando os pesquisadores em Química do estado de Minas Gerais, 2007, Uberlândia - MG.

Ao meu Pai, hoje ausente, não podendo
estar aqui para dividir minha conquista.
A minha Família que sempre me incentivou,
em especial a minha mãe que com seu
exemplo de vida, me tornei a pessoa que sou.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a DEUS por sempre estar presente na minha vida, iluminar meus caminhos e dar coragem para vencer os obstáculos, logo devo toda minha gratidão!

Aos meus pais, Adail e Sergio, em especial a minha mãe, por ter acreditado em mim sempre e por ter educado na ética cristã, sendo esses valores importantes para o sucesso da minha profissão.

A minha família composta pela minha esposa Emanuelle, meu enteado Luís Felipe e minha filha Ayna por me dar apoio e força nas horas mais difíceis da minha vida, como ensinamentos de como criar uma família a cada dia que se passa.

Agradeço ao meu orientador Alam Gustavo Trovó, por tudo que me ensinou, pela amizade, orientação, dedicação, paciência e confiança que me proporcionou durante esses vinte e quatro meses de trabalho como mestrando, fico muito grato e feliz por ter escolhido você como meu orientador.

Agradeço a todos os meus amigos integrantes do grupo: Batuirá, Valdislaine, Oswaldo, Bianca, Lucilene, e Jader pelas sugestões, atenção, amizade, apoio nas horas difíceis e pela agradável convivência durante este período.

Ao Professor Antônio Eduardo da Hora Machado pela colaboração, disponibilidade de espaço físico e infraestrutura para a realização dos meus experimentos e estudos. Ao técnico Paulo Souza Müller Junior e ao grupo de pesquisa LAFOT pela amizade e compreensão dispensada durante este período.

Ao Professor Eduardo Mathias Richter, aos pós-graduandos Mariana e Rafael, pela disponibilização, colaboração e execução das análises de íons cloreto por eletroforese capilar.

Ao Professor Carlos Alberto Oliveira, aos pós-graduandos Renata e Bruno, pela disponibilização, colaboração e execução dos testes de atividade antimicrobiana.

A Professora Vicelma Luiz Cardoso, as pós-graduandas Carla e Natália, pela disponibilização, colaboração e execução nas análises de carbono orgânico não volátil, total e inorgânico para as amostras de efluente de esgoto.

A Prefeitura Municipal de Uberlândia, ao Departamento de Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia (DMAE) e aos coordenadores da estação de tratamento de água Bom Jardim, Regilaine Duarte Garcia, e, da estação de tratamento de esgoto Uberabinha, Jader de Oliveira Silva, pela colaboração e disponibilização das amostras de água superficial e efluente de esgoto, para a realização dos experimentos de fotodegradação.

A Agilent Technologies por disponibilizar o cromatógrafo líquido de alta eficiência acoplado ao espectrômetro de massas, e a Dra. Daniela Daniel pela execução das análises, e, auxílio no tratamento de dados.

Aos professores Antônio Otávio de Toledo Patrocínio e Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, pela imensa colaboração que me ofereceram no exame de qualificação.

Aos professores Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, Ivonete Rossi Bautitz, Antônio Otávio de Toledo Patrocínio, Carla Regina Costa e Milady Renata Apolinário da Silva por terem aceitado o convite e dedicarem parte de seu tempo na avaliação da minha dissertação.

A todos os professores, funcionários e colegas do IQ que de alguma forma colaboraram para a elaboração deste trabalho. Em especial ao técnico Roni, pela ajuda na utilização do cromatógrafo líquido.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa concedida e suporte financeiro.

A todos os docentes e funcionários do Instituto de Química que muito contribuíram para minha formação acadêmica.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização desta pesquisa, meus agradecimentos.

Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.

(Chico Xavier)

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a fotodegradação do antibiótico cloranfenicol (CFC) em diferentes matrizes aquosas (água deionizada, água superficial e efluente de estação de tratamento de esgoto - ETE) por fotólise e pelo processo foto-Fenton, utilizando radiação artificial e solar. A concentração de H_2O_2 influenciou fortemente a degradação de CFC pelo processo foto-Fenton em escala de laboratório, sendo a concentração de 400 mg L^{-1} de H_2O_2 escolhida experimentalmente como a melhor. Além disso, foi observado que a concentração de Fe^{2+} influenciou a velocidade de remoção de CFC e do carbono orgânico dissolvido (COD). Um aumento na concentração de 5 para 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} proporcionou um aumento de 1,3 vezes na velocidade de remoção de CFC, permanecendo constante quando a concentração de Fe^{2+} aumentou de 10 para 15 mg L^{-1} . Por outro lado, foi observado que o modo adição (única ou múltipla) de H_2O_2 não influenciou a velocidade de remoção de CFC e COD, optando-se pela adição única. Com os melhores parâmetros ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ com reposição após 80% de consumo), a degradação de CFC, em diferentes matrizes pelo processo foto-Fenton, foi avaliada em escala laboratorial (radiação artificial) e planta piloto (radiação solar). De maneira geral, foram obtidas remoções de 92, 90, 78, 86, 57 e 40% de COD, respectivamente, para água deionizada (solar e artificial), água superficial (solar e artificial) e efluente de esgoto (solar e artificial) após 60 min de exposição à irradiação. Com relação à fotólise, foi observado que a fotodegradação de CFC é fortemente influenciada em efluente de ETE quando comparada às matrizes de água deionizada e superficial, devido à presença de contaminantes que absorvem no mesmo comprimento de onda que o CFC. Os subprodutos de fotólise em água deionizada utilizando radiação solar apresentaram maior toxicidade que CFC, indicando a formação de subprodutos mais tóxicos. Por outro lado, utilizando o processo-Fenton e radiação artificial, em escala de laboratório, houve a formação de subprodutos de igual ou menor toxicidade que CFC, mais oxidados, e, sem atividade antimicrobiana. Com base nos resultados obtidos, pode ser observado que o processo foto-Fenton é uma alternativa para o tratamento de água contendo este tipo de poluente. Somado a isso, está o fato de luz solar poder ser utilizada como fonte de radiação, o que é extremamente vantajoso, uma vez que os custos energéticos do processo são reduzidos.

Palavras-chaves: fármacos, processos oxidativos avançados, águas superficiais, descontaminação, desintoxicação

ABSTRACT

In this work the photodegradation of the antibiotic chloramphenicol (CFC) in different aqueous media (deionized water, surface water and effluent of sewage treatment plant STP), by photolysis and photo-Fenton process using artificial and solar radiation was evaluated. The concentration of H_2O_2 influenced strongly the degradation of CFC by photo-Fenton at lab scale, being the concentration of 400 mg L^{-1} of H_2O_2 chosen experimentally as the best. In addition, it was observed that the concentration of Fe^{2+} influenced the rate removal of CFC and dissolved organic carbon (DOC). An increase on the Fe^{2+} concentration from 5 to 10 mg L^{-1} increases in 1,3 times the rate removal of CFC, keeping constant in the presence of $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. On the other hand, no influence in the rate removal of CFC and DOC was observed in relation to the mode addition of H_2O_2 (single or multiple), choosing the single mode. Defining the best parameters ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ and $400 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ with replacement after 80% consumption), the degradation of CFC in different matrices for lab scale (artificial source) and pilot plant (solar source) by photo-Fenton process was assessed. In general, removals of 92, 90, 78, 86, 57 and 40% DOC, respectively to deionized water (solar and artificial), surface water (solar and artificial) and effluent of STP (solar and artificial) after 60 min of irradiation exposure were obtained. With relation to the photolysis, it was observed that the photodegradation of CFC is strongly influenced in effluent of STP when compared to matrices of deionized and surface water, due to the presence of contaminants that absorb in the same wavelength than CFC. The byproducts of photolysis in deionized water using solar radiation showed high toxicity in comparison to CFC, indicating the formation of toxic intermediates. On the other hand, applying the photo-Fenton process and artificial radiation at lab-scale, intermediates of lower toxicity, more oxidized and without antimicrobial activity were formed. Based in these results, it was observed that the photo-Fenton process can be used to the treatment of water containing this type of pollutant. In addition, the solar light can be used as radiation source, which is extremely advantageous, once the energetic costs are reduced.

Keywords: pharmaceuticals, advanced oxidation processes, surface waters, decontamination, detoxification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil no período de 2000 a 2008	24
Figura 2. Consumo sistêmico de antibióticos nos países da UE, 2010	26
Figura 3. Consumo de antibióticos para uso sistêmico por classe de antibióticos em 29 países da UE, 2010	27
Figura 4. Formula estrutural do CFC ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5 = 323 \text{ g mol}^{-1}$)	36
Figura 5. Foto do reator com lâmpada (A) e do sistema (B) utilizado durante a fotodegradação de CFC com radiação artificial	41
Figura 6. Fotos da planta piloto e representação em perfil mostrando o formato de involuta dos refletores de um reator CPC e das diversas formas de captação da radiação incidente no reator utilizado durante a fotodegradação de CFC com radiação solar	43
Figura 7. Fotografia do microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	50
Figura 8. Ilustração de uma placa contendo 96 poços, mostrando a presença e ausência da coloração azul, as quais indicam respectivamente ausência e presença de AA	52
Figura 9. Espectros de absorção de uma solução 20 mg L^{-1} de CFC em água deionizada em diferentes valores de pH	53
Figura 10. Curva analítica de calibração (área X concentração de CFC)	55
Figura 11. Efeito da dose controlada de H_2O_2 na remoção de CFC, COD e DQO pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório. Condições iniciais: $[CFC] = 214 \text{ mg L}^{-1}$ ($COD = 86 \text{ mg de C L}^{-1}$ e $DQO = 203 \text{ mg de O}_2 \text{ L}^{-1}$); $[Fe^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 2,5-2,8$..	59
Figura 12. Efeito da dose controlada de H_2O_2 na avaliação da toxicidade, AA e NOC pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório. Condições iniciais: $[CFC] = 214 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $pH = 2,5-2,8$	61

Figura 13. Influência da dose controlada de H_2O_2 na geração de Cl^- pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 214 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$ 62

Figura 14. Efeito da concentração de Fe^{2+} na: (A) remoção de CFC; (B) remoção de COD (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) em função do tempo, pelo processo foto-Fenton em escala de laboratório. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = $91 \text{ mg de C L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$ 64

Figura 15. Efeito do modo de adição de H_2O_2 na: (A) remoção de CFC; (B) remoção de COD (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) em função do tempo, pelo processo foto-Fenton em escala de laboratório. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 209 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 88 mg C L^{-1}); $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5-2,8$ 66

Figura 16. Espectros de absorção das diferentes matrizes e das respectivas soluções de CFC (20 mg L^{-1}) 67

Figura 17. Cinética de fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação artificial. Condições iniciais: água deionizada: $[\text{CFC}] = 226 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 93 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 6,0$); água superficial: $[\text{CFC}] = 224 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 79 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 6,8$); efluente de ETE: $[\text{CFC}] = 183 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 114 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 7,2$) 68

Figura 18. Cinética de fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação solar. Condições iniciais: água deionizada: $[\text{CFC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 91 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 6,4$), $\text{IS} = 31,8 \pm 2,1 \text{ W cm}^{-2}$ e $\text{DEA} = 488 \text{ kJ m}^{-2}$; água superficial: $[\text{CFC}] = 182 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 87 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 6,4$), $\text{IS} = 37,4 \pm 1,3 \text{ W m}^{-2}$ e $\text{DEA} = 539 \text{ kJ m}^{-2}$; efluente de ETE: $[\text{CFC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 108 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 8,0$) $\text{IS} = 34,5 \pm 1,7 \text{ W cm}^{-2}$ e $\text{DEA} = 481 \text{ kJ m}^{-2}$. Experimentos realizados entre 09:00 e 14:00 h durante o mês de Maio e Junho (inverno), na cidade de Uberlândia, Brasil 68

Figura 19. Remoção de COD e evolução do pH durante fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação artificial. Condições iniciais: água deionizada: $[\text{CFC}] = 226 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 93 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 6,0$); água superficial: $[\text{CFC}] = 224 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 79 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 6,8$); efluente de ETE: $[\text{CFC}] = 183 \text{ mg L}^{-1}$ (COD = 114 mg C L^{-1} e $\text{pH} = 7,2$) 71

Figura 20. Remoção de COD e evolução do pH durante fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação solar. Condições iniciais: água deionizada: [CFC] = 200 mg L⁻¹ (COD = 91 mg C L⁻¹ e pH = 6,4), IS = 31,8 ± 2,1 W m⁻² e DEA = 488 kJ m⁻²; água superficial: [CFC] = 182 mg L⁻¹ (COD = 87 mg C L⁻¹ e pH = 6,4), IS = 37,4 ± 1,3 W cm⁻² e DEA = 539 kJ m⁻²; efluente de ETE: [CFC] = 200 mg L⁻¹ (COD = 108 mg C L⁻¹ e pH = 8,0) IS = 34,5 ± 1,7 W m⁻² e DEA = 481 kJ m⁻². Experimentos realizados entre 09:00 e 14:00 h. durante o mês de Maio e Junho (inverno), na cidade de Uberlândia, Brasil 72

Figura 21. Perfil da evolução da toxicidade, NOC e AA em função do tempo durante a degradação do antibiótico CFC, em água deionizada, por fotólise utilizando planta piloto solar. Condições iniciais: [CFC] = 200 mg L⁻¹ (COD = 91 mg C L⁻¹ e pH = 6,4), IS = 31,8 ± 2,1 W m⁻² e DEA = 488 kJ m⁻², no período das 09:00 e 14:00 h. durante o mês de Maio e Junho (inverno), na cidade de Uberlândia, Brasil 73

Figura 22. Perfil da (A) remoção do CFC, DQO e COD e consumo de H₂O₂ (B) evolução da toxicidade, NOC e AA em função do tempo durante a degradação do antibiótico Cloranfenicol, em água deionizada, pelo processo foto-Fenton utilizando a planta piloto solar. Condições iniciais: [CFC] = 229 mg L⁻¹ (COD = 111 mg C L⁻¹ e DQO = 289 mg L⁻¹); [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 400 mg L⁻¹ (reposição após 28 min de irradiação); pH = 2,5-2,8; IS = 41,5 ± 1,2 W m⁻²; DEA = 149,2 kJ m⁻² no período das 09:00 e 10:00 h. durante o mês de Outubro (primavera), na cidade de Uberlândia, Brasil 74

Figura 23. Evolução da liberação de íons cloretos (Cl⁻) durante a degradação de CFC pelo processo foto-Fenton em planta piloto solar. Condições iniciais: [CFC] = 229 mg L⁻¹ (COD = 111 mg C L⁻¹ e DQO = 289 mg L⁻¹); [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 400 mg L⁻¹ (reposição após 28 min de irradiação); pH = 2,5-2,8; IS = 41,5 ± 1,2 W m⁻²; DEA = 149,2 kJ m⁻² no período das 09:00 e 10:00 h. durante o mês de Outubro (primavera), na cidade de Uberlândia, Brasil 76

Figura 24. Remoção de (A) CFC; (B) COD (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) para os experimentos controle e fotólise. Condições iniciais: [CFC] = 200 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 400 mg L⁻¹; pH = 2,5-2,8; p/ fotólise do CFC (pH = 6,9) obteve-se IS = 31,8 ± 2,1 W m⁻²; DEA = 106,0 kJ m⁻² no período das 09:00 e 10:00 h. durante o mês de Novembro (primavera), na cidade de Uberlândia, Brasil 77

Figura 25. Perfil da (A) remoção do CFC e COD, e consumo de H₂O₂ nas matrizes água superficial e efluente de ETE realizado na planta piloto (radiação solar), utilizando o processo foto-Fenton (B) remoção do CFC e COD, e consumo de H₂O₂ nas matrizes água superficial e efluente de ETE realizado em escala de laboratório (radiação artificial), utilizando o processo foto-Fenton. Condições iniciais para água superficial em planta piloto solar: [CFC] = 153 mg L⁻¹ (COD = 71 mg C L⁻¹), com reposição de H₂O₂ após 34 min de irradiação, IS = 34,5 ± 1,4 W m⁻² e DEA = 120,3 kJ m⁻²; e no reator artificial: [CFC] = 206 mg L⁻¹ (COD = 74 mg C L⁻¹) e com reposição de H₂O₂ após 35 min de irradiação; para efluente de ETE em planta piloto solar: [CFC] = 129 mg L⁻¹ (COD = 83 mg C L⁻¹), com reposição de H₂O₂ após 25 min de irradiação, IS = 28,3 ± 2,0 W m⁻² e DEA = 97,3 kJ m⁻²; e no reator artificial: [CFC] = 189 mg L⁻¹ (COD = 111 mg C L⁻¹) e com reposição de H₂O₂ após 45 min de irradiação no reator artificial. Os experimentos foram realizados, com as seguintes condições: [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 400 mg L⁻¹ e pH = 2,5-2,8, no período das 09:00 e 10:00 h. durante os meses de Junho e Julho (inverno), respectivamente para as matrizes de efluente de esgoto e água superficial, na cidade de Uberlândia, Brasil 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos convencionais de tratamento de água	29
Tabela 2. Alguns compostos orgânicos e seu NOC. Nota-se que a maioria dos compostos encontrados nas soluções aquosas está na faixa de -2 a +3. OBS: muitos compostos não listados têm valores de NOC fracionários	48
Tabela 3. Equação da curva analítica de calibração, faixa linear de trabalho, coeficientes de correlação (r^2), LD e LQ obtidos para o CFC	54
Tabela 4. Resultados dos parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da água superficial (rio), no mês de maio e julho, coletado na ETA Bom Jardim	56
Tabela 5. Resultados dos parâmetros físico-químicos referentes à caracterização efluente de ETE, no mês de junho e agosto, coletado na ETE Uberabinha	57
Tabela 6. Parâmetros cinéticos (r^2 , $t_{1/2}$ e k_{ap}) determinados para a fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação artificial e solar, e, dose de energia UVA para alcançar o tempo de meia-vida do CFC em cada experimento	69
Tabela 7. Dose de energia UVA acumulada por litro de solução (Q_{UVA}) em relação ao tempo de reação para os experimentos de fotólise realizados em escala de laboratório e no CPC solar	81
Tabela 8. Dose de energia UVA acumulada por litro de solução (Q_{UVA}) em relação ao tempo de reação para os experimentos foto-Fenton realizados em escala de laboratório e no CPC solar	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AA** — atividade antimicrobiana
- A. *salina*** — *Artemia salina*
- CFC** — cloranfenicol
- CI** — carbono inorgânico
- CID** — carbono inorgânico dissolvido
- CLAE** — cromatografia líquida de alta eficiência
- CMI** — concentração mínima de inibição
- COD** — carbono orgânico dissolvido
- CONAMA** — conselho nacional do meio ambiente
- COT** — carbono orgânico total
- COD** — carbono orgânico dissolvido
- CT** — carbono total
- CTD** — carbono total dissolvido
- CPC** — coletor parabólico composto
- DDD** — doses diárias definidas
- DMAE** — departamento municipal de água e esgoto
- DQO** — demanda química de oxigênio
- DEA** — dose de energia UVA acumulada
- DL₅₀** — dose letal para matar 50% da população em estudo
- E. *coli*** — *Escherichia coli*
- ECDC** — european centre for disease prevention and control
- ENH** — eletrodo normal de hidrogênio
- Eq.** — equação
- ETE** — estação de tratamento de esgoto
- ETA** — estação de tratamento de água
- IS** — irradiância solar média
- IBGE** — instituto brasileiro de geografia e estatística
- LD** — limite de detecção
- LQ** — limite de quantificação
- MO** — matéria orgânica
- NOC** — número de oxidação médio do carbono orgânico

PNSB — pesquisa nacional de saneamento básico

POA — processo oxidativo avançado

SH — substâncias húmicas

UE — união européia

LISTA DE SÍMBOLOS

Da — dalton

E° — potencial padrão de redução (V)

HO₂• — radical hidroperoxila

hν — energia do fóton

K — constante de velocidade

k_{ap} — constante aparente de velocidade

m/m — relação massa/massa

m/v — relação massa/volume

¹O₂ — oxigênio singlete

•OH — radical hidroxila

Q_{UVA} — dose de energia UVA acumulada por litro de solução

r² — coeficiente de correlação

t_{1/2} — tempo de meia-vida (min)

t_{cal.} — cálculo do *t* de Student

T_r — tempo de retenção (min)

UV — radiação ultravioleta

UVA — radiação ultravioleta na região A

VIS — radiação visível

v/v — relação volume/volume

ΔA₄₅₀ — absorbância no comprimento de onda 450nm

ε — absortividade (L mol⁻¹ cm⁻¹)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Conceito de antibiótico	25
1.2	Métodos convencionais de tratamento de água e suas restrições	28
1.3	Fotodegradação de fármacos por radiação ultravioleta (UV)	29
1.4	Processos Oxidativos Avançados (POA)	31
1.4.1	Processos Fenton e foto-Fenton	32
1.5	Cloranfenicol (CFC)	36
2	OBJETIVOS	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Reagentes	39
3.2	Efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)	40
3.3	Água superficial - rio	40
3.4	Sistemas de fotodegradação	41
3.4.1	Experimentos em escala de laboratório	41
3.4.2	Experimento na planta piloto solar	43
3.5	Análises químicas	45
3.5.1	Cromatografia líquida de alta eficiência	46
3.5.2	Carbono orgânico dissolvido	46
3.5.3	Demanda química de oxigênio	46
3.5.4	Peróxido de hidrogênio	46
3.5.5	Cálculo do número de oxidação médio do carbono orgânico (NOC)	47
3.5.6	Eletroforese capilar	48
3.6	Análises toxicológicas	49

3.6.1	<i>Artemia salina</i>	49
3.6.1	<i>Escherichia coli</i>	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Avaliação do método analítico para determinação de CFC: cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por absorção no ultravioleta (CLAE-UV)	52
4.2	Caracterização da água superficial e efluente de ETE	55
4.2.1	Água superficial	55
4.2.2	Efluente de ETE	56
4.3	Experimentos foto-Fenton feitos em escala de laboratório	58
4.3.1	Influência da dose controlada de H ₂ O ₂ na degradação de CFC pelo processo foto-Fenton	58
4.3.2	Influência da concentração de Fe ²⁺ na cinética de degradação de CFC pelo processo foto-Fenton	62
4.3.3	Influência do modo de adição de H ₂ O ₂ na cinética de degradação de CFC pelo processo foto-Fenton	64
4.4	Efeito das matrizes na cinética de degradação de CFC por fotólise, em escala de laboratório utilizando radiação artificial e em planta piloto utilizando radiação solar	66
4.5	Efeito das matrizes na cinética de degradação de CFC pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório utilizando radiação artificial e em planta piloto utilizando radiação solar	73
4.5.1	Água Deionizada	73
4.5.2	Água superficial e efluente de esgoto	77
4.6	Dose de energia acumulada por litro de solução no processo foto-Fenton e fotólise	80
5	CONCLUSÕES	83
	REFERÊNCIAS	85

1. INTRODUÇÃO

A qualidade da água é um tópico bastante discutido pelos pesquisadores na área de química ambiental. As discussões sobre a qualidade de água estão relacionadas com a sua ampla utilização em diversas atividades humanas, no qual se destacam o abastecimento público e industrial, a irrigação, a produção de energia elétrica, as atividades de lazer e a preservação da vida aquática (MELO et. al., 2009). A presença de compostos poluentes no meio ambiente pode ser atribuída a diversas fontes, como descarte de resíduos ao final do processo industrial, geração de resíduos domésticos, hospitalares, excreção humana e animal, dentre outros (BILA; DEZOTTI, 2003; MELO et. al., 2009; KUMMERER, 2009a; REGITANO; LEAL, 2010). Diante dessa situação, assuntos como reuso, minimização e tratamento de resíduos vêm conquistando cada vez mais relevância no aspecto global (MELO et. al., 2009).

A preocupação com micropoluentes (poluentes presentes no ambiente em concentrações na ordem de ng a $\mu\text{g L}^{-1}$) têm aumentado devido ao conhecimento de alguns efeitos deletérios causados aos organismos expostos (BILA; DEZOTTI, 2007). Dentre os compostos monitorados em ambientes aquáticos, grande atenção tem sido dada à presença de fármacos, em específico antibióticos, pelo fato de serem persistentes, ocasionando o fenômeno de bioacumulação no ambiente ao qual se encontram (HALLING-SORENSEN et. al., 1988; BOUND; VOULVOULIS, 2004; DAUGHTON, 2004; BILA; DEZOTTI, 2007). Contudo, a preocupação com os mesmos já vem desde a década de 70 (GARRISON; POPE; ALLEN, 1976; HIGNITE; AZARNOFF, 1977). Várias classes de compostos farmacêuticos como: antibióticos, hormônios, analgésicos, anti-inflamatórios, dentre outros, já foram detectadas nos sistemas de esgotos públicos na Europa, Estados Unidos, Austrália e Brasil (KOLPIN et. al., 2002; AJIT et. al., 2006; GAGNE; BLAISE; ANDRE, 2006; GABET-GIRAUD et. al., 2010; ROSAL et. al., 2010; ARVANITI et. al., 2012; BROZINSKI; LAHTI; MEIERJOHANN, 2013).

No Brasil, o principal destino deste tipo de contaminante são as águas superficiais pelo lançamento de esgoto *in natura*, sendo que em muitos municípios há uma precária infraestrutura em saneamento básico. Segundo a pesquisa nacional de saneamento básico de 2008 (Figura 1), somente 28,5% dos municípios tratam o esgoto doméstico coletado, 79,9% dos municípios ampliaram ou melhoraram o serviço de coleta de esgoto sanitário, e 44,8% dos municípios pesquisados não têm o serviço de tratamento e/ou coleta de esgoto, isto é, o esgoto é lançado em águas superficiais - sem nenhum tratamento (IBGE, 2008).

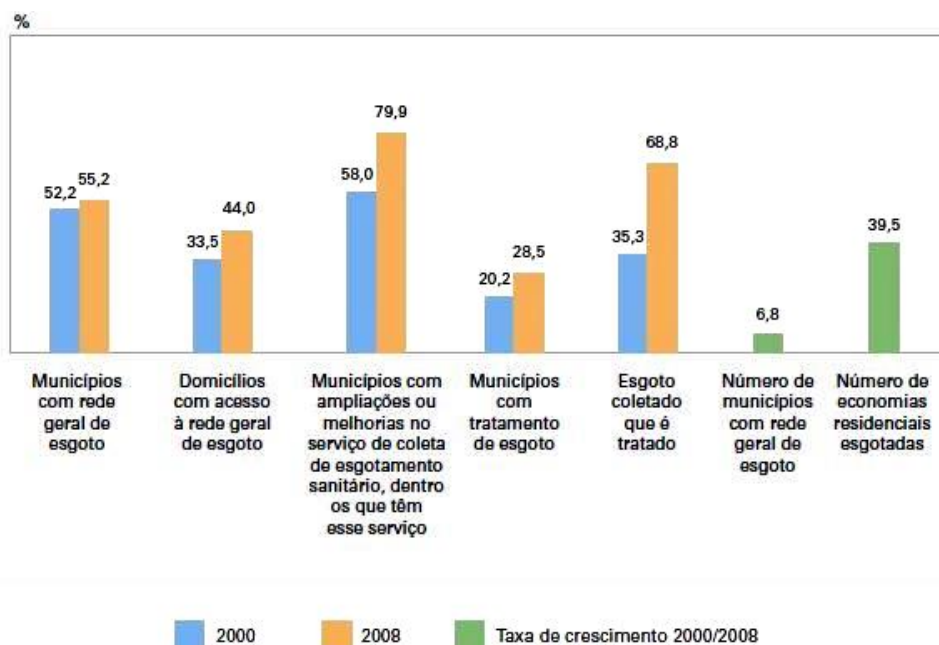


Figura 1. Evolução percentual das principais variáveis do esgotamento sanitário no Brasil no período de 2000 a 2008.

Nota: O Percentual de municípios com tratamento de esgoto, em 2000, refere-se àqueles que o coletaram e trataram.

Fonte: IBGE (2008).

De maneira geral, a principal fonte de entrada dos produtos farmacêuticos em águas superficiais são as estações de tratamento de esgoto (ETE), uma vez que não são planejadas para remover este tipo de poluente. 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 adubo para o solo (HALLING-SORENSEN et. al., 1988; STUMPF et. al., 1999; HEBERER, 2002; HERNANDO et. al., 2006; KHAN; NICELL, 2010; AL AUKIDY et. al., 2012; DUAN et. al., 2013). Pelo fato dos fármacos serem continuamente introduzidos no ambiente, eles são considerados como "pseudo-compostos persistentes" (DAUGHTON, 2004).

Portanto, a utilização desregada de fármacos pode gerar sérios problemas ambientais como: contaminação e bioacumulação nos recursos hídricos, processos fisiológicos anormais na reprodução de animais aquáticos, prováveis mutações e resistência bacteriana aos antibióticos, aumento na incidência de câncer, e, toxicidade em humanos (BILA; DEZOTTI, 2003, 2007; MISPAGEL; GRAY, 2005). Contudo, pouco é conhecido sobre a toxicidade da maioria destes compostos em relação à saúde humana e biota aquática (HALLING-SORENSEN et. al., 1988; MELO et. al., 2009). Assim, estudos sobre o monitoramento e

tratamento de águas residuais contendo antibióticos tem atraído à atenção da comunidade científica devido ao seu alto consumo, baixa biodegradabilidade, efeitos tóxicos e contribuição ao fenômeno de resistência bacteriana (KUMMERER, 2009a,b; REGITANO; LEAL, 2010).

1.1. Conceito de antibiótico

Antibiótico pode ser definido como um agente quimioterápico que inibe o crescimento de microrganismos, tais como bactérias, fungos, protozoários ou até alguns tipos de vírus. No entanto, no nosso cotidiano, os termos quimioterápicos e antibióticos não são sinônimos, pois a expressão “quimioterápicos” refere-se a compostos utilizados no tratamento de células cancerígenas. O termo antibiótico, originalmente, se referia a qualquer agente contra a atividade biológica dos organismos vivos, porém a terminologia “antibióticos” se refere às substâncias antibacterianas, antifúngicas ou antiparasitárias (KUMMERER, 2009a).

O primeiro antibiótico foi descoberto “acidentalmente” por Alexander Fleming que saiu de férias e esqueceu suas placas com culturas de estafilococos sobre a mesa sem guardá-la na geladeira ou inutilizá-la, em seu laboratório no Hospital St. Mary em Londres. Ao retornar do trabalho, observou que algumas das placas estavam contaminadas com mofo (fungos), no qual foi notado em uma das placas um halo transparente em torno do mofo, o que indicava a produção natural de substâncias antibacterianas por aquele mofo. Assim, o fungo foi identificado como pertencente ao gênero *Penicilium*, dando origem ao nome do antibiótico Penicilina (PENICILINA, 2009).

Atualmente, os antibióticos são obtidos por síntese química, tais como as sulfonamidas ou por modificação química de compostos de origem natural. Muitos antibióticos são moléculas relativamente pequenas, com massas moleculares menores que 1000 Da. Assim, o termo antibiótico pode ser definido como composto produzido por um microrganismo que inibe o crescimento de outro microrganismo. Ao longo dos anos, esta definição foi expandida para incluir produtos sintéticos e semi-sintéticos. De maneira geral, os antibióticos são classificados como beta-lactâmicos, carbapenema, tetraciclinas, macrolídeos, glicopeptídeos, sulfonamidas, quinolonas, fluoroquinolonas e cloranfenicol (BRIMBLE, 2003; WEIDNER-WELLS; MACIELAG, 2003; SUM, 2004; KUMMERER, 2009a; OHNO et. al., 2010; HOMEM; SANTOS, 2011). Portanto, o termo “antibiótico” refere-se apenas aos medicamentos que matam ou inibem as bactérias, fungos ou vírus, independentemente de ser de origem natural ou sintética (KUMMERER, 2009a).

Os antibióticos são usados extensivamente na medicina humana e veterinária, bem como na aquicultura com a finalidade de prevenir ou tratar infecções microbianas. Diferentes tipos de antibióticos e antifúngicos são utilizados na medicina humana e veterinária. Na Alemanha, são utilizados mais de 250 diferentes tipos de antibióticos (KUMMERER; HENNINGER, 2003). Dados sobre o consumo de antibióticos (fora dos hospitais) em 29 países da União Européia, no ano de 2010, considerando as doses diárias definidas (DDD) por 1.000 habitantes/dia, foram coletados pelo Centro Europeu de Prevenção e Controle de Doenças (European Centre for Disease Prevention and Control – ECDC) (Figuras 2 e 3) (ECDC, 2012).

O índice DDD é um indicador importante aos profissionais da saúde e políticos para acompanhar os esforços nacionais no sentido de um uso mais prudente de antibióticos na União Europeia (UE). A distribuição das principais classes de antibióticos, referente ao consumo da UE, expressos em DDD, é apresentado na Figura 3. Cada barra se refere a um país específico, enquanto as cores indicam o registro do consumo das diferentes classes de antibióticos nos países (ECDC, 2012).

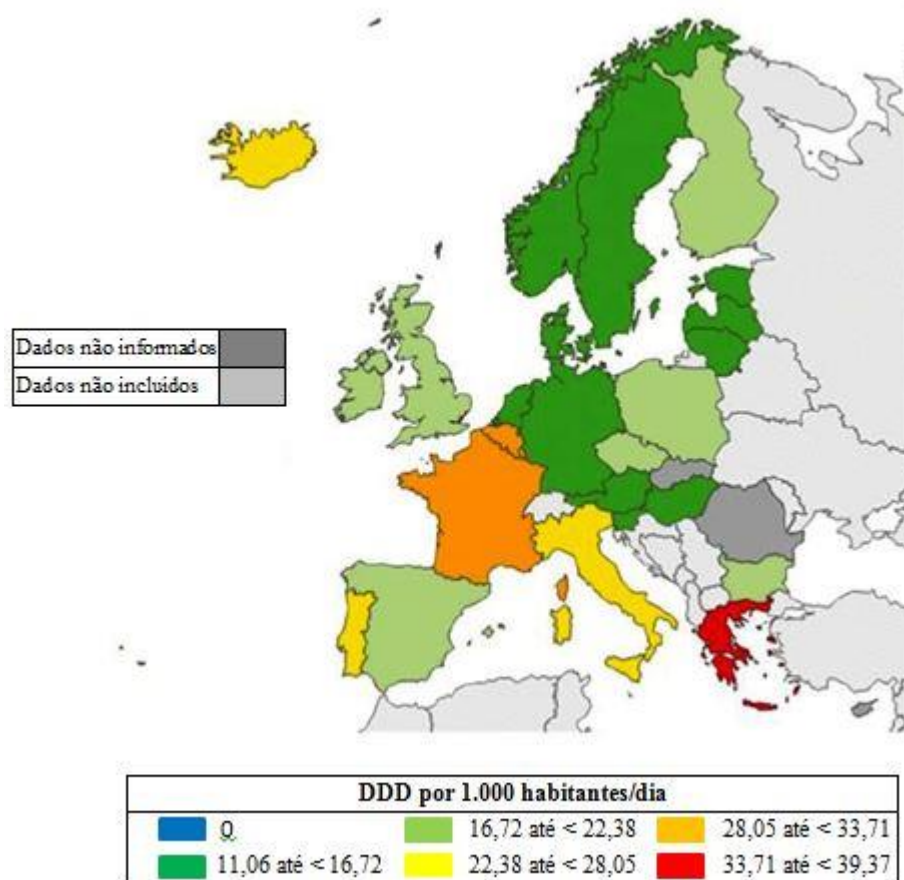
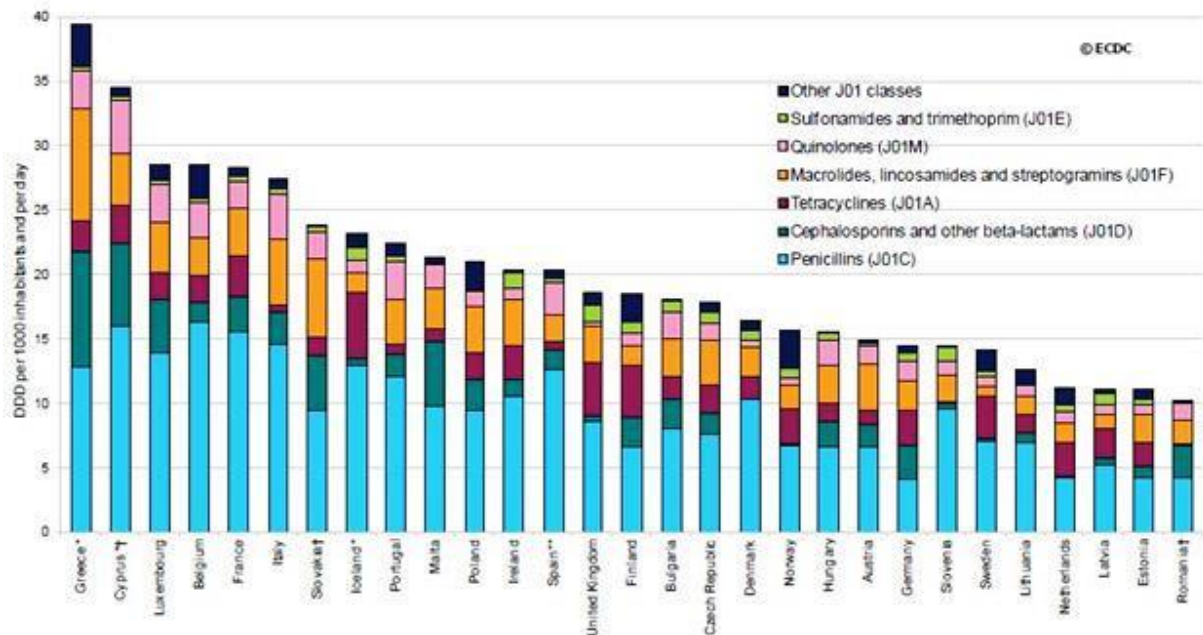


Figura 2. Consumo sistêmico de antibióticos nos países da UE, 2010.

Fonte: ECDC (2012).



**Dados referentes ao consumo total dos antibióticos (associada tanto ao setor hospitalar como a sociedade) para os países do Chipre, Grécia e Islândia.*

***Espanha: dado referente somente aos medicamentos vendidos com receita médica.*

†Dados referentes a 2009 para os países do Chipre, Roménia e Eslováquia.

Figura 3. Consumo de antibióticos para uso sistêmico por classe de antibióticos em 29 países da UE, 2010. Fonte: ECDC (2012).

Pode ser observado nas Figuras 2 e 3, que tanto em 2010 como nos anos anteriores, houve uma diferença de 3,5 vezes entre o país com o menor consumo de antibiótico (Estônia) comparado com o maior consumidor de antibiótico da UE (Grécia). A ECDC observou que os três países da UE (Islândia, Letônia e Reino Unido) tiveram um aumento de mais de 5% no consumo de antibióticos, expressa em DDD entre 2009 e 2010. No entanto, durante o mesmo período, outros três países (Áustria, Lituânia e Polônia) apresentaram uma diminuição no consumo de antibióticos. O consumo total de antibióticos da comunidade UE variou de 11,1 DDD (Estônia) a 39,4 DDD (Grécia). Como nos anos anteriores, as penicilinas foi o grupo mais utilizado de antibióticos na comunidade em todos os países (Figura 3) (ECDC, 2012).

1.2. Métodos convencionais de tratamento de água e suas restrições

A água potável é um recurso natural indispensável para a existência da vida humana e animal. Portanto, é imprescindível e necessário avaliar tecnologias econômicas e inovadoras para o tratamento e reuso da água.

As ETE's tem por finalidade, *a priori*, eliminar a matéria orgânica presente nos recursos hídricos, utilizando sistemas aeróbicos e anaeróbicos, para atender as legislações específicas de cada país, em relação ao seu descarte ou reuso. No Brasil, o tratamento de efluente deve seguir a Resolução do CONAMA N° 430 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Existe uma variedade de métodos e processos para o tratamento de contaminantes em água, que podem ser divididos em dois grupos: tratamentos bióticos (biológicos) e não bióticos (físicos e químicos) (Tabela 1).

Entre os métodos convencionais mais aplicados nas ETE's estão a adsorção em carvão ativado, incineração e o tratamento biológico. Contudo, esses processos convencionais aplicados nas ETE's não são eficientes para a remoção completa de resíduos de fármacos residuais (STUMPF et. al., 1999; HEBERER, 2002; ANDREOZZI; MAROTTA; PAXEUS, 2003; LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; GRACIA-LOR et. al., 2012; MICHAEL et. al., 2013). O processo físico de adsorção em carvão ativado consiste apenas na transferência do fármaco da fase aquosa para a sólida, a qual depende das propriedades físico-químicas e das interações eletrostáticas do poluente, sendo necessário um tratamento posterior para eliminação efetiva do composto residual adsorvido. A incineração pode ser outra alternativa, contudo, é um método que possui custo elevado pelo fato de demandar uma grande quantidade de energia, além da possibilidade de haver a formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos da oxidação incompleta. Por fim, embora o tratamento biológico seja um processo de baixo custo, apresenta alguns inconvenientes como elevado tempo de reação, utilização de grandes áreas e remoção parcial de substâncias tóxicas ou não-biodegradáveis, tais como os antibióticos, favorecendo o fenômeno da bioacumulação no meio ambiente e a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (STUMPF et. al., 1999; ANDREOZZI; MAROTTA; PAXEUS, 2003; LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; BEHERA et. al., 2011; TONG; ZHUO; GUO, 2011).

Tabela 1. Métodos convencionais de tratamento de água.

<u>Tratamentos Físicos</u>	<u>Tratamentos Químicos</u>
Arraste com ar	Estabilização química
Adsorção por carvão ativado	Catálise
Centrifugação	Clorólise
Destilação	Eletrólise
Eletrodíálise	Hidrólise
Evaporação	Neutralização
Filtração	Oxidação
Floculação	Ozonólise
Cristalização por congelamento	Fotólise
Troca iônica	Precipitação
Destilação por vapor	Redução
Adsorção em resina	
Osmose reversa	<u>Tratamentos Biológicos</u>
Sedimentação	Lodos ativados
Extração líquido-líquido	Lagoas aeradas
Arraste com vapor	Digestão anaeróbica
Ultrafiltração	Tratamento enzimático
Microondas	Filtros de percolação
	Lagoas de estabilização

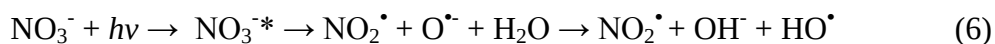
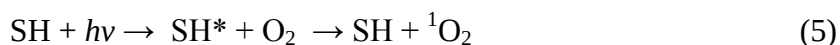
Fonte: GÁLVEZ (2001).

No Brasil, a infraestrutura para o tratamento do esgoto doméstico coletado está bem aquém do desejado, e a ausência de métodos adequados para o tratamento de contaminantes recalcitrantes é uma realidade. Logo, é fundamental aplicação de novos processos de tratamentos de efluentes que garantam níveis baixos desses poluentes persistentes.

1.3. Fotodegradação de fármacos por radiação ultravioleta (UV)

A fotólise pode ser considerada o principal processo de eliminação natural de fármacos, em específico antibióticos, em águas superficiais. A fotodegradação por fotólise pode ocorrer por absorção direta da radiação solar (fotólise direta) ou por meio de reações com intermediários reativos tais como oxigênio singlete, radicais hidroxila ou outras espécies reativas formadas em águas naturais (fotólise indireta) (LAM; MABURY, 2005; CERMOLA

et. al., 2005; ZHAN et. al., 2006; MELO et. al., 2009). A fotólise direta consiste na absorção direta da radiação UV disponível para o composto-alvo ocasionando uma cisão homolítica ou heterolítica do próprio composto. Como consequência, radicais livres podem ser formados por ruptura homolítica (Eq. 1 e 2) ou carbocátions/carboânions (Eq. 3 e 4), ou, por ruptura heterolítica, sendo as espécies geradas bastante reativas, propiciando reações de degradação em cadeia da própria estrutura (BRUICE, 2007). A fotólise indireta consiste na absorção indireta da radiação UV por espécies presentes no ambiente aquático (como substâncias húmicas - SH e íons nitratos), gerando espécies excitadas como SH* e NO₃⁻*, logo ocasionando a formação de espécies reativas como oxigênio singlete (¹O₂) e radicais hidroxila ([•]OH) (Eq. 5 e 6) (ZEPP; SCHLOTZHAUER; SINK, 1985; ZEPP; HOIGNE; BADER, 1987; ZHAN et. al., 2006).



Dependendo das espécies presentes no meio aquático, como é o caso das SH (ZEPP; SCHLOTZHAUER; SINK, 1985), poderá haver uma redução da quantidade de radiação direta absorvida pelo composto-alvo. Isso ocorre pelo fato das SH absorverem numa ampla faixa de comprimento de onda, atuando como um “filtro de radiação”, o qual reduz o fenômeno da fotólise direta. Além do mais, a presença de cloreto e de carbono inorgânico (carbonato e bicarbonato), presentes em ambientes aquáticos, atuam de forma antagônica na fotodegradação do fármaco por consumirem radicais hidroxila produzidos, por exemplo, na fotólise indireta ou nos processos Fenton e foto-Fenton (ZWIENER; FRIMMEL, 2000; LIAO; KANG; WU, 2001; TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008). Outro fator que pode afetar a fotólise é o pH, uma vez que pode haver deslocamento da banda de máxima absorção do composto-alvo, devido à formação de estruturas aniônicas, catiônicas ou neutras do composto-alvo inicial (MOORE; ZHOU, 1994; KUMMERER, 2009a). Trovó e colaboradores (2009a) investigaram a fotólise direta de sulfametoxazol em água destilada e em água do mar, obtendo-se, respectivamente, 77% e 14% de remoção da concentração inicial da sulfametoxazol, após 7 horas de exposição à radiação solar. A menor eficiência de

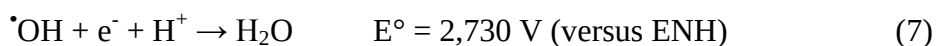
fotodegradação em água do mar foi associada ao pH 8,1 do meio, o qual favoreceu a formação da estrutura aniônica do sulfametoxazol, forma mais estável (BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004).

Portanto, o processo de fotólise depende de diferentes fatores tais como: temperatura, pH, composição da matriz, fonte de radiação, latitude, dentre outros (ANDREOZZI; MAROTTA; PAXEUS, 2003; TROVÓ et. al., 2009a; YUAN et. al., 2011). Além disso, o processo de fotodegradação por fotólise não é tão eficiente quando comparado com os processos oxidativos avançados (POA). Entre os novos processos de tratamento de efluentes destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), por apresentarem grande eficiência na degradação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais (indústrias químicas, farmacêuticas, agroquímicas, têxteis, de pintura e entre outras), os quais não são eficientemente tratados pelas técnicas convencionais devido à elevada estabilidade química e baixa biodegradabilidade desses contaminantes (DANTAS et. al., 2009; DURAN et. al., 2010; FENOLL et. al., 2012; TROVÓ et. al., 2013).

1.4. Processos Oxidativos Avançados (POA)

A preocupação em relação à preservação dos sistemas aquáticos e os riscos de contaminação de águas de abastecimento público têm estimulado estudos para identificar, quantificar e tratar os resíduos de fármacos, em específico antibióticos, a fim de minimizar o descarte, assim como desenvolver processos eficientes de remoção (MELO et. al., 2009). Neste contexto, POA têm sido investigados devido ao seu potencial no tratamento de resíduos recalcitrantes, tanto como uma etapa alternativa ou como etapa complementar aos processos convencionais comumente utilizados nas ETE's (SHEMER; KUNUKCU; LINDEN, 2006; GONZALEZ; SANS; ESPLUGAS, 2007; TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008; GIRALDO et. al., 2010; REUNGOAT et. al., 2012).

Os POA são fundamentados na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes (Eq. 7). Devido ao seu alto potencial padrão de redução (WARDMANN, 1989), este radical é capaz de oxidar, de forma não seletiva uma grande variedade de contaminantes orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, originados de compostos orgânicos com heteroátomos (NOGUEIRA et. al., 2007).



Esse radical é formado durante a reação de oxidantes (como o O_3 e H_2O_2) com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores (íons metálicos ou semicondutores). A estrutura dos compostos orgânicos podem proporcionar diferentes reações com os radicais hidroxila, como por exemplo, abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (Eq. 8 a 10) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 2003; NOGUEIRA et. al., 2007).

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



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos).



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados)



Os radicais hidroxila podem ser gerados por diferentes meios:

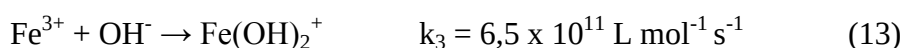
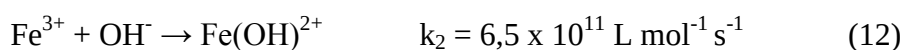
- Fotólise direta de oxidantes (H_2O_2 , O_3) (BALCIOGLU; OTKER, 2003; DE WITTE et. al., 2009; UMAR et. al., 2013).
- Fotocatálise heterogênea (CHATZITAKIS et. al., 2008; GIRALDO et. al., 2010; PAUL; DODD; STRATHMANN, 2010; STURINI et. al., 2012; SIN et. al., 2012).
- Processo Fenton e foto-Fenton (NOGUEIRA et. al., 2007; MALATO et. al., 2007; GONZALEZ; SANS; ESPLUGAS, 2007; TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008; TROVÓ et. al., 2009b; TROVÓ et. al., 2012; MAGARIO et. al., 2012).

1.4.1. Processos Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton (FENTON, 1894 e 1899; NOGUEIRA et. al., 2007; MELO et. al., 2009; MACHULEK Jr. et. al., 2012) consiste na geração de radicais hidroxila pela decomposição catalítica de H_2O_2 na presença de íons Fe^{2+} em meio ácido (Eq. 11).



É importante observar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos, na forma de complexos octaédricos, FeL_6 , como por exemplo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, na ausência de outros ligantes (NOGUEIRA et. al., 2007; MELO et. al., 2009; MAGARIO et. al., 2012). Com o aumento de pH ocorre hidrólise do ligante H_2O , formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH, como é o caso do $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ em pH 2,5 e $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ em pH 5,0 (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996). O equilíbrio de hidrólise inicial entre as espécies de ferro é demonstrado pelas Eq. 12 e 13, em que para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação.



Essas diferentes espécies de ferro podem decompor cataliticamente o H_2O_2 com diferentes constantes de velocidade, e formar íons ferrosos e radicais de acordo com o pH utilizado (RIGG; TAYLOR; WEISS, 1954; WALLING; GOOSEN, 1973; BUXTON et. al., 1988; NOGUEIRA et. al., 2007; MAGARIO et. al., 2012) (Eq. 14 a 17).



Na presença de radiação UV-Vis, um elétron de um orbital centrado no ligante é promovido para um orbital centrado no metal, denominada de transferência de carga ligante metal, implicando na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e consequente oxidação do ligante OH^- para $\cdot\text{OH}$ (Eq. 18) (LANGFORD; CAREY, 1975). Assim, a radiação UV-Vis combinada com a reação Fenton é conhecida como processo foto-Fenton. A combinação entre ambos aumenta a eficiência de oxidação, uma vez que o Fe^{2+} regenerado dá prosseguimento à reação Fenton (Eq. 11), estabelecendo um ciclo reacional. Além disso, ocorre a produção adicional de radicais hidroxila em comparação ao processo Fenton (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON;

CARTER, 1996; ZEPP; FAUST; HOIGNE, 1992; PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA et. al., 2007; MELO et. al., 2009; MACHULEK Jr. et. al., 2012). Na ausência de radiação, a regeneração de íons Fe^{2+} ocorre pela reação de Fe^{3+} com peróxido (Eq. 14). Contudo, a ordem de grandeza da velocidade da reação é aproximadamente 76.000 vezes menor quando comparada com a reação com Fe^{2+} .



A regeneração de íons Fe^{2+} , pelo processo foto-Fenton, só é possível devido à absorção da radiação solar, na região do visível, de alguns aquo-complexos férricos. Como visto anteriormente, o pH influencia na formação de espécies hidroxiladas, assim essas espécies podem apresentar maior ou menor absorção na região visível. Logo, a absorção é dependente do pH. Por exemplo, a espécie Fe(OH)^{2+} apresenta máxima absorção no comprimento de 300 nm estendendo até 400 nm (região do visível) (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996). É importante salientar que um bom processo fotodegradativo solar é aquele que aproveita mais a radiação visível do que a UV, já que a radiação solar incidente na Biosfera é composta por 5% de radiação UV, 43% de radiação visível e 52% de infravermelho (KUMAR; DEVI, 2011).

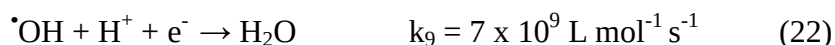
A concentração de peróxido de hidrogênio pode determinar a eficiência do processo foto-Fenton, pois em excesso, o H_2O_2 atua como sequestrador de radicais hidroxila (Eq. 19), gerando radicais hidroperoxilas, os quais apresentam um menor poder de oxidação do que os radicais hidroxila, além de reações de recombinação (Eq. 20) reduzindo a eficiência do processo (NOGUEIRA et. al., 2007; TROVÓ et. al., 2013).



Paralelamente ao processo foto-Fenton, diversas reações fotoquímicas podem ocorrer, como é o caso da fotólise do H_2O_2 (Eq. 21) (PERA-TITUS et. al., 2004; NOGUEIRA et. al., 2007). Contudo, por apresentar baixa absorvibilidade da luz ($18,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm), a fotólise do H_2O_2 desempenha uma função pouco importante na geração de radicais hidroxila, em comparação ao processo foto-Fenton.



A eficiência do processo Fenton e foto-Fenton depende do pH do meio reacional, a qual é limitada a uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0. Valores de pH acima de 3 favorecem a precipitação do Fe^{3+} em hidróxidos insolúveis, reduzindo a interação com o H_2O_2 e consequentemente a produção de radicais hidroxila. Por outro lado, valores de pH abaixo de 2,5 contribuem para o sequestro de radicais hidroxila pela alta concentração de íons hidrogênio presentes no meio reacional (Eq. 22), além do predomínio de espécies menos hidroxiladas com menor absortividade (PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA; GUIMARAES, 2000; NOGUEIRA et. al., 2007; MELO et. al., 2009; MACHULEK Jr. et. al., 2012). Apesar da faixa de pH entre 2,5 e 3,0 ser considerada como ótima para a reação de Fenton, ao mesmo tempo pode ser mencionada que a necessidade de se trabalhar em meio ácido apresenta-se como a principal limitação deste processo, uma vez que são necessárias duas etapas de ajustes de pH, uma antes (pH entre 2,5 e 3) e outra após (pH próximo da neutralidade) a reação de Fenton para descartes nos corpos aquáticos. Outra limitação do processo foto-Fenton é a necessidade de remover o ferro dissolvido após o tratamento de fotodegradação, com concentrações superiores a 15 mg L^{-1} , conforme a Resolução do CONAMA N° 430 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011).



Além disso, a presença de íons inorgânicos, como fosfato, sulfato, sulfito, fluoreto, brometo e cloreto (dependendo das respectivas concentrações) reduzem a eficiência do processo foto-Fenton, pelo fato de poderem complexar fortemente com íons ferro ou agirem como sequestradores de radicais hidroxila (DE LAAT; LE, 2006; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; DEVI et. al., 2013). Embora o processo foto-Fenton apresenta algumas limitações, inúmeras vantagens no tratamento de substâncias orgânicas tem sido observadas, tais como: completa mineralização de poluentes orgânicos, transformação de compostos tóxicos e recalcitrantes em substâncias de menor toxicidade e biodegradáveis, possibilidade de serem utilizados como pré ou pós-tratamentos, possibilidade de usar energia solar, contribuindo para a redução dos custos energéticos, uso de reagentes de baixo custo, tais como sais de ferro e peróxido de hidrogênio e possibilidade de tratamento *in situ*.

1.5. Cloranfenicol (CFC)

O Cloranfenicol - CFC (Figura 4) é um antibiótico reconhecido pela sua eficiência em combater um amplo espectro bacteriano, assim como outros grupos de microrganismos. Ele exerce ação nos microrganismos através da inibição da síntese proteica, sendo eficaz no tratamento de várias doenças infecciosas. Desde os anos 50, o CFC foi utilizado consideravelmente no tratamento de animais domésticos e na medicina humana, devido ao seu baixo custo, alta eficiência e fácil disponibilidade (AJIT et. al., 2006; REZENDE et. al., 2010).

Trabalhos da literatura mostram que este antibiótico tem sido encontrado em diferentes países do mundo (ZEEGERS; GIBELLA; TILQUIN, 1997; PENG et. al., 2006; CHOI et. al., 2008; PENG et. al., 2008; LIU et. al., 2009; XU et. al., 2011). Concentrações de CFC na ordem de 0,001 e 0,031 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram encontradas em efluentes de ETE's em Singapura e Coreia, respectivamente, e em concentrações média de 2,08 a 26,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes de ETE's na China (PENG et. al., 2006; CHOI et. al., 2008; LIU et. al., 2009).

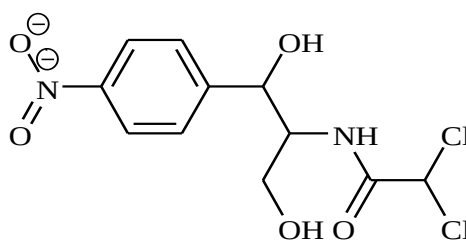


Figura 4. Formula estrutural do CFC ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5 = 323 \text{ g mol}^{-1}$).

Também têm sido avaliados possíveis efeitos tóxicos desencadeados pela presença de CFC em ambientes aquáticos. Alguns deles incluem, em humanos, a reticulocitopenia (podendo evoluir para anemia), a granulocitopenia, a trombocitopenia, a depressão da medula óssea (em caso mais sério a anemia aplástica fatal) e a síndrome do bebê cinzento (WOODWARD, 2004; ANVISA, 2012). Por esse fato, o uso do CFC em animais produtores de alimentos tem sido banido em muitos países, incluindo a União Européia (EEC, 1990).

A literatura apresenta somente dois trabalhos relacionados à degradação do antibiótico, um deles utilizando a fotocatalise heterogênea e o segundo processo eletroquímico (CHATZITAKIS et. al., 2008; REZENDE et. al., 2010). Chatzitakis e colaboradores (2008) avaliaram a degradação de CFC por fotocatalise heterogênea utilizando

diferentes semi-condutores (TiO_2 P-25, TiO_2 na forma anatase, TiONa e ZnO) e observaram que os melhores catalisadores para degradação do antibiótico CFC foram o ZnO e TiO_2 P-25, obtendo-se 90% de remoção de CFC após 90 min. de irradiação artificial. Por outro lado, remoção entre 33 e 52% foi obtida pelo processo eletroquímico (REZENDE et. al., 2010). Portanto, mais estudos avaliando degradação de CFC por tecnologias avançadas, como é o caso dos processos Fenton e foto-Fenton são necessários a fim de serem utilizados como alternativas de tratamento de efluentes contendo este tipo de poluente.

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Avaliar a degradação do antibiótico cloranfenicol por fotólise e pelo processo foto-Fenton utilizando radiação artificial e solar.

Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o efeito da dose controlada de H_2O_2 na remoção de CFC, COD, DQO, toxicidade, atividade antimicrobiana e evolução do NOC durante a aplicação do processo foto-Fenton em escala de laboratório;
- ✓ Avaliar a influência da concentração de Fe^{2+} e modo de adição de H_2O_2 na cinética de remoção de CFC e COD em escala de laboratório;
- ✓ Verificar o efeito das matrizes (água deionizada, água superficial e efluente de esgoto tratado) na degradação do antibiótico CFC por fotólise e pelo processo foto-Fenton, tanto em escala de laboratório como em planta piloto;
- ✓ Avaliar a toxicidade e a atividade antimicrobiana durante os processos de fotodegradação (fotólise e foto-Fenton) em água deionizada, utilizando radiação artificial e solar, respectivamente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada e reagentes de grau analítico.

1. Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Vetec) – preparo de solução-estoque $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,36 \text{ mmol L}^{-1}$.
2. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) - 30% (m/m) (Vetec).
3. Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Vetec) - $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .
4. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Quimex) – preparo de solução-estoque 3 mol L^{-1} .
5. Hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec) – preparo de solução-estoque 3 mol L^{-1} .
6. Sulfito de sódio (Na_2SO_3) (Vetec) – preparo de solução-estoque $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.
7. Padrão de Cloranfenicol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5 = 323,13 \text{ g mol}^{-1}$) (Sigma-Aldrich, Vetec).
8. Metanol (HPLC) (Vetec).
9. Padrões de carbono total (CT) utilizando o hidrogenoftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (Vetec), e, carbono inorgânico (CI) utilizando o carbonato e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3 e NaHCO_3) – preparo de solução-padrão de 1.000 mg L^{-1} para CT e CI.
10. Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Vetec) – preparo de soluções-estoque $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$.
11. Sulfato de prata (Ag_2SO_4) (Vetec) – utilizada no preparo de soluções-estoque de Ag_2SO_4 em meio ácido (proporção de $5,5 \text{ g Ag}_2\text{SO}_4/\text{Kg}$ de H_2SO_4).
12. Sulfato de mercúrio (HgSO_4) (Nuclear).
13. Hidrogenoftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) (Vetec) – preparo de solução-estoque $1000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para construção da curva analítica de DQO.
14. Sal marinho sintético comercial composto por NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e KCl .

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

A coleta do efluente de ETE foi feita na etapa de pós-tratamento final do esgoto na ETE Uberabinha, a qual recebe e trata 95% do afluente gerado pela população de Uberlândia, cidade com aproximadamente 620 mil habitantes. O tratamento comumente empregado para a redução da carga orgânica ocorre pelo emprego de reatores anaeróbicos de fluxo ascendente (DMAE, 2013a). Em fluxo contínuo, as amostras desta matriz foram coletadas no mesmo ponto de amostragem em duas etapas: no mês de junho de 2013 para os experimentos de fotólise e agosto de 2013 para os experimentos foto-Fenton, sendo as amostras mantidas sob refrigeração por no máximo 2 semanas até a realização desses experimentos. O efluente coletado atende aos padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA N° 430 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). Os parâmetros físico-químicos referente à caracterização da matriz efluente de esgoto são apresentados no tópico Caracterização da água superficial e efluente de ETE (Resultados e discussão).

3.3. Água superficial - rio

As amostras de água superficial (rio), no qual são denominadas na estação de tratamento de água (ETA) como água bruta, foram coletadas no início do processo de tratamento, anterior a etapa de floculação e correção do pH. Este procedimento foi feito para evitar qualquer contaminação com os reagentes do tratamento da água, na ETA Bom Jardim, a qual abastece a população da cidade de Uberlândia – MG (DMAE, 2013b). As coletas dessas amostras foram realizadas em fluxo contínuo no início do processo, e, em duas etapas: a primeira no mês de maio de 2013, para os experimentos de fotólise, e a segunda no mês de julho 2013, para os experimentos foto-Fenton. Após posterior coleta, as amostras foram mantidas sob refrigeração a 4°C por no máximo 2 semanas até a execução dos experimentos. Os parâmetros físico-químicos referente à caracterização da matriz efluente de esgoto são apresentados no tópico Caracterização da água superficial e efluente de ETE (Resultados e discussão).

3.4. Sistemas de fotodegradação

3.4.1. Experimentos em escala de laboratório

Os experimentos de fotodegradação em escala de laboratório foram realizados num reator cilíndrico anular oco (0,850 L) com uma superfície irradiada de $3,89 \times 10^{-2} \text{ m}^{-2}$, contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W (inserida no centro deste reator) (OLIVEIRA et. al., 2012), a qual apresenta uma irradiância UVA média de 1100 W m^{-2} (MACHADO et. al., 2003) e um fluxo fotônico de $3,3 \times 10^{-6} \text{ einstein s}^{-1}$ (entre 295 e 710 nm) (MACHADO et. al., 2008). Um volume total de 5 L da solução de CFC 200 mg L^{-1} ficou sob recirculação com uma vazão de $2,14 \text{ L min}^{-1}$ após adição de solução de FeSO_4 , ajuste do pH entre 2,5 e 2,8 com H_2SO_4 , e adição de H_2O_2 . Esta solução ficou mantida a temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um banho termostaticado (TE184 - Tecnal) (Figura 5).

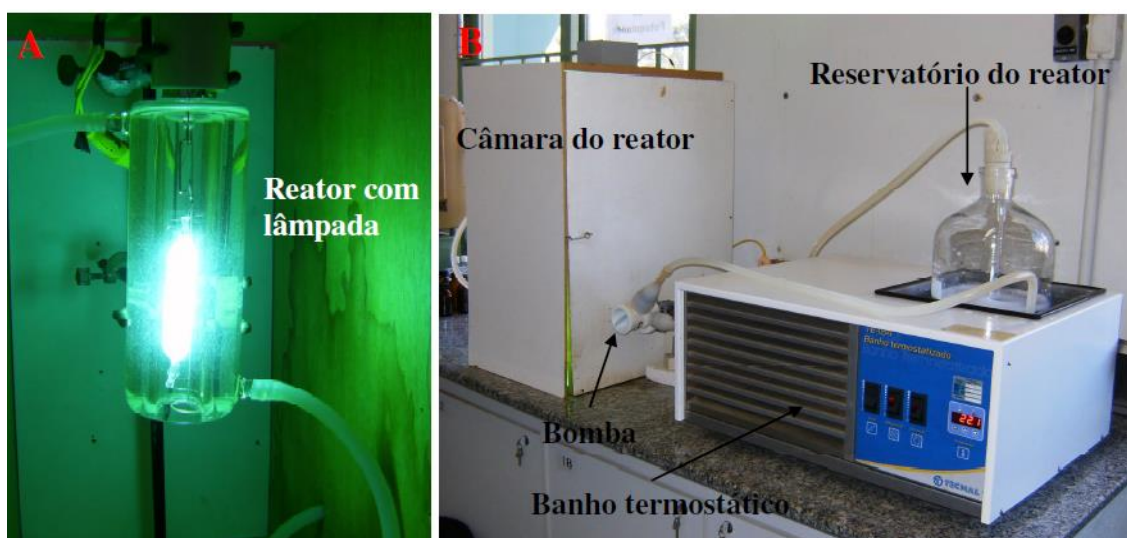


Figura 5. Foto do reator com lâmpada (A) e do sistema (B) utilizado durante a fotodegradação de CFC com radiação artificial.

As soluções de CFC foram preparadas no dia anterior da realização dos experimentos em escala de laboratório. A solução foi preparada pela dissolução de 1 g de CFC em um recipiente contendo separadamente 1 L de cada matriz, a qual foi mantida sob agitação magnética constante durante 30 minutos. A seguir, esta solução foi estocada em frasco âmbar a temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ para preservação da amostra. No dia dos experimentos, esta solução foi adicionada ao reservatório do reator artificial contendo 4 L da respectiva matriz, e o sistema

foi mantido sob recirculação para homogeneização das soluções, antes de cada amostragem inicial.

No reator em escala de laboratório, foram realizados quatro estudos empregando o processo foto-Fenton para degradação de CFC: *i*) um controlando a dose de H_2O_2 (variando a concentração de 50 até 500 mg L^{-1}) usando $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, monitorando-se a remoção de CFC, carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO) e geração de íons cloreto, assim como estudos de toxicidade e atividade antimicrobiana (AA); *ii*) outro estudo avaliando o efeito de diferentes concentrações de Fe^{2+} (5, 10 e 15 mg L^{-1}) na cinética de remoção de CFC e COD, e consumo de H_2O_2 , usando a melhor concentração de H_2O_2 (400 mg L^{-1}) definida previamente (item *i*) para remover quase completamente o COD e a DQO; *iii*) outro estudo verificando o efeito do modo de adição de H_2O_2 – adição única e múltipla (1 x 400; 2 x 200 e 4 x $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$), na cinética de remoção de CFC e COD, usando a melhor concentração de Fe^{2+} (10 mg L^{-1}) determinada previamente (item *ii*); *iv*) e outro estudo observando os efeitos das matrizes (água deionizada, efluente de esgoto e água bruta), na cinética de remoção de CFC e COD, consumo de H_2O_2 e determinação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, usando a melhor concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 determinada anteriormente (itens *i* e *ii*). Para o experimento em água deionizada, também foi monitorada a remoção da DQO, toxicidade e AA. No estudo da dose controlada de H_2O_2 (item *i*), 50 mg L^{-1} de H_2O_2 foi inicialmente adicionado na solução, e seu consumo foi monitorado durante exposição à irradiação, sem controlar o tempo de experimento. Após total consumo, verificado por teste com metavanadato de amônio, uma alíquota foi retirada. Uma nova adição de 50 mg L^{-1} de H_2O_2 foi adicionada, e outra alíquota foi retirada após total consumo de H_2O_2 . Este ciclo foi repetido até $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. Para o experimento de dose controlada de H_2O_2 , alíquotas de 200 mL foram coletadas após total consumo de H_2O_2 , enquanto para os experimentos de cinética, alíquotas de 50 mL foram coletadas em diferentes intervalos até 60 min.

Neste mesmo reator, também foi avaliada a cinética de remoção de CFC (200 mg L^{-1}) e COD por fotólise em diferentes matrizes aquosas (água deionizada, efluente de esgoto e água bruta), com o pH natural das matrizes nos valores de 6,2, 7,3 e 6,9, respectivamente. Para o experimento com água deionizada, também foi monitorada a remoção da DQO, toxicidade e AA. Nestes experimentos, alíquotas de 50 mL foram coletadas em intervalos de 20 min até 60 min, exceto para o experimento utilizando água deionizada que foram coletados 100 mL de amostra.

3.4.2. Experimento na planta piloto solar

Os experimentos usando radiação solar foram feitos sob condições de céu claro, entre o inverno e a primavera, na cidade de Uberlândia (18°55'08" S, 48°16'37" W e com uma altitude média de 863 m), Brasil, usando uma planta piloto. A planta piloto consiste de um reator coletor parabólico composto (CPC), o qual possui uma área irradiada de 1,62 m² (volume irradiado: 12 L) e um reservatório com capacidade máxima de 120 L (DUARTE et. al., 2005; MACHADO et. al., 2008). O CPC possui 10 tubos de borosilicato de 32 mm de diâmetro externo, 29,2 mm de diâmetro interno e 1,50 m de comprimento, conectados em série (Figura 6). Um volume total de 50 L da solução de CFC (200 mg L⁻¹) ficou sob recirculação numa vazão de 33,3 L min⁻¹, após adição de ferro e peróxido. Para esses experimentos não houve controle da temperatura, devido às dimensões do equipamento não comportar a utilização de um banho termostático.

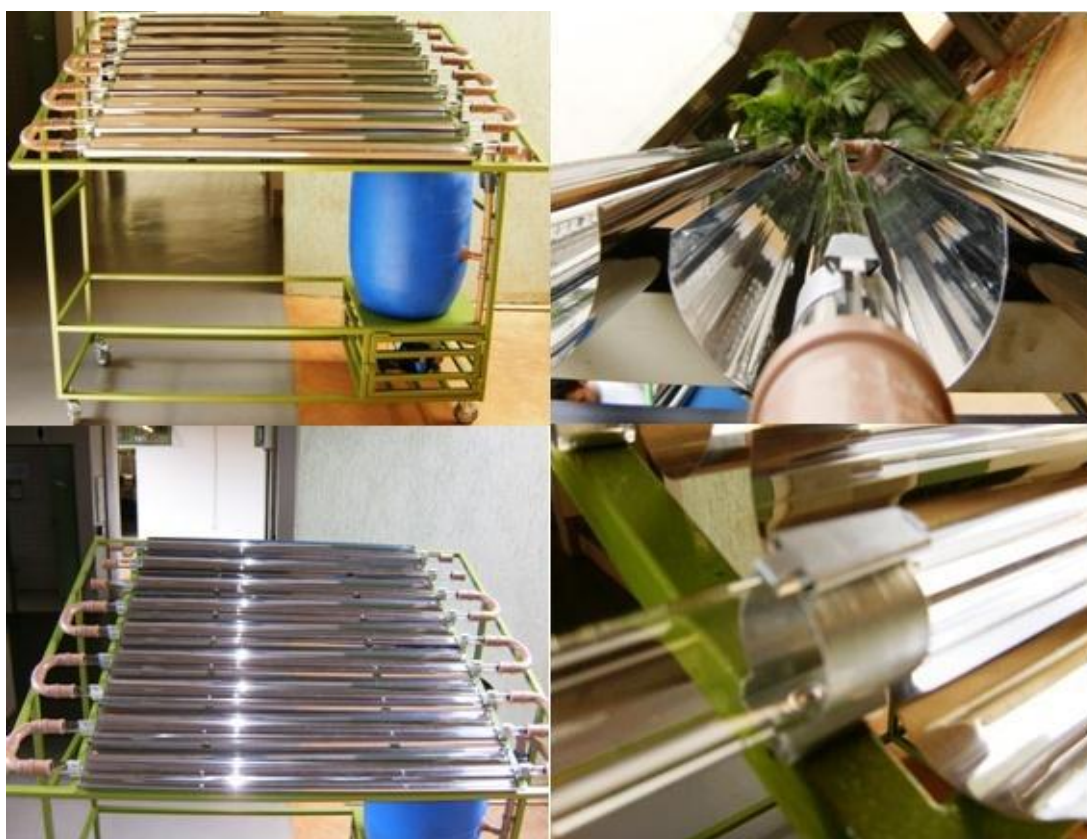


Figura 6. Fotos da planta piloto e representação em perfil mostrando o formato de involuta dos refletores de um reator CPC e das diversas formas de captação da radiação incidente no reator utilizado durante a fotodegradação de CFC com radiação solar.

As soluções de CFC foram preparadas na seguinte sequência: primeiramente dissolveu-se 10 g de CFC em um recipiente contendo separadamente 10 L de cada matriz sob agitação magnética constante durante 30 minutos. Esta etapa foi feita um dia antes da execução dos experimentos, sendo a solução estocada em frascos âmbar a temperatura de 4 °C. No dia dos experimentos, a solução de CFC preparada previamente em cada matriz foi adicionada ao reservatório do CPC contendo 40 L da mesma matriz, sendo mantido sob recirculação constante com a superfície do CPC solar coberta por um período de 20 min. A seguir retirou-se uma alíquota para as respectivas análises. Em seguida, adicionou-se H_2SO_4 para ajustar o pH entre 2,5 e 2,8 e manteve-se o sistema sob recirculação por mais 20 min, coletando-se uma nova alíquota para as respectivas análises e para verificação do valor de pH. A seguir adicionou-se um volume da solução estoque de Fe^{2+} $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ para resultar em $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$. A solução de cada matriz ficou sob recirculação por mais 20 min, sendo retirada uma nova alíquota. Posteriormente, adicionou-se H_2O_2 30% (m/m) para resultar numa solução 400 mg L^{-1} de H_2O_2 , deixou-se a mesma sob recirculação no escuro por mais 20 min e retirou-se uma nova alíquota. Posteriormente, a superfície foi descoberta, expondo-se a irradiação solar por um período de 60 min. Alíquotas de 50 mL foram retiradas em intervalos de 10 min até 60 min, exceto para o experimento utilizando matriz de água deionizada que foram coletados 100 mL da amostra.

Durante exposição à irradiação solar, a média da irradiância solar (IS) foi de $41,5 \pm 1,2$; $34,5 \pm 1,4$ e $28,3 \pm 2,0 \text{ W cm}^{-2}$, e uma dose de energia acumulada UVA (DEA) de 149,2; 120,3 e $97,3 \text{ kJ m}^{-2}$ foram obtidas após 60 min de irradiação, para as respectivas matrizes de água deionizada, efluente de esgoto e água superficial. Estes valores foram obtidos utilizando um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co.) monitorando-se a irradiância na região UVA (320 a 400 nm) entre 09:00 e 10:00 h, durante a primavera (Setembro 2012) para a matriz de água deionizada, e, inverno (Junho e Julho 2013), para as matrizes de efluente de esgoto e água superficial.

No CPC solar, também foram feitos estudos de fotólise do CFC (200 mg L^{-1}) para as diferentes matrizes aquosas em pH natural das soluções (6,9, 7,9 e 6,5), obtidos, respectivamente para água deionizada, efluente de esgoto e água superficial, avaliando-se a cinética de remoção de CFC e COD. Para o experimento com água deionizada, também foi monitorada a remoção da DQO, toxicidade e AA. Todos os experimentos foram feitos entre 09:00 e 14:00, sob céu claro, durante o inverno (Maio e Junho 2013), obtendo-se uma média de irradiância solar (IS) de $31,8 \pm 2,1$; $34,5 \pm 1,7$ e $37,4 \pm 1,3 \text{ W cm}^{-2}$, e dose de energia acumulada de radiação UVA solar (DEA) de 488, 481 e 539 kJ m^{-2} após 240 min de

irradiação, para as respectivas matrizes de água deionizada, efluente de esgoto e água superficial.

Nestes experimentos, alíquotas de 30 mL foram coletadas em intervalos de 20 min até 300 min, exceto o experimento com água deionizada em que foram coletados 100 mL de amostra.

Também foram feitos experimentos controle (hidrólise, ação oxidante do H_2O_2 e Fenton). Os experimentos de hidrólise foram feitos em frascos âmbar contendo 250 mL de duas soluções de CFC (200 mg L^{-1}); uma com pH entre 2,5 e 2,8 e outra com o pH natural da solução (pH 6,4). Estas soluções ficaram armazenadas, na geladeira, a uma temperatura de 4 °C durante 30 dias. O experimento controle da ação oxidante do H_2O_2 foi feito mantendo-se 500 mL de solução 200 mg L^{-1} de CFC na presença de 400 mg L^{-1} de H_2O_2 em pH 2,5-2,8 no escuro durante 60 min. O experimento controle de Fenton, foi feito mantendo-se 500 mL de solução 200 mg L^{-1} de CFC na presença de 10 mg L^{-1} Fe^{2+} e 400 mg L^{-1} de H_2O_2 em pH 2,5-2,8 e no escuro durante 60 min.

3.5. Análises químicas

A eficiência do processo de fotodegradação foi determinada e conduzida pelas seguintes análises químicas: decaimento da concentração de CFC, COD, DQO, H_2O_2 e geração de íons Cl^- .

Após amostragem e antes das análises, para os experimentos com dose controlada de H_2O_2 , (Seção 3.4.1, item i), o pH das alíquotas foi ajustado entre 6 e 8 antes da filtração com membranas de porosidade $0,45 \mu\text{m}$, enquanto para os experimentos de cinética, um volume calculado de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfito de sódio foi adicionado às amostras (antes de ajustar o pH e filtrar), de acordo com a estequiometria entre H_2O_2 e Na_2SO_3 , e número de mols residual de H_2O_2 . Este procedimento foi avaliado previamente com a finalidade de assegurar a remoção de H_2O_2 residual, interrompendo a reação de Fenton, assim como para eliminar a interferência causada pela presença de H_2O_2 nas análises de DQO, testes de toxicidade e AA. A adição de sulfito em quantidade equivalente ao número de mols de H_2O_2 residual, também evita a interferência de sulfito nas medidas de DQO (VOGEL et. al., 2000).

3.5.1. Cromatografia líquida de alta eficiência

A concentração de CFC foi determinada usando um cromatógrafo líquido (Shimadzu - CTO20A) e uma coluna C-18 fase reversa (5 μ m, 250 x 4,60 mm - Shimadzu) com detecção por absorção no ultravioleta, em 276 nm. A fase móvel consistiu de uma mistura 50:50 (v/v) água deionizada e metanol, numa vazão de 1 mL min⁻¹. Um volume de 20 μ L da amostra foi injetada, e sob estas condições, o tempo de retenção do CFC foi de 6,8 $\pm$ 0,1 min.

3.5.2. Carbono orgânico dissolvido

A mineralização, conversão do carbono orgânico total (COT) a dióxido de carbono e água, foi determinada pelo decaimento da concentração de COT utilizando um analisador de carbono (VCPH/TOC - Shimadzu) com injetor automático. O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI), logo o COT é dado pela subtração entre CT e CI. Como as amostras foram previamente filtradas em membranas de porosidade 0,45 μ m, a determinação foi de carbono orgânico dissolvido (COD). As matrizes de água superficial e efluente de ETE também contém matéria orgânica. Portanto, previamente foram feitas determinações de COD destas matrizes para saber a contribuição isolada de cada uma.

3.5.3. Demanda química de oxigênio

A quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica (DQO) sem a intervenção de microorganismos foi estimada pela medida da absorbância em um espectrofotômetro (La Motte - Smart Spectro 2000-01) em 420 e 600 nm, cujas faixas de concentrações se enquadravam entre 40 a 100 mg L⁻¹, e entre 100 a 1200 mg L⁻¹, respectivamente, utilizando método padrão 5220 D (APHA, 2000).

3.5.4. Peróxido de hidrogênio

O consumo de H₂O₂ durante os experimentos foto-Fenton foi monitorado espectrofotometricamente (La Motte - Smart Spectro 2000-01) pela geração de peroxovanádio de cor acastanhado (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Eq. 23), com o máximo de absorção em 450 nm.



A concentração de peróxido pode ser calculada da seguinte forma (Eq. 24):

$$\Delta A_{450} = \varepsilon [\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (24)$$

Onde ΔA_{450} é o valor da absorbância lida descontada a absorbância do branco, V_1 é o volume da alíquota tomada para análise, V_2 é o volume final após a diluição e ε é a absorptividade do cátion peroxovanádio igual a $283 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtida pela curva analítica do peróxido de hidrogênio na faixa de 0,0250 a 6,00 mmol L^{-1} . Para análise, foi adicionado 1,0 mL da amostra em 2,5 mL de metavanadato de amônio em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm.

3.5.5. Cálculo do número de oxidação médio do carbono orgânico (NOC)

Durante o emprego do POA é esperado que subprodutos com maiores valores de NOC sejam formados, devido ao fato de ocorrer oxidação. Em outras palavras, uma vez que o carbono apresenta estado de oxidação variando de -4 a +4 (VOGEL et. al., 2000), aplicando-se um processo oxidativo, é esperado aumentar o NOC, ou seja, aumentar de -4 a próximo de +4. Mantzavinos et. al. (1996) utilizaram o NOC para acompanhar a degradação oxidativa de polietilenoglicóis. Eles foram capazes de relacionar o aumento do NOC com a produção de ácidos orgânicos no meio reacional.

A “oxidação” em Química Orgânica significa um aumento no número de oxidação. Isto pode ser conseguido por duas maneiras diferentes:

- Inserção de um átomo mais eletronegativo do que o carbono (por exemplo, oxigênio).
- Remoção de um átomo menos eletronegativo do que o carbono (por exemplo, hidrogênio).

O NOC para uma única molécula orgânica é definido como (Eq. 27):

$$\text{NOC} = 4 - 1,5 \times \frac{\text{DQO}}{\text{COD}} \quad (27)$$

onde, DQO representa a concentração em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e COD em mg C L^{-1} .

Os valores de NOC devem estar no intervalo de -4 a +4, sendo que valores fora desta faixa são quimicamente impossíveis e indicam algum problema ocorrido durante a determinação analítica da DQO ou COD. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de compostos orgânicos e seus valores de NOC. É claro que os valores de NOC também podem ser números não inteiros, como é o caso do fenol que tem um valor de NOC de -2/3 (VOGEL et. al., 2000).

Tabela 2. Alguns compostos orgânicos e seu NOC. Nota-se que a maioria dos compostos encontrados nas soluções aquosas está na faixa de -2 a +3. OBS: muitos compostos não listados têm valores de NOC fracionários.

NOC	Compostos Orgânicos
-4	Metano
-3	Etano
-2	Metanol, etanol e propanol
-1	Acetaldeído e benzeno
0	Formaldeído, ácido acético, benzoquinona e diclorometano
+1	Ácido maléico
+2	Acido fórmico
+3	Acido oxálico
+4	Uréia (CO ₂ , ácido carbônico, carbonato e bicarbonato)

Fonte: VOGEL et. al. (2000).

3.5.6. Eletroforese capilar

A geração dos íons Cl⁻ foi determinada por eletroforese capilar com detecção condutométrica, utilizando um capilar de sílica com diâmetro interno de 75 µm e comprimento de 30 cm até o detector, uma solução eletrolítica de Mesohistidina/Histidina 20 mmol L⁻¹ (pH 6,0), numa voltagem constante de 25 kV, com tempo de injeção das amostra de 2 s numa pressão de 3,5 psi. Antes das respectivas análises, adicionou-se o padrão interno lactato (para determinação de ânions) (RICHTER et. al., 2005).

3.6. Análises toxicológicas

A avaliação toxicológica durante o processo de fotodegradação foi feita pela determinação da toxicidade e atividade antimicrobiana utilizando respectivamente, os microcrustáceos de *Artemia salina* e as bactérias de *Escherichia coli*.

3.6.1. *Artemia salina*

Artemia salina (Figura 7), uma espécie de microcrustáceo que sobrevive em águas salinas, foi utilizada para verificar a toxicidade aguda das amostras de CFC, antes e durante o processo de fotodegradação (LEWAN et. al., 1992; MEYER et. al., 1982). Os cistos de *A. salina* (adquiridos em loja de aquários) foram incubados a 30 °C num béquer de forma alta de 2 L, contendo 1 L da solução de sal marinho sintético (mistura de NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Na_2SO_4 , $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ e KCl) na concentração de 35 g L⁻¹. O pH desta solução foi ajustado entre 8 e 9, com o objetivo de simular o habitat salino adequado das artemias. Além do mais, foi utilizada uma bomba de aquário para oxigenar a solução salina, e assim facilitar as condições de eclosão dos ovos das artemias. A incubação foi feita durante o período de 48 h, tempo necessário para maturação e eclosão desses ovos.

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

Após 48 h de exposição, foi feita a contagem (utilizando um contador de colônias) dos náuplios vivos e mortos. Os náuplios que não apresentaram qualquer movimento, durante 15 s de observação, foram considerados mortos. Os testes só foram considerados válidos, quando os controles apresentaram uma mortalidade igual ou inferior a 10% da população.

Também foi construída uma curva dose-resposta para determinar a dose letal (DL₅₀) para matar 50% dos organismos em estudo. Para isso foram preparadas soluções de CFC em diferentes concentrações (entre 1 e 1000 mg L⁻¹), expondo-se os náuplios por um período de 48 h (GERAN et. al., 1972; LITCHFIELD; WILCOXON, 1949).

O monitoramento da toxicidade antes e durante um processo de fotodegradação é um importante parâmetro a ser validado, uma vez que intermediários mais tóxicos do que o composto-alvo podem ser formados (TROVÓ et. al., 2009a; LI; NIU; WANG, 2011). Consequentemente, o conhecimento dos mecanismos de fotodegradação, a cinética, a toxicidade, os intermediários, a atividade antimicrobiana são essenciais para prever o comportamento e o impacto ambiental dos poluentes em águas naturais.



Figura 7. Fotografia do microcrustáceo *Artemia salina*.

3.6.2. *Escherichia coli*

A bactéria *Escherichia coli* ATCC® 25922 foi caracterizada e obtida pelo Instituto de Biologia da UFU (NCCLS, 2003). Dessa bactéria retirou-se uma pequena quantidade de *E. coli* cultivada em ágar EMB (Ágar Eosina Azul de Metileno – Himedia) para a preparação da suspensão bacteriana em soro fisiológico estéril (solução estéril 0,9 % m/v de NaCl) com aproximadamente 300.000 bactérias mL⁻¹ pela escala padrão de Mac Farland (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2013).

O caldo hicoliforme rápido (Himedia) foi utilizado para identificar e confirmar a presença de *E. coli*, o qual é a modificação do caldo LMX (HAHN; WITTROCK, 1991; MANAFI; KNEIFEL, 1989). Esse caldo é composto por peptona especial (5,00 g L⁻¹), NaCl

(5,00 g L⁻¹), sorbitol (1,00 g L⁻¹), K₂HPO₄ (2,70 g L⁻¹), KH₂PO₄ (2,00g L⁻¹), lauril sulfato de sódio (0,10 g L⁻¹), substrato cromogênico (0,08 g L⁻¹), substrato fluorogênico (0,05 g L⁻¹) e IPTG (0,10 g L⁻¹). A peptona especial é rica em triptofano, que fornece nutrientes de crescimento e serve também para a detecção da produção de indol. O sorbitol provê o carbono necessário. O fosfato fornece a ação tamponante para o crescimento rápido de coliformes. O substrato fluorogênico é dividido pela enzima β -D-glicuronidase, no qual é especificamente encontrada na *E. coli*. Essa enzima promove uma reação que é indicada por um azul fluorescente na luz UV. A presença de coliformes é indicada por uma coloração azul-esverdeado do caldo para a divisão do substrato cromogênicos. O IPTG amplia as enzimas sintetizadas e acrescenta a atividade do β -D-galactosidase. O pH final do caldo a 25°C tem que estar na faixa de $6,8 \pm 0,2$ (HIMEDIA, 2013).

O método de micro diluição consiste na diluição seriada em placas de 96 poços. Cada placa possui uma numeração de 1 a 12 na horizontal (colunas) e letras de A a H (linhas) na vertical, sendo que cada coluna refere-se às amostras fotodegradadas (exceto a coluna 12) e cada linha refere-se as concentrações iniciais das amostras com diluições seriadas. A cada poço foram adicionados 50 μ L da amostra (ou sua diluição em soro fisiológico estéril), seguida de 50 μ L da suspensão bacteriana e 100 μ L do caldo hicoliformes estéril (Himedia). Na linha A de cada coluna da placa, foram adicionadas as amostra antes e após o processo de fotodegradação. A partir da linha B foi feito uma diluição seriada, com a concentração das amostras dividida pela metade a cada linha testada. A coluna 12 da placa foi destinada a realização de controles para a comparação com o teste. Nos poços das linhas A, B e C foram adicionados, separadamente, 50 μ L da diluição da suspensão bacteriana com 100 μ L do caldo, Nos poços C, D e E foram adicionados 50 μ L do soro fisiológico estéril com 100 μ L do caldo. E nos poços F e G foi adicionado o caldo de crescimento bacteriano isoladamente. Os testes da coluna 12 têm como objetivo garantir a veracidade do método, pois qualquer contaminação presente pode ser observada visualmente. Essa placa foi transferida para uma estufa à 37 °C por um período de 24 h, tempo ideal para a coleta de informações a respeito da AA do antibiótico CFC. Logo, a verificação da AA consistia na presença ou ausência da coloração esverdeada (na luz natural)/azul-fluorescente (na luz negra), sendo que a presença dessa coloração significava ausência da AA, isto é, desenvolvimento normal da *E. coli*., e a ausência (incolor) dessa coloração significava a presença de AA, ou seja, morte das colônias de *E. coli*. devido ao efeito do antibiótico (Figura 8).

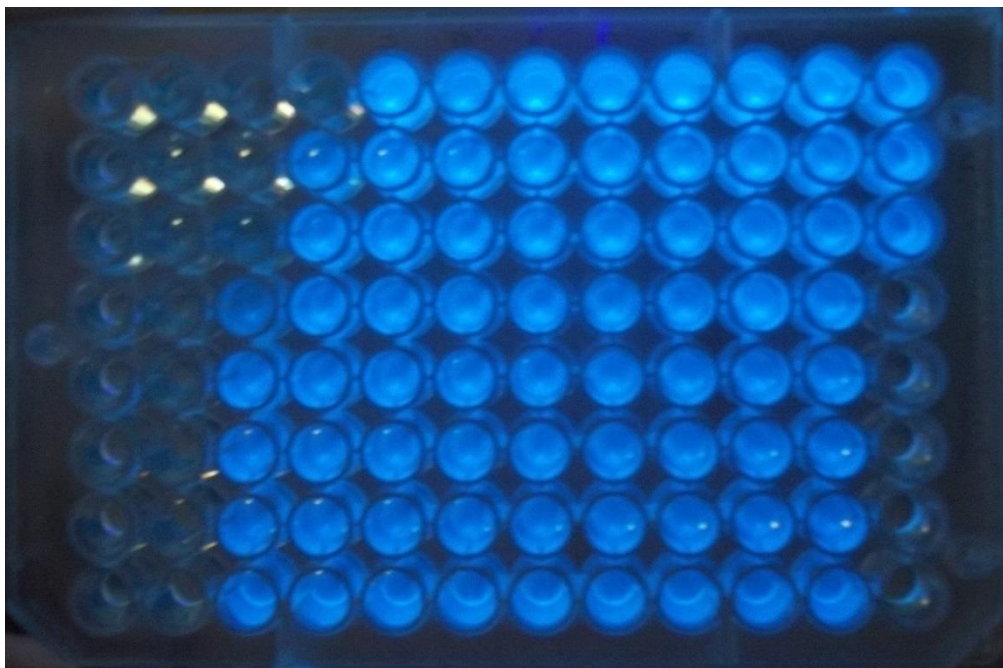


Figura 8. Ilustração de uma placa contendo 96 poços, mostrando a presença e ausência da coloração azul, as quais indicam respectivamente ausência e presença de AA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do método analítico para determinação de CFC: cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por absorção no ultravioleta (CLAE-UV)

Antes de avaliar o método cromatográfico para determinação de CFC nas amostras durante os processos de fotodegradação, foram feitos espectros de varredura (entre 190 e 800 nm) de uma solução de CFC em diferentes valores de pH (2,5, 6,4 e 9,0), a fim de determinar a banda de máxima absorção a ser utilizada para detecção e quantificação de CFC durante as análises cromatográficas, bem como verificar o efeito do pH no deslocamento da(s) banda(s). O CFC apresentou uma única banda, sendo a máxima absorção em 276 nm (Figura 9), assim como não houve deslocamento da banda com a alteração do pH. Em seguida, utilizando este comprimento de onda, testou-se as proporções das fases móveis (água deionizada e metanol), baseado em trabalho da literatura (REZENDE et. al., 2010). Primeiramente, testou-se a proporção de 70:30 (% v/v) de metanol e água deionizada, respectivamente, obtendo-se um tempo de retenção de CFC de 3,6 min. Esta proporção foi alterada para 60:40 (% v/v), e o tempo de retenção aumentou para 4,6 min. Alterando a proporção para 50:50 (% v/v), o tempo foi de 6,8 min. Dessas três proporções analisadas, selecionou-se a proporção de 50:50

(% v/v), pelo fato de ter proporcionado uma boa resolução do cromatograma, ter um espaço de tempo relativo entre o pico do volume morto (com tempo igual a 2,7 min) e o composto-alvo, permitindo verificar a formação de intermediários (novos picos, ausentes na amostra inicial) e por ser um tempo de corrida relativamente curto.

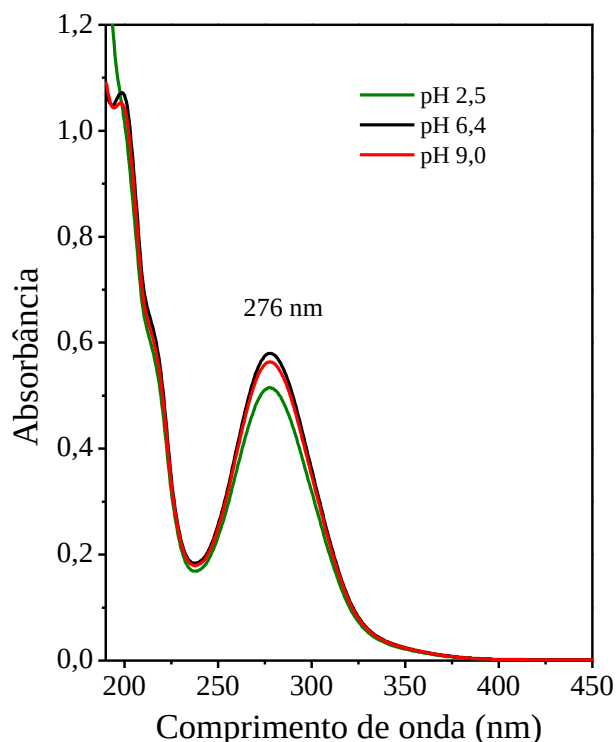


Figura 9. Espectros de absorção de uma solução 20 mg L⁻¹ de CFC em água deionizada em diferentes valores de pH.

Após a determinação da proporção da fase móvel, foi feita uma curva analítica de calibração (Figura 10), a qual foi utilizada posteriormente durante os processos de fotodegradação para quantificação da concentração de CFC. Para construção da curva analítica, injetou-se (em triplicata) no cromatógrafo, dez soluções de CFC a diferentes valores de concentrações (entre 1,0 e 300 mg L⁻¹). Com os dados obtidos da curva analítica de calibração, foram calculados os seguintes parâmetros: limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), linearidade e faixa linear de trabalho. O LD (Eq. 28) representa a mínima concentração de CFC que pode ser detectada pelo equipamento, mas não necessariamente quantificada (RIBANI et. al., 2004; CURRIE; HORTWITZ, 1994).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (28)$$

onde, s é a estimativa do desvio padrão da resposta e S é o coeficiente angular da curva de calibração.

O LQ representa a menor concentração de CFC que pode ser quantificada pelo equipamento com confiabilidade, e, corresponde a 3,3 vezes o LD (RIBANI et. al., 2004; CURRIE; HORTWITZ, 1994). A linearidade foi determinada baseada na curva de calibração e no cálculo do t de Student para 95% de confiança (Eq. 29).

$$tcal. = \frac{|\bar{X} - X|}{\frac{Sm.}{\sqrt{N}}} \quad (29)$$

onde, $\bar{X}$ é a média do valor testado, X é o valor teórico referente ao testado, Sm é o desvio padrão da média e N é o número de pontos da curva analítica. Sendo que se o $tcal. \leq t_{95\%}$, o valor testado pertence à curva e é o limite da linearidade. A partir do valor de linearidade e do LQ foi possível estipular a faixa linear de trabalho.

A Tabela 3 apresenta os valores desses parâmetros de méritos, onde pode ser observada uma boa linearidade da curva de calibração, devido ao valor do coeficiente de correlação (r^2) com no mínimo três nove.

Tabela 3. Equação da curva analítica de calibração, faixa linear de trabalho, coeficientes de correlação (r^2), LD e LQ obtidos para o CFC.

Composto	Curva analítica	Faixa linear (mg L ⁻¹)	R ²	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
CFC	$Y = 1074 + 1,82 \times 10^4 \cdot X$	1,0 - 300	0,99923	0,30	1,0

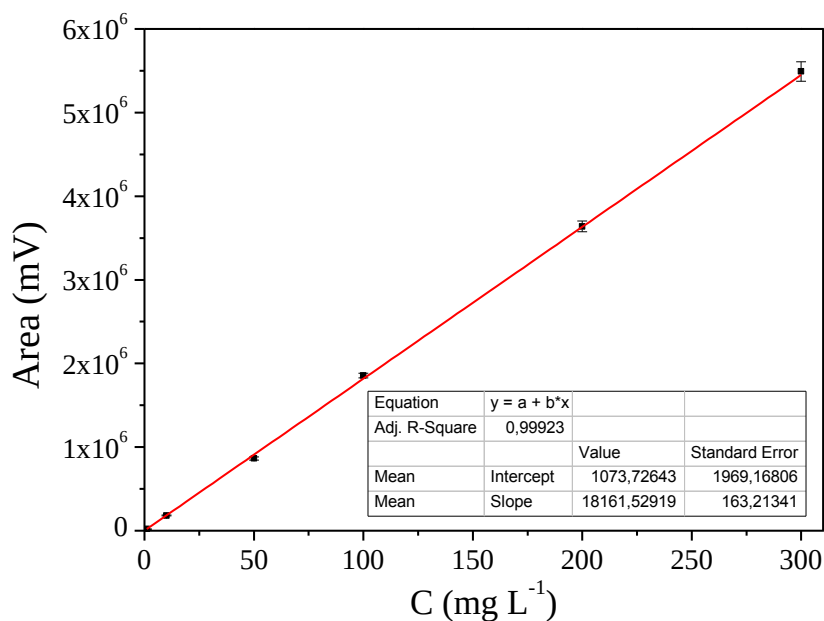


Figura 10. Curva analítica de calibração (área X concentração de CFC).

4.2. Caracterização da água superficial e efluente de ETE

4.2.1. Água superficial

Na ETA Bom Jardim, foram coletados 60 L das amostras de água superficial (sem nenhum tratamento prévio) para a realização dos experimentos de degradação do CFC, a fim de simular uma contaminação real, sendo divididas em duas etapas: no mês de maio de 2013 para os experimentos de fotólise e julho de 2013 para os experimentos foto-Fenton. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da matriz de água superficial estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da água superficial (rio), no mês de maio e julho, coletado na ETA Bom Jardim.

RESULTADOS ANALÍTICOS		
PARÂMETROS	MAIO	JULHO
pH a 25°C ^a	6,8	6,8
Turbidez (NTU) ^a	3,9	3,2
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹) ^a	20,0	23,3
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	7,0	7,2
DQO (mg L ⁻¹) ^a	3,3	5,0
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a	2,0	2,0
Cor (uH) ^a	26,3	14,5
Temperatura (°C) ^a	22,3	21,5
Carbono total dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	13,0	3,0
Carbono inorgânico dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	0,4	0,3
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	12,6	2,8
Nitratos (mg L ⁻¹) ^a	0,1	0,1
Nitritos (mg L ⁻¹) ^a	0,01	0,02
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹) ^a	0,03	0,02
Ferro solúvel (mg L ⁻¹) ^a	0,3	0,2
Cloreto (mg L ⁻¹) ^a	2,0	2,0
Sulfato (mg L ⁻¹) ^a	2,0	2,0
Sulfetos totais (mg L ⁻¹) ^a	0,002	0,002
Fósforo total (mg L ⁻¹) ^a	0,05	0,07
Fluoreto (mg L ⁻¹) ^a	0,1	0,4

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

^bDeterminado no Laboratório de Fotoquímica da Universidade Federal de Uberlândia.

4.2.2. Efluente de ETE

Na ETE Uberabinha, foram coletados 60 L das amostras de efluente de ETE após processo convencional de tratamento para a realização dos experimentos de degradação do CFC, a fim de simular uma situação real de contaminação, sendo divididas em duas etapas: no mês de junho de 2013 para os experimentos de fotólise e agosto de 2013 para os experimentos

foto-Fenton. Os parâmetros físico-químicos referentes à caracterização da matriz efluente de ETE estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados dos parâmetros físico-químicos referentes à caracterização efluente de ETE, no mês de junho e agosto, coletado na ETE Uberabinha.

RESULTADOS ANALÍTICOS		
PARÂMETROS	JUNHO	AGOSTO
pH a 25°C ^a	6,4	6,6
Turbidez (NTU) ^a	159,0	122,0
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹) ^a	600,0	440,0
Sólidos sedimentáveis (ml L ⁻¹) ^a	3,0	2,0
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹) ^a	144,0	60,0
Sólidos totais (mg L ⁻¹) ^a	750,0	515,0
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	0,2	< 0,1
DQO (mg L ⁻¹) ^a	306,2	203,0
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹) ^a	126,7	78,3
Condutividade elétrica a 25°C (µS cm ⁻¹) ^a	1.624,0	1.530,0
Temperatura (°C) ^a	23,9	25,3
Carbono total dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	N.D.	65,6
Carbono inorgânico dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	N.D.	49,0
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹) ^b	54,6	16,6
Nitratos (mg L ⁻¹) ^a	1,2	0,9
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹) ^a	52,3	31,2
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹) ^a	25,7	31,0
Cloreto (mg L ⁻¹) ^a	222,8	237,6
Sulfato (mg L ⁻¹) ^a	21,0	26,8
Sulfeto (mg L ⁻¹) ^a	0,1	0,07
Fósforo total (mg L ⁻¹) ^a	1,7	1,2
Fluoreto (mg L ⁻¹) ^a	0,9	0,9

N.D.: não determinado

^aFonte: DMAE — Departamento Municipal de Água e Esgoto – Uberlândia, MG.

^bDeterminado no Laboratório de Fotoquímica da Universidade Federal de Uberlândia.

4.3. Experimentos foto-Fenton feitos em escala de laboratório

4.3.1. Influência da dose controlada de H_2O_2 na degradação de CFC pelo processo foto-Fenton

A concentração de H_2O_2 é um parâmetro relevante para definir a eficiência da degradação pelo processo foto-Fenton. Esse reagente em excesso (Eq. 19 e 20) pode reduzir a eficácia do processo. Além disso, o uso de altas concentrações de H_2O_2 implica no aumento do custo do processo de degradação.

Neste contexto, para avaliar a influência da dose controlada de H_2O_2 (variando a concentração de 50 até 500 mg L^{-1}) na degradação de CFC pelo processo foto-Fenton e garantir uma máxima eficiência de fotodegradação, foi feito um experimento na presença de 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} em pH 2,5 - 2,8 (Figura 11). A concentração de CFC ficou abaixo do limite de quantificação ($\text{LQ} = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando 150 mg L^{-1} de H_2O_2 , sendo necessária concentrações 300 e 400 mg L^{-1} H_2O_2 para obter reduções de 93% da DQO e 90% de COD, respectivamente (Figura 11). Além disso, o aumento na concentração de H_2O_2 de 400 para 500 mg L^{-1} , ocasionou um pequeno aumento na remoção de COD (Figura 11), o que não justifica a utilização de concentrações maiores que 400 mg L^{-1} desse oxidante.

Neste estudo, a concentração escolhida de H_2O_2 foi de 400 mg L^{-1} por apresentar a remoção mais eficiente de COD. Esta concentração de H_2O_2 está muito próxima do valor teórico de 454 mg L^{-1} de H_2O_2 para levar a completa remoção da DQO, proposta pela seguinte relação estequiométrica: $1 \text{ g DQO} \equiv 0,03125 \text{ mol O}_2 \equiv 0,0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \equiv 2,125 \text{ g de H}_2\text{O}_2$ (GERNJAK et. al., 2003). Assim, a concentração de 400 mg L^{-1} de H_2O_2 foi escolhida para ser utilizada nos experimentos de cinética, a fim de saber quanto tempo é necessário para a remoção de CFC e COD.

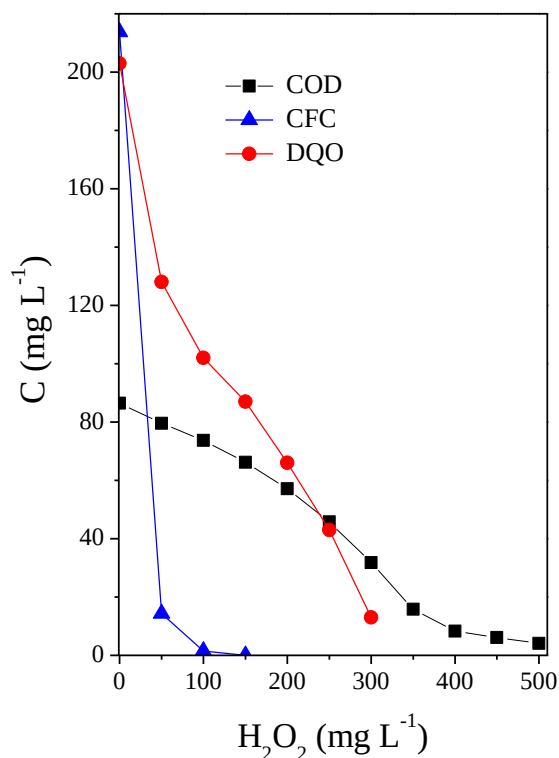


Figura 11. Efeito da dose controlada de H₂O₂ na remoção de CFC, COD e DQO pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório. Condições iniciais: [CFC] = 214 mg L⁻¹ (COD = 86 mg de C L⁻¹ e DQO = 203 mg de O₂ L⁻¹); [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹ e pH = 2,5-2,8.

Paralelo às análises acima, também foi monitorada a toxicidade das soluções antes e após processo de degradação, uma vez que subprodutos mais tóxicos em relação ao composto inicial podem ser formados, como já relatado na literatura (GOMEZ et. al., 2007; TROVÓ et. al., 2009a; LI; NIU; WANG, 2011). Outro aspecto importante a ser avaliado é a AA do CFC e de seus produtos de degradação. Conhecendo que CFC é um antibiótico, durante um processo de degradação espera-se a perda da AA devido à degradação do composto-alvo. Contudo, os subprodutos formados, podem perder ou manter a AA. Assim, é muito importante avaliar a AA, visto que a presença deste composto em ambientes aquáticos pode causar mutações e desencadear o fenômeno da resistência bacteriana. Neste contexto, o emprego do processo foto-Fenton pode ser uma solução para esse problema, visto que durante o processo de degradação, o CFC vai sendo oxidado, subprodutos são gerados, podendo estes apresentarem ou não AA.

Além das análises anteriormente mencionadas, é importante durante o emprego de um POA avaliar a evolução do NOC, uma vez que diferentes subprodutos são formados no decorrer do processo, e com o isso o NOC pode variar.

O comportamento da toxicidade, AA e o NOC do CFC e de seus subprodutos de degradação, estão apresentados na Figura 12. A solução inicial de CFC (214 mg L^{-1}) apresentou uma baixa toxicidade aguda para os bioensaios com *A. salina*, 16% após 48 h de exposição (Figura 12). Este resultado está coerente com o estudo da curva dose-resposta, em que uma concentração de CFC acima de 900 mg L^{-1} foi necessária para matar 50% da população de *A. salina* (dados não mostrados). Isso indica que estes microcrustáceos apresentam uma baixa sensibilidade ao CFC. Embora, a concentração inicial de CFC utilizada nos experimentos de fotodegradação é inferior à DL_{50} , estes organismos foram utilizados como indicador toxicológico para verificar a evolução da toxicidade durante a degradação do CFC e geração de subprodutos.

Na presença da menor concentração de H_2O_2 avaliada (50 mg L^{-1}), o NOC aumentou de +0,48 para +1,49, e, a AA e toxicidade permaneceram constante (Figura 12), indicando a formação de subprodutos oxidados com toxicidade equivalente à apresentada pelo CFC, enquanto que a concentração de CFC diminuiu de 214 para 14 mg L^{-1} (Figura 11). A formação de intermediários mais oxidados, indiretamente, demonstra que o tratamento pode melhorar a biodegradabilidade do composto, embora sejam necessários ensaios biológicos para confirmar este ponto. Comportamento semelhante foi obtido durante aplicação do processo foto-Fenton para o tratamento de águas residuais contendo pesticidas (ZAPATA et. al., 2009) ou compostos farmacêuticos (SIRTORI et. al., 2009). Com o aumento da concentração de H_2O_2 de 50 até 150 mg L^{-1} , a concentração de CFC ficou abaixo do LQ ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 11), e sob esta mesma condição, foi observada a remoção completa da AA e redução na toxicidade de 23 para 5% (formação de intermediários menos tóxicos), enquanto o NOC aumentou de +1,59 para +2,02 (Figura 12). A remoção da AA é consistente com o valor estimado em testes de microdiluição, na qual a concentração mínima inibitória (CMI) de CFC para *E. coli* foi igual a $0,84 \text{ mg L}^{-1}$ (dados não mostrados).

Aumentando a concentração de H_2O_2 de 150 para 300 mg L^{-1} , o NOC aumentou de +2,02 para +3,39 (Figura 12), valor próximo do estabelecido para o estado máximo de oxidação do carbono (+4) (Tabela 3) (VOGEL et. al., 2000). Isso mostra a tendência de conversão do contaminante para dióxido de carbono, um dos produtos finais esperados.

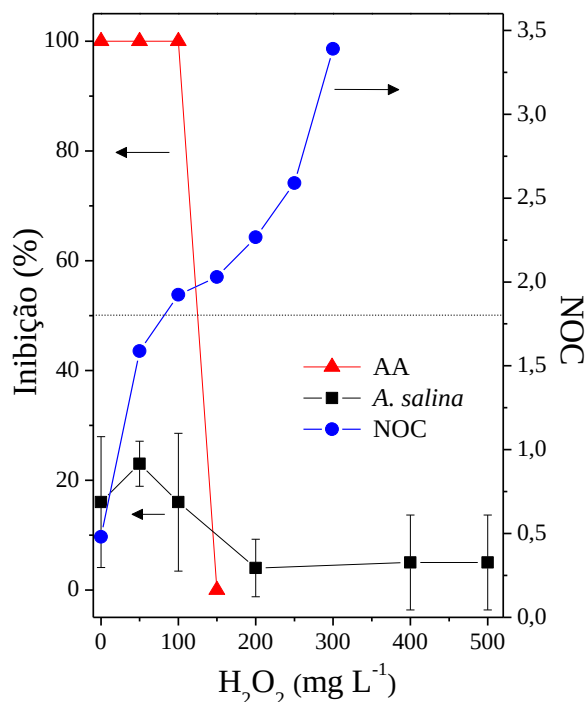


Figura 12. Efeito da dose controlada de H_2O_2 na avaliação da toxicidade, AA e NOC pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório. Condições iniciais: $[CFC] = 214 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 2,5-2,8.

Para este experimento, também foi monitorada a liberação de íons cloreto, visto que o CFC apresenta em sua estrutura molecular heteroátomos (N e Cl), sendo possível ser liberado para solução íons amônio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-) e cloreto (Cl^-). Neste contexto, é importante identificar e quantificar estes íons em solução como um parâmetro de degradação, visto que a liberação parcial ou total destes íons (estimada pelo valor da concentração inicial de CFC) indica a existência ou inexistência de subprodutos contendo heteroátomos.

Neste contexto, foi monitorada a geração de cloreto (Cl^-) durante a fotodegradação de CFC pelo processo foto-Fenton. Como era esperado, nenhum íon Cl^- foi detectado para a amostra inicial de CFC (Figura 13), pois a liberação deste íon só ocorrerá durante a degradação na região do heteroátomo do composto-alvo. De maneira geral, pode ser observado que aplicando o processo foto-Fenton e aumentando a concentração até 500 mg L^{-1} , a geração de Cl^- aumentou devido a degradação do composto-alvo (Figura 13). Para a maior concentração de H_2O_2 avaliada (500 mg L^{-1}), houve a geração de $1,04 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cl^- (Figura 13). A quantidade de íons cloreto gerado foi menor que o valor teórico esperado ($1,32 \text{ mmol L}^{-1}$), uma vez que 95% de mineralização foi obtida (Figura 11). Estes resultados sugerem a

presença de intermediários contendo átomos de cloro em sua estrutura, sendo que um valor de COD de $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ permaneceu em solução ao final do processo (Figura 11).

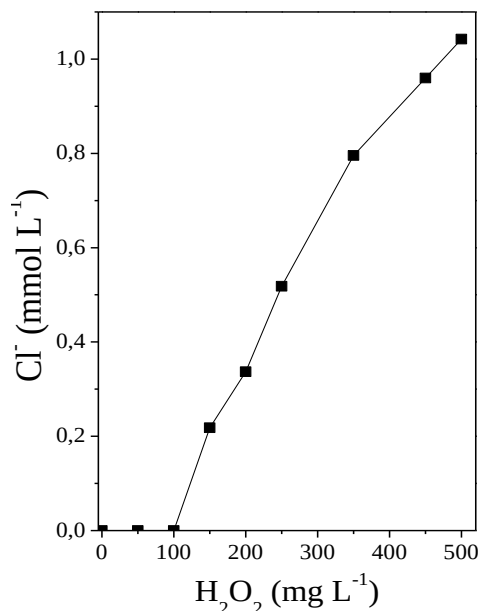


Figura 13. Influência da dose controlada de H_2O_2 na geração de Cl^- pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 214 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5\text{-}2,8$.

4.3.2. Influência da concentração de Fe^{2+} na cinética de degradação de CFC pelo processo foto-Fenton

A concentração inicial de Fe^{2+} pode influenciar a cinética de degradação em dois aspectos, um relacionado com a penetração de luz na solução e outro está relacionado à eficiência do processo foto-Fenton em gerar radicais hidroxilas, uma vez que Fe^{2+} atua como catalisador da decomposição de H_2O_2 , gerando radicais hidroxila (Eq. 11). Entretanto, um excesso de Fe^{2+} pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila (Eq. 30), comprometendo a eficiência do processo (DE LAAT; GALLARD, 1999; NOGUEIRA et. al., 2002).



Dessa maneira, foi avaliada a influência da concentração de Fe^{2+} (5, 10 e 15 mg L^{-1}), utilizando o sulfato ferroso como fonte de Fe^{2+} , na cinética de remoção de CFC e COD, bem como no consumo de H_2O_2 (Figura 14), utilizando a melhor concentração de H_2O_2 (400 mg L^{-1})

determinada previamente, em pH entre 2,5 a 2,8 (Figura 11). Embora a mesma eficiência foi obtida para as três concentrações de ferro avaliadas (5, 10 e 15 mg L⁻¹), pode ser observado que para a menor dose deste catalisador (5 mg L⁻¹), tanto para o CFC como para COD, uma menor velocidade de remoção (Figura 14) foi obtida. Comportamento semelhante foi observado com relação à velocidade de consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 14B).

A primeira parte da curva de remoção do CFC (até 16 min. para 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺, e 12 min para 10 e 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺) apresentou uma cinética aparente de ordem zero ($k = 11,8, 15,6$ e $15,7$ mg L⁻¹ min⁻¹, respectivamente, para as doses de Fe²⁺ igual a 5, 10 e 15 mg L⁻¹) (Figura 14A). Por outro lado, a curva de remoção de COD pode ser dividida em três partes (Figura 14B). No primeiro intervalo (até 10 min.), ocorreu um período de indução, o qual foi mais evidente quando foi utilizada a menor dose de ferro. O segundo intervalo (entre 10 e 50 min. para 5 mg L⁻¹ de Fe²⁺, e de 10 até 30 min. para 10 e 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺) é caracterizada por uma cinética aparente de ordem zero ($k = 1,9, 2,9$ e $3,4$ mg L⁻¹ min⁻¹, respectivamente, para as doses iniciais de ferro de 5, 10 e 15 mg L⁻¹ de Fe²⁺). O perfil de consumo de H₂O₂ mostra uma correlação linear, no mesmo tempo de reação, com a remoção de COD, durante o segundo intervalo de reação ($k = 8,2, 13,9$ e $14,8$ mg L⁻¹ min⁻¹) (Figura 14B). O terceiro intervalo da reação é caracterizado por menor velocidade de remoção de COD, provavelmente devido à formação de ácidos de baixa massa molecular, resistente à oxidação e também por serem capazes de complexar íons de ferro dissolvidos (ROCHA et. al., 2011), assim comprometendo a eficácia das reações Fenton.

As velocidades de remoção de CFC e COD aumentaram, respectivamente, por um fator de 1,3 e 1,5, quando houve um aumento na concentração de ferro de 5 a 10 mg L⁻¹. No entanto, não foi observada nenhuma melhora na remoção do CFC, houve apenas um ligeiro aumento na remoção de COD quando a concentração de ferro aumentou de 10 para 15 mg L⁻¹ (Figura 14). Estes resultados sugerem que a concentração de ferro de 10 mg L⁻¹ é suficiente para garantir as melhores condições para o processo fotocatalítico: utilizando 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺, a regeneração fotocatalítica de íons férricos para íons ferrosos é suficientemente rápida, assegurando a disponibilidade de íons ferrosos para consumir H₂O₂, e aumentando a velocidade de produção de radicais hidroxila. Assim, com 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺, a concentração de CFC ficou abaixo do limite de quantificação (1,0 mg L⁻¹) e 90% de mineralização foram obtidos após 16 e 60 min, respectivamente, consumindo 400 mg L⁻¹ de H₂O₂ (Figura 14). A concentração de Fe²⁺ de 10 mg L⁻¹, definida como a melhor concentração experimental, está de acordo com resultados publicado em trabalho prévio, na qual o mesmo reator artificial foi

utilizado para otimizar a degradação da cafeína por processo foto-Fenton, utilizando planejamento experimental (TROVÓ et. al., 2013).

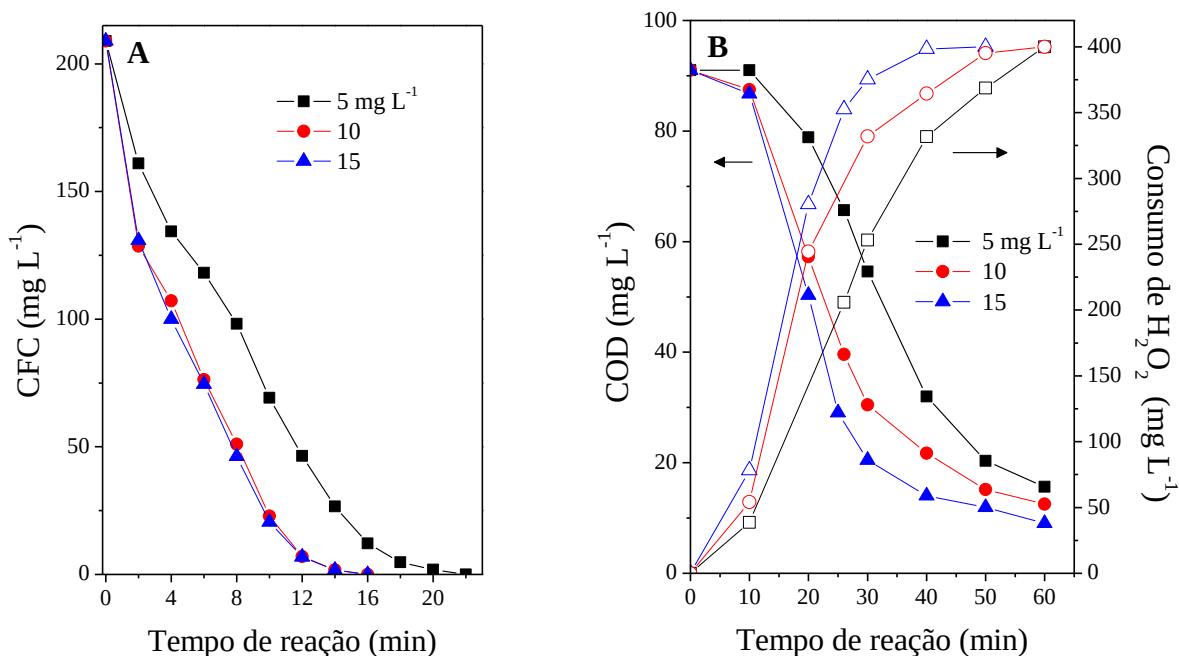


Figura 14. Efeito da concentração de Fe^{2+} na: (A) remoção de CFC; (B) remoção de COD (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) em função do tempo, pelo processo foto-Fenton em escala de laboratório. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 91 \text{ mg de C L}^{-1}$); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5\text{-}2,8$.

4.3.3. Influência do modo de adição de H_2O_2 na cinética de degradação de CFC pelo processo foto-Fenton

O modo de adição de H_2O_2 durante o processo foto-Fenton pode influenciar a eficiência de degradação de algumas substâncias orgânicas. Isto é, se a concentração de H_2O_2 exceder o valor ótimo, pode ocorrer reações paralelas (Eq. 19 e 20) capazes de consumir o H_2O_2 e os radicais hidroxila, reduzindo a eficiência da degradação do composto-alvo (TROVÓ et. al., 2013). Kong e colaboradores (1998) observaram que a adição sequencial de H_2O_2 foi mais eficiente que a adição única no tratamento de diesel em solo contaminado pelo processo Fenton. Quando foram feitos experimentos com a adição única de um mesmo volume de H_2O_2 (1 e 15% m/m), a maior concentração apresentou maior eficiência de degradação. No entanto, quando foram feitas aplicações sequencias de 1% de H_2O_2 obteve-se resultado semelhante ao da aplicação única de 15% de H_2O_2 após 8 dias de reação, para ambas

as aplicações (KONG et. al., 1998), o que é extremamente importante, uma vez que os custos do processo com este reagente são reduzidos. A menor eficiência utilizando adição única de H_2O_2 pode ser explicada pelo excesso desse reagente no meio reacional. Uma alternativa para evitar este efeito colateral é a utilização de adições sucessivas de H_2O_2 (SANTOS; ALVES; MADEIRA, 2011).

Dessa forma, foram realizados três experimentos avaliando o modo de adição de H_2O_2 (1 x 400, 2 x 200 e 4 x 100 mg L^{-1}), a fim de maximizar a remoção de CFC e COD durante aplicação do processo foto-Fenton em escala de laboratório, utilizando 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} , em pH entre 2,5-2,8 (Figura 15). No primeiro caso, todo o H_2O_2 foi adicionado no tempo inicial de reação (indicado como 1 x 400 mg L^{-1}); no segundo, foi adicionada a metade da concentração total de H_2O_2 no tempo inicial de reação, e a outra metade depois do consumo de H_2O_2 , na faixa de 60 a 80% (denotado como 2 x 200 mg L^{-1}); e no terceiro caso, um quarto da quantidade total de H_2O_2 foi adicionado no tempo inicial de reação, e as outras três adições foram feitas após o consumo entre 60 a 80% (referido como 4 x 100 mg L^{-1}). Apesar de um ligeiro aumento na velocidade de remoção do COD ter sido alcançado, quando foi realizado a adição única de 400 mg L^{-1} de H_2O_2 (Figura 15B), não houve diferença significativa na remoção de CFC utilizando os três modos de adições (Figura 15A). Estes resultados sugerem que o H_2O_2 não precisa ser adicionado de forma contínua, o que simplifica o procedimento. Isto significa que sob nenhuma das condições, o H_2O_2 está em excesso, o que torna insignificante o sequestro de radicais hidroxila. Desse modo, a adição única de 400 mg L^{-1} foi escolhida como a melhor condição, com remoção do CFC ficando abaixo do LQ (1,0 mg L^{-1}) e 86% de mineralização obtidos após 16 e 60 min, respectivamente.

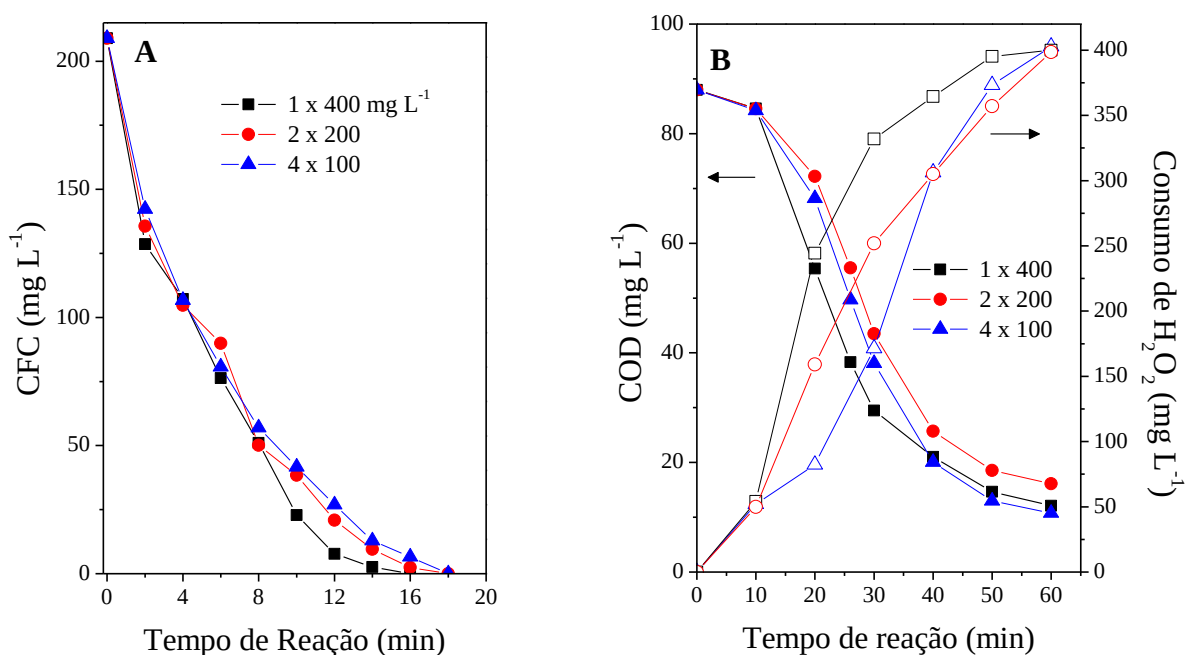


Figura 15. Efeito do modo de adição de H_2O_2 na: (A) remoção de CFC; (B) remoção de COD (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) em função do tempo, pelo processo foto-Fenton em escala de laboratório. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 209 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 88 \text{ mg C L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5\text{-}2,8$.

4.4. Efeito das matrizes na cinética de degradação de CFC por fotólise, em escala de laboratório utilizando radiação artificial e em planta piloto utilizando radiação solar.

Antes de avaliar o efeito das matrizes na cinética de degradação do CFC, foram feitos espectros de varredura (entre 190 e 800 nm) das soluções preparadas com CFC nas diferentes matrizes aquosas (água deionizada, efluente de esgoto e água superficial) e das matrizes sem o contaminante CFC (Figura 16). A matriz de esgoto apresentou absorvância na mesma banda de absorção do CFC. Isso pode ser explicado pela presença de compostos orgânicos presentes nesta matriz que apresentam absorção no mesmo intervalo de comprimento de onda do CFC.

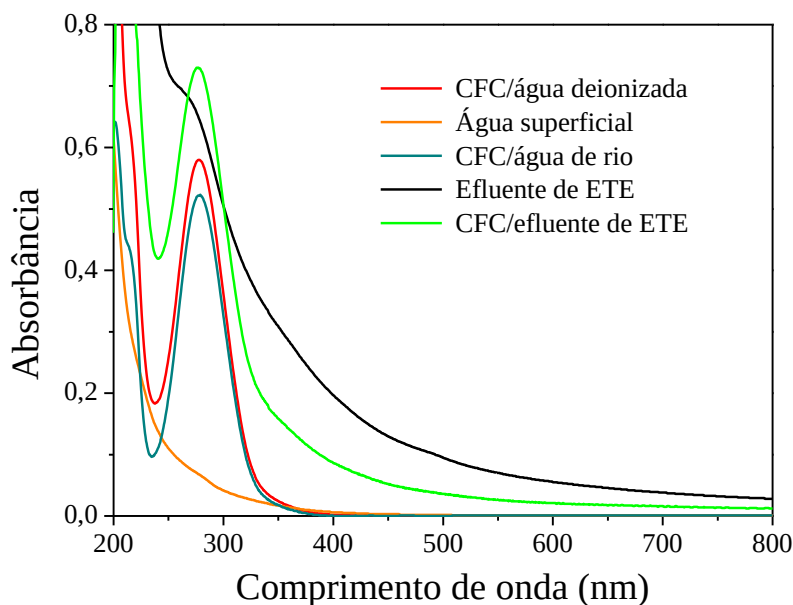


Figura 16. Espectros de absorção das diferentes matrizes e das respectivas soluções de CFC (20 mg L^{-1}).

Com relação à fotólise do CFC verifica-se que nas matrizes de água deionizada e superficial foi obtido alto decaimento na concentração de CFC em comparação com a matriz de esgoto para ambas as fontes de radiação (artificial e solar). Além disso, não houve nenhuma diferença entre as matrizes de água deionizada e superficial (Figuras 17 e 18). A menor fotodegradação de CFC em efluente de esgoto pode ser devido à presença de compostos orgânicos presentes nesta matriz, os quais apresentam forte absorção no mesmo comprimento de onda que o CFC, agindo como um filtro (Figura 16), reduzindo a eficiência de fotodegradação (Figuras 17 e 18). Isto não foi observado para a matriz de água superficial, no qual foi obtida a mesma eficiência de fotodegradação do que em água deionizada (Figura 17). A pequena diferença entre água deionizada e superficial usando radiação solar está dentro dos erros experimentais.

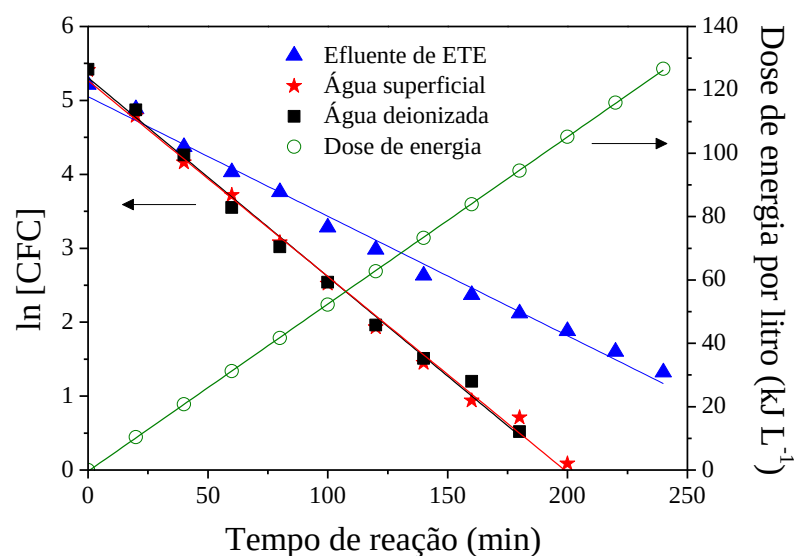


Figura 17. Cinética de fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação artificial. Condições iniciais: água deionizada: $[\text{CFC}] = 226 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 93 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$); água superficial: $[\text{CFC}] = 224 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 79 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,8$); efluente de ETE: $[\text{CFC}] = 183 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 114 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{pH} = 7,2$).

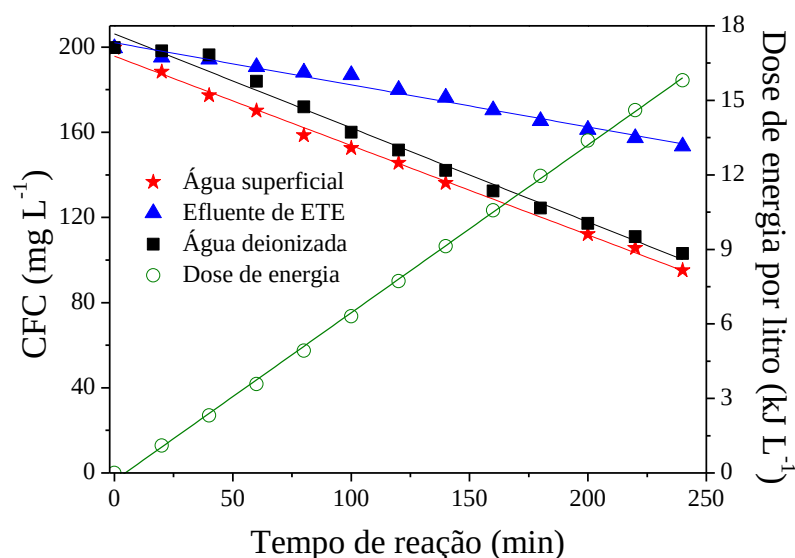


Figura 18. Cinética de fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação solar. Condições iniciais: água deionizada: $[\text{CFC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 91 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,4$), $\text{IS} = 31,8 \pm 2,1 \text{ W cm}^{-2}$ e $\text{DEA} = 488 \text{ kJ m}^{-2}$; água superficial: $[\text{CFC}] = 182 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 87 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,4$), $\text{IS} = 37,4 \pm 1,3 \text{ W m}^{-2}$ e $\text{DEA} = 539 \text{ kJ m}^{-2}$; efluente de ETE: $[\text{CFC}] = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 108 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{pH} = 8,0$) $\text{IS} = 34,5 \pm 1,7 \text{ W cm}^{-2}$ e $\text{DEA} = 481 \text{ kJ m}^{-2}$. Experimentos realizados entre 09:00 e 14:00 h durante o mês de Maio e Junho (inverno), na cidade de Uberlândia, Brasil.

As informações a respeito da cinética de degradação do CFC por fotólise (solar ou artificial) em diferentes matrizes são mostrados nas Figuras 17 e 18. As velocidades relativas de transformação do CFC em cada matriz e as fontes de radiação estão apresentadas na Tabela 6. Para os experimentos utilizando radiação artificial, a fotodegradação do CFC pode ser descrita por uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, uma vez que plotando um gráfico de $\ln$ da concentração de CFC em relação ao tempo de irradiação foram obtidas retas lineares para todas as matrizes, com coeficientes de correlação (r^2) maiores que 0,99, o que demonstra a validade assumida da cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 17 e Tabela 6). Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para as experiências com irradiação solar (Figura 18). O perfil da fotodegradação de CFC, utilizando luz solar, é melhor representada por uma lei de velocidade de pseudo ordem zero (Figura 18 e Tabela 6), uma vez que no gráfico de CFC em relação ao tempo de irradiação foram obtidas retas lineares para todas as matrizes, com coeficientes de correlação (r^2) maiores que 0,98, o que demonstra a validade assumida da cinética de pseudo ordem zero.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos (r^2 , $t_{1/2}$ e k_{ap}) determinados para a fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação artificial e solar, e, dose de energia UVA para alcançar o tempo de meia-vida do CFC em cada experimento.

Exp.	r^2	$t_{1/2}$ (min)	Q_{UVA} (kJ L ⁻¹)	k_{ap}
¹ Água Deionizada	0,994	26	13,4	^b 0,027
² Água Deionizada	0,988	227	14,9	^a 0,44
¹ Água superficial	0,995	27	13,9	^b 0,026
² Água superficial	0,996	238	15,6	^a 0,42
¹ Efluente de Esgoto	0,991	43	22,4	^b 0,016
² Efluente de Esgoto	0,980	499	33,1	^a 0,20

¹radiação artificial; ²radiação solar; ^amg L⁻¹ min⁻¹; ^bmin⁻¹

As constantes de velocidades obtidas experimentalmente (k_{ap}) seguiram a seguinte ordem: água deionizada $\geq$ água superficial $>$ efluente de ETE, para ambas as fontes de radiação. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores, que também relataram que a matéria orgânica (MO) natural do efluente da ETE inibiu a degradação fotoquímica de oxitetraciclina e doxiciclina (YUAN et. al., 2011).

Além dos efeitos das matrizes, o tempo de meia-vida do CFC também foi fortemente influenciado, pela fonte de radiação (Tabela 6). Comparando os resultados cinéticos, foi observado que para as mesmas matrizes utilizando diferentes fontes de radiação, o tempo de meia-vida de CFC, utilizando a radiação artificial, foi $9,8 \pm 1,4$ vezes menor em relação à luz solar (Tabela 6). Logo, o menor tempo de meia-vida de CFC utilizando radiação artificial é devido à alta intensidade dessa fonte energética (1100 contra $34,5 \pm 2,3 \text{ W m}^{-2}$, para experimentos artificiais e solares, respectivamente), uma vez que o reator artificial foi construído com vidro de borosilicato, atuando como filtro de radiação para fótons com comprimento de onda menor do que 290 nm (MACHADO et. al., 2008).

Embora haja uma grande diferença na intensidade de luz entre as fontes de radiação, apenas uma diferença de 12% dose de energia UVA por litro de solução (Q_{UVA}) (a qual pode estar associada com erros experimentais), foi observada para água deionizada e água superficial, necessárias para atingir o mesmo tempo de meia-vida de CFC (Tabela 6). A maior diferença entre a dose de radiação UVA para atingir a mesma meia-vida, foi obtida para os experimentos realizados com a matriz de efluente de esgoto. Isso pode estar associado com a composição deste efluente e com a distribuição espectral da radiação artificial (composta por uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio - 400 W , no intervalo de 295 para 800 nm), em comparação com a distribuição espectral solar para este mesmo intervalo (MACHADO et. al., 2008; TROVÓ et. al., 2009a). Provavelmente, na experiência com a radiação artificial, houve uma baixa competição por radiação entre o CFC e a MO presente na matriz de efluente de ETE, sendo possível alcançar a mesma meia-vida de CFC utilizando uma baixa dose de energia. Contudo, provavelmente, uma maior competição ocorreu utilizando a luz solar, e consequentemente, uma maior dose de energia é necessária para atingir a mesma meia-vida de CFC obtida com irradiação artificial (Tabela 6).

Nas Figuras 17 e 18, a concentração do CFC ficou abaixo do LQ e 48% de CFC foi degradado após 200 e 240 min, respectivamente, utilizando radiação artificial e solar, tanto para água deionizada como para água superficial. Já para matriz de ETE foram obtidas degradações de 98 e 23% de CFC após 240 min, respectivamente, para radiação artificial e solar. Isso pode ser explicado devido ao maior tempo de meia-vida de CFC em comparação com as demais matrizes (Tabela 6), tanto para radiação artificial como solar, devido à presença de MO nessa matriz que atua como interferente na fotólise do CFC, através da competição da MO e CFC na absorção de fótons fornecidos pelas fontes de radiação.

De maneira geral, a remoção de COD foi baixa, obtendo-se resultados abaixo de 10% para todas as matrizes utilizando ambas as fontes de radiação (Figuras 19 e 20). Nos

experimentos que utilizaram a matriz de esgoto observam-se um aumento no valor do COD ao final da fotólise para ambas as fontes de radiação, no qual pode ser estar associado ao aumento na solubilidade de compostos insolúveis presentes nessa matriz, devido ao aumento da temperatura durante o processo de degradação. Esses experimentos demonstram a formação de intermediários mais persistentes à fotodegradação do que o CFC e, com carácter ácido, uma vez que houve diminuição dos valores iniciais de pH (Figuras 19 e 20), com exceção do experimento na matriz de ETE.

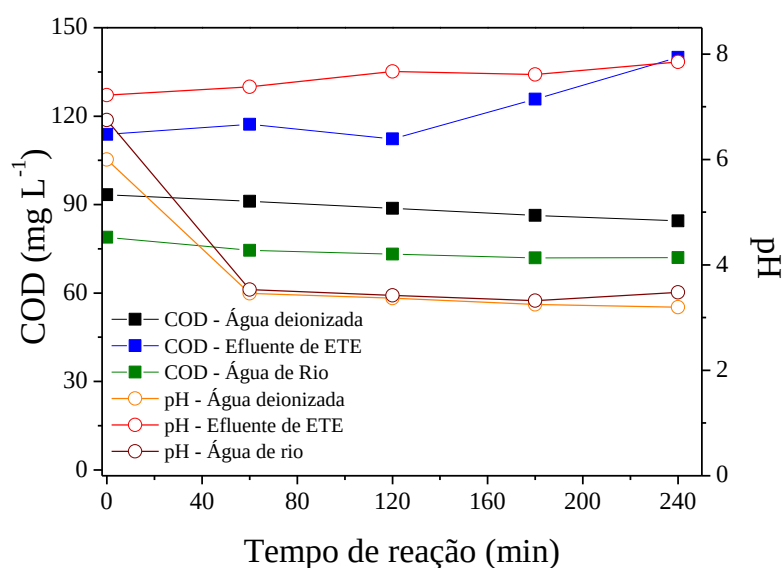


Figura 19. Remoção de COD e evolução do pH durante fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação artificial. Condições iniciais: água deionizada: [CFC] = 226 mg L⁻¹ (COD = 93 mg C L⁻¹ e pH = 6,0); água superficial: [CFC] = 224 mg L⁻¹ (COD = 79 mg C L⁻¹ e pH = 6,8); efluente de ETE: [CFC] = 183 mg L⁻¹ (COD = 114 mg C L⁻¹ e pH = 7,2).

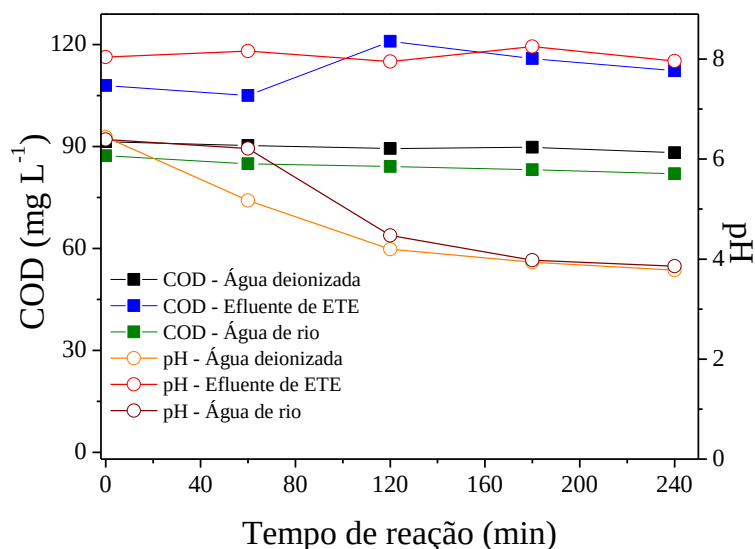


Figura 20. Remoção de COD e evolução do pH durante fotodegradação de CFC em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação solar. Condições iniciais: água deionizada: [CFC] = 200 mg L⁻¹ (COD = 91 mg C L⁻¹ e pH = 6,4), IS = 31,8 ± 2,1 W m⁻² e DEA = 488 kJ m⁻²; água superficial: [CFC] = 182 mg L⁻¹ (COD = 87 mg C L⁻¹ e pH = 6,4), IS = 37,4 ± 1,3 W cm⁻² e DEA = 539 kJ m⁻²; efluente de ETE: [CFC] = 200 mg L⁻¹ (COD = 108 mg C L⁻¹ e pH = 8,0) IS = 34,5 ± 1,7 W m⁻² e DEA = 481 kJ m⁻². Experimentos realizados entre 09:00 e 14:00 h. durante o mês de Maio e Junho (inverno), na cidade de Uberlândia, Brasil.

A avaliação da toxicidade, da AA e do NOC para o experimento de fotólise do CFC em água deionizada, na planta piloto solar, estão apresentadas na Figura 21, sendo observado um comportamento oposto em relação ao experimento da dose controlada de H₂O₂, em escala laboratorial (Figura 12). O aumento na toxicidade de 10 para 63% após 120 min de irradiação deve estar associado com a formação de intermediários mais tóxicos que o CFC. Além disso, não houve redução na toxicidade ao final do processo, devido à degradação pouca efetiva desses compostos, uma vez que foi observada baixa redução nos valores de COD (Figura 20) e aumento inexpressivo no NOC de +0,14 para +0,72 (Figura 21). Ambos os parâmetros indicam a tendência de conversão dos contaminantes e intermediários para dióxido de carbono foi pouco expressiva, assim o processo de fotólise para degradação de CFC é pouco eficiente com formação de intermediários mais tóxicos, quando comparado com processo foto-Fenton para degradação desse antibiótico (Figura 12 e Figura 22B). Com relação à AA, pode ser observado que durante todo o processo de fotodegradação houve 100% de AA, devido a concentração do CFC (103 mg L⁻¹) ser maior que o CMI (3,12 mg L⁻¹) ao final do

processo. Logo, não houve perda das características antibacteriana do CFC, devido à remoção ineficiente desse antibiótico durante a fotólise (Figura 21).

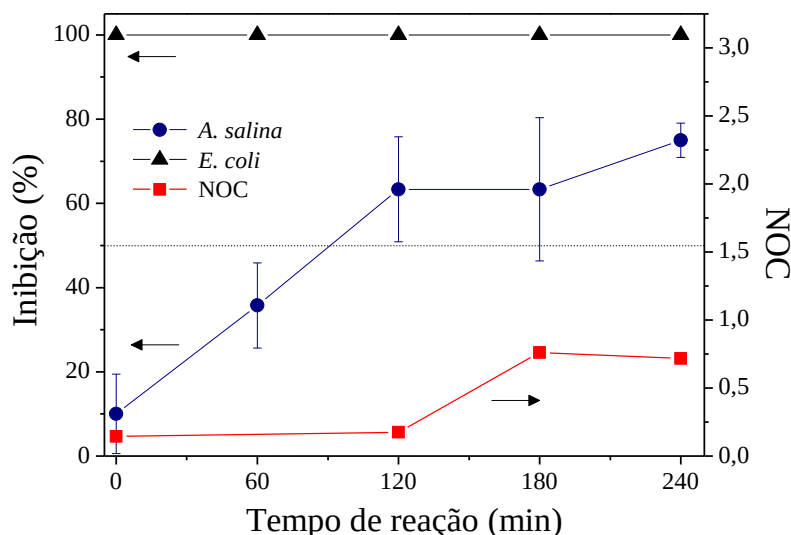


Figura 21. Perfil da evolução da toxicidade, NOC e AA em função do tempo durante a degradação do antibiótico CFC, em água deionizada, por fotólise utilizando planta piloto solar. Condições iniciais: [CFC] = 200 mg L⁻¹ (COD = 91 mg C L⁻¹ e pH = 6,4), IS = 31,8 ± 2,1 W m⁻² e DEA = 488 kJ m⁻², no período das 09:00 e 14:00 h. durante o mês de Maio e Junho (inverno), na cidade de Uberlândia, Brasil.

4.5. Efeito das matrizes na cinética de degradação de CFC pelo processo foto-Fenton, em escala de laboratório utilizando radiação artificial e em planta piloto utilizando radiação solar

4.5.1. Água Deionizada

Os parâmetros cinéticos avaliados em escala de laboratório estão bem longe da realidade de um processo em larga escala. Neste contexto, foram realizados experimentos em planta piloto solar, avaliando-se a cinética de degradação de CFC em água deionizada pelo processo foto-Fenton, utilizando as melhores condições definidas em escala de laboratório (Fe²⁺ = 10 mg L⁻¹ e H₂O₂ = 400 mg L⁻¹) (Figura 22).

De maneira geral, pode ser observado que o CFC foi eficientemente degradado na planta piloto com o uso de luz solar. Os tempos de reação de -40, -20 e 0 min são referentes aos tempos de recirculação para homogeneização da solução de: i) CFC (229 mg L⁻¹); ii) CFC

com Fe^{2+} (10 mg L^{-1}) em pH 2,5-2,8; e *iii*) CFC com Fe^{2+} (10 mg L^{-1}) e H_2O_2 (400 mg L^{-1}) em pH 2,5-2,8, respectivamente. O CPC solar só foi descoberto e exposto à radiação solar após a coleta dos respectivos itens *i* a *iii*.

Pode ser observado que a concentração do CFC, após 20 min de reação no escuro (processo térmico de Fenton na Figura 22A), ficou abaixo do limite de quantificação ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), consumindo exatamente 150 mg L^{-1} de H_2O_2 , o mesmo valor alcançado no experimento da dose controlada de H_2O_2 (Figura 11). Para este mesmo intervalo de tempo, houve também uma remoção de 10 e 37% de COD e DQO, respectivamente (Figura 22A). Depois de 60 min de exposição à radiação solar, houve uma remoção de 92 e 98% de COD e DQO, respectivamente, e um consumo de 750 mg L^{-1} de H_2O_2 (Figura 22A).

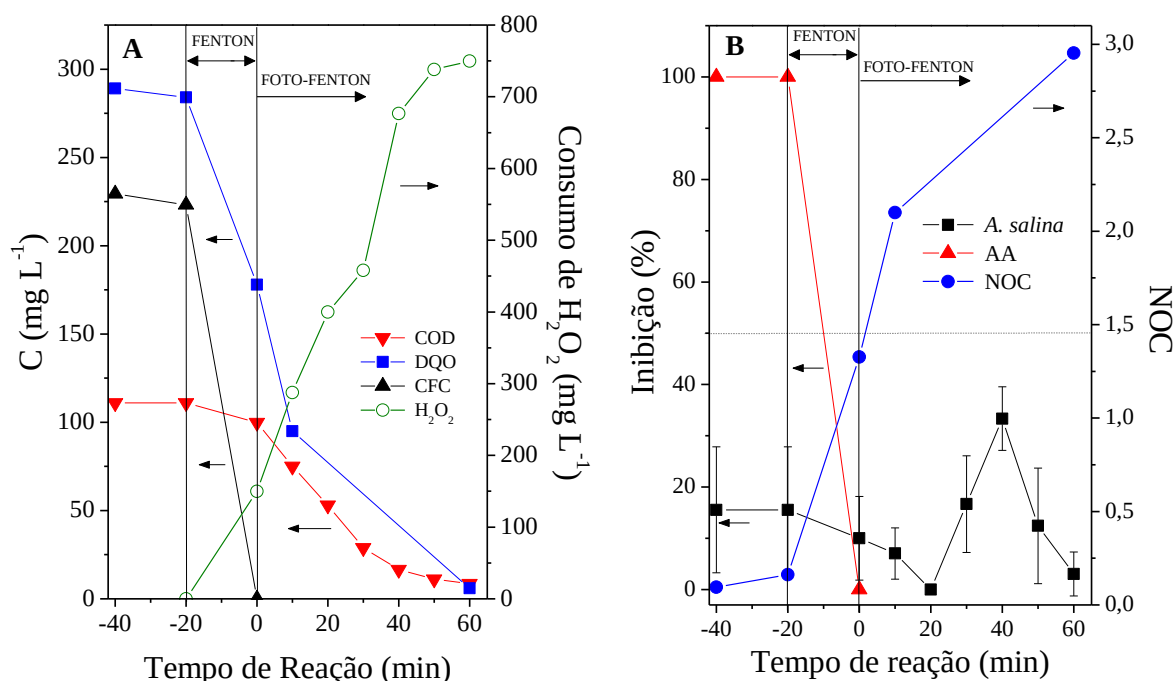


Figura 22. Perfil da (A) remoção do CFC, DQO e COD e consumo de H_2O_2 (B) evolução da toxicidade, NOC e AA em função do tempo durante a degradação do antibiótico Cloranfenicol, em água deionizada, pelo processo foto-Fenton utilizando a planta piloto solar. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 229 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 111 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{DQO} = 289 \text{ mg L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg L}^{-1}$ (reposição após 28 min de irradiação); pH = 2,5-2,8; IS = $41,5 \pm 1,2 \text{ W m}^{-2}$; DEA = $149,2 \text{ kJ m}^{-2}$ no período das 09:00 e 10:00 h. durante o mês de Outubro (primavera), na cidade de Uberlândia, Brasil.

Nesse experimento, em larga escala (Figura 22A), o consumo de H_2O_2 foi alto quando comparado com ao experimento em escala laboratorial (Figuras 15B) ($k = 12,5$ e $6,7 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com o consumo de $6,8$ e $4,5 \text{ mg}$ de H_2O_2 para cada mg de COD mineralizado, respectivamente, para a planta piloto solar e escala laboratorial). O elevado consumo de H_2O_2 na planta piloto, quando comparada com a escala laboratorial (Figuras 15B), pode ser explicado pela elevada temperatura alcançada durante os experimentos solares ($45\text{-}55^\circ\text{C}$), que deve contribuir para a decomposição térmica de H_2O_2 , confirmado pelo desprendimento de oxigênio.

Quanto ao perfil de toxicidade, AA e NOC (Figura 22B), o mesmo comportamento que foi observado em escala laboratorial, foi notado para o processo desencadeado por radiação solar (Figura 12), com exceção da toxicidade após 40 min de irradiação (Figura 22B). Esse aumento de 10 para 33% na toxicidade (em 40 min) deve estar associado com a formação de altas concentrações de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, como observado em outros estudos que envolvem a degradação dos antibióticos (TROVÓ et. al., 2009a; TROVÓ et. al., 2011). Por outro lado, o aumento no tempo de irradiação reduz a toxicidade de 33 para 3% (Figura 22B), sugerindo que estes compostos foram degradados, uma vez que foi observado redução nos valores de COD (Figura 22A) e aumento no NOC de $+0,09$ para $+2,95$ (Figura 22B). Ambos os parâmetros indicam a tendência de conversão dos contaminantes e intermediários para dióxido de carbono. Com relação à AA, pode ser observado que para as amostras iniciais de CFC e CFC/Fe^{2+} houve 100% de AA. Contudo, após adição de H_2O_2 e homogeneização por 20 min no escuro, a AA foi completamente removida, pelo fato da concentração de CFC ficar abaixo do limite de quantificação ($1,00 \text{ mg L}^{-1}$) e provavelmente por ser menor que a CMI para CFC determinada previamente ($1,79 \text{ mg L}^{-1}$) (Figura 22B).

Outro aspecto avaliado após a degradação de CFC, em água deionizada, por planta piloto solar foi à geração de íon cloreto (Cl^-) (Figura 23). Como era esperado, nenhum íon Cl^- foi detectado para a amostra inicial de CFC, pois a liberação deste íon só ocorre à medida que o CFC for sendo degradado. De maneira geral, pode ser observado que ao final do processo foto-Fenton (60 min de reação), a geração de íon Cl^- aumentou devido à degradação do composto-alvo. Para esse tempo de reação, houve a geração de $0,73 \text{ mmol L}^{-1}$ de Cl^- . A quantidade de íons cloreto gerado foi menor que o valor teórico esperado ($1,32 \text{ mmol L}^{-1}$), uma vez que 92% de mineralização foi obtida (Figura 22A). Estes resultados sugerem a presença de intermediários contendo átomos de cloro na sua estrutura, sendo que um valor de COD de $8,6 \text{ mg L}^{-1}$ permaneceu em solução ao final do processo (Figura 22A).

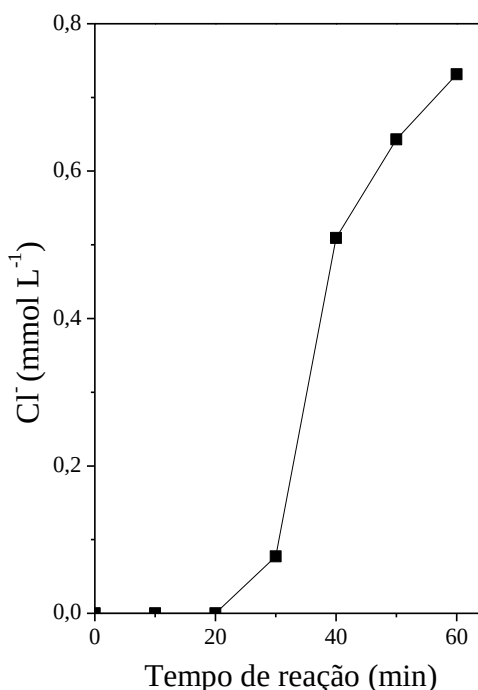


Figura 23. Evolução da liberação de íons cloretos (Cl^-) durante a degradação de CFC pelo processo foto-Fenton em planta piloto solar. Condições iniciais: $[\text{CFC}] = 229 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{COD} = 111 \text{ mg C L}^{-1}$ e $\text{DQO} = 289 \text{ mg L}^{-1}$); $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg L}^{-1}$ (reposição após 28 min de irradiação); $\text{pH} = 2,5\text{-}2,8$; $\text{IS} = 41,5 \pm 1,2 \text{ W m}^{-2}$; $\text{DEA} = 149,2 \text{ kJ m}^{-2}$ no período das 09:00 e 10:00 h. durante o mês de Outubro (primavera), na cidade de Uberlândia, Brasil.

Para assegurar que a alta eficiência de remoção de COD é proveniente ao processo foto-Fenton, foram realizados experimentos controles (hidrólise, ação oxidante do peróxido, fotólise e Fenton) (Figura 24). Aplicando o processo Fenton, 98% de remoção de CFC foi obtido após 30 min de reação, atingindo uma concentração abaixo do LQ, após 60 min (Figura 24A). Neste mesmo período, não houve hidrólise, e, apenas 8% de remoção de CFC foi obtido para os experimentos avaliando a ação oxidante do H_2O_2 (no escuro) e fotólise direta do CFC (sob radiação solar), respectivamente (Figura 24A). Assim, pode ser observado que o CFC não sofre hidrólise, porém sofre fotólise direta (sob radiação solar).

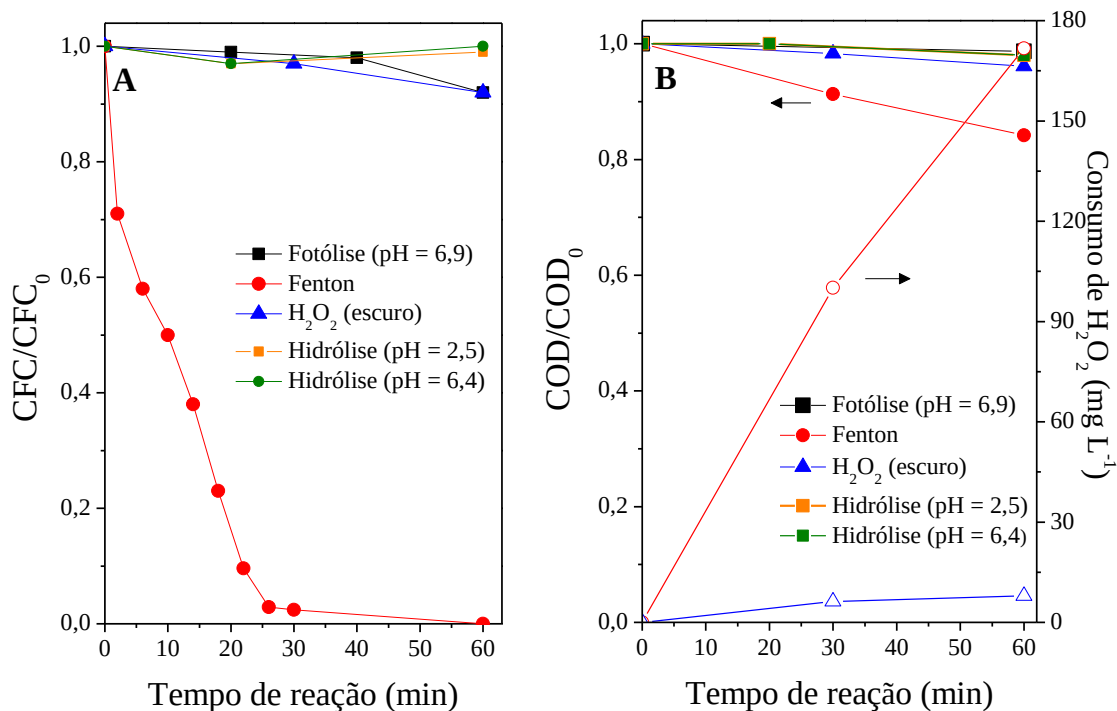


Figura 24. Remoção de (A) CFC; (B) COD (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) para os experimentos controle e fotólise. Condições iniciais: [CFC] = 200 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 10 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 400 mg L⁻¹; pH = 2,5-2,8; p/ fotólise do CFC (pH = 6,9) obteve-se IS = 31,8 ± 2,1 W m⁻²; DEA = 106,0 kJ m⁻² no período das 09:00 e 10:00 h. durante o mês de Novembro (primavera), na cidade de Uberlândia, Brasil.

A eficiência da remoção de CFC utilizando exclusivamente o processo Fenton ocorre por ação de radicais hidroxilas, gerados durante a decomposição H₂O₂ na presença de íons ferrosos (Eq. 11). No entanto, após 60 min de reação, a remoção de COD foi inferior a 20% (Figura 24B), enquanto que na presença de radiação solar (processo foto-Fenton, Figura 22A), foi obtido 92% de remoção de COD, mostrando o efeito sinérgico da combinação da reação Fenton com radiação solar. Assim, pode ser observado que a alta eficiência de remoção de COD e DQO (Figura 22A) ocorre por meio da combinação de fótons e reação Fenton, e não só apenas por reação Fenton, fotólise direta, hidrólise ácida ou ação oxidante do H₂O₂.

4.5.2. Água superficial e efluente de esgoto

A presença de fármacos em mananciais utilizados para o abastecimento público têm preocupado pesquisadores e especialistas no assunto, pois muitos desses compostos não são eliminados de forma eficiente nas ETA's. A partir desse fato é importante avaliar a

degradação do antibiótico CFC nesta matriz, tanto pelo processo foto-Fenton como por fotólise. Nas estações de tratamento de esgoto também foram detectados diferentes compostos farmacêuticos em vários países do mundo. Perante tal situação é importante simular, nestas matrizes uma situação real de degradação de CFC.

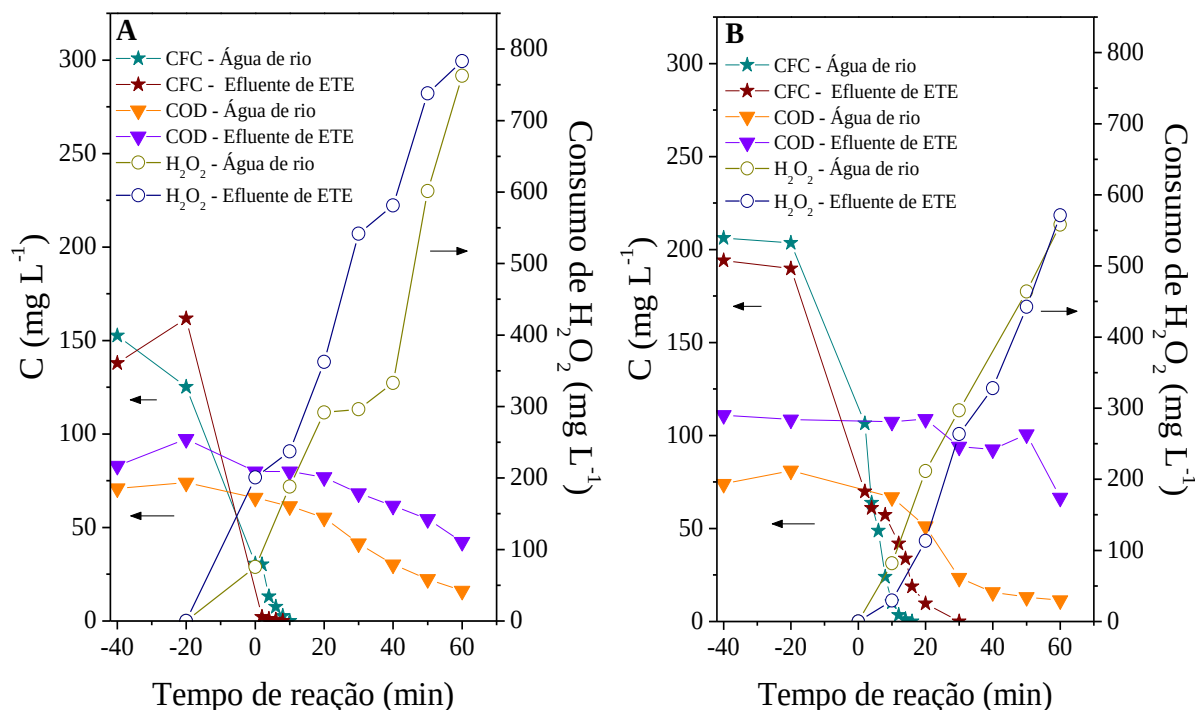
Portanto, foram realizados experimentos que avaliaram a cinética de degradação do CFC e remoção do COD, nas matrizes de água superficial e efluente de ETE, pelo processo foto-Fenton, utilizando 10 mg L^{-1} de Fe^{2+} e 400 mg L^{-1} de H_2O_2 , utilizando radiação solar e artificial (Figura 25).

Antes da realização dos experimentos de fotodegradação, as matrizes de rio e efluente de ETE foram condicionadas para o pH igual a 2,5 (pH ótimo da reação de Fenton). Com o ajuste do pH para 2,5, o carbono inorgânico dissolvido (CID) foi reduzida de 0,34 para $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ (água superficial) e de 48,96 para $1,91 \text{ mg L}^{-1}$ (efluente de ETE), o que é extremamente importante, uma vez que a presença de carbonatos e bicarbonatos atuam como sequestradores de radicais hidroxilas, reduzindo a eficiência do processo de fotodegradação.

De maneira geral, pode ser observado que o CFC foi eficientemente degradado tanto na planta piloto solar como no reator artificial, para as amostras de água superficial e efluente de ETE (Figura 25). Os tempos de reação de -40, -20 e 0 min são referentes aos tempos de recirculação para homogeneização da solução de: *i*) CFC (229 mg L^{-1}); *ii*) CFC com Fe^{2+} (10 mg L^{-1}) em pH 2,5-2,8; e *iii*) CFC com Fe^{2+} (10 mg L^{-1}) e H_2O_2 (400 mg L^{-1}) em pH 2,5-2,8, respectivamente. O CPC solar só foi descoberto e exposto à radiação solar após a coleta dos referentes itens *i* a *iii* e o reator artificial só foi ligado após a coleta dos referentes itens *i* e *ii*.

Pode ser observado que a concentração do CFC ficou abaixo do limite de quantificação ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), para amostra com efluente de ETE no CPC solar após 8 min reação pelo processo foto-Fenton (Figura 25A) consumindo, aproximadamente, 237 mg L^{-1} de H_2O_2 , valor próximo ao consumo de H_2O_2 para experimento da degradação de CFC, em água deionizada, pelo processo foto-Fenton (Figura 22A). Para os demais experimentos foram obtidas remoção abaixo do LQ ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) do CFC após 10, 16 e 30 min, respectivamente, para as amostras de água superficial (radiação solar e artificial) e efluente de ETE (radiação artificial) (Figuras 25A e B). Depois de 60 min de exposição à radiação solar ou artificial, houve uma remoção de 78, 86, 57 e 40% de COD, respectivamente, para a água superficial (radiação solar e artificial) e efluente de ETE (radiação solar e artificial), e consumo de 773 e 565 mg L^{-1} de H_2O_2 utilizando a radiação solar e artificial, respectivamente (Figura 25). Portanto, para as matrizes de água superficial e efluente de ETE houve uma remoção menor do COD ao final do processo (60 min), quando comparado com os mesmos experimentos com

a água deionizada, obtendo remoção de 92 e 90%, respectivamente, para radiação solar e artificial (Figuras 22A e 14B).



4.6. Dose de energia acumulada por litro de solução no processo foto-Fenton e fotólise.

Nos experimentos de fotodegradação é importante calcular a dose de energia UVA acumulada por litro de solução, num intervalo de tempo (Δt), uma vez que a irradiância solar varia durante o dia e ano, passando a ser mais uma variável. O conhecimento da dose de energia UVA acumulada por litro de solução, facilita a comparação dos resultados em reatores com dimensões diferentes, como é o caso dos reatores em escala de laboratório e a planta piloto solar, uma vez que o volume irradiado é o principal parâmetro de comparação entre esses reatores com dimensões discrepantes. Além disso, o conhecimento dessa dose de energia permite a reprodução em qualquer localidade do país e/ou mundo. Assim, o acumulo da energia UVA ($Q_{UVA,n}$ kJ L⁻¹) foi calculado para cada tempo de reação em ambos os reatores utilizados (Eq. 31).

$$Q_{UVA,n} = Q_{UVA,n-1} + \Delta t_n \times \overline{UVA}_{G,n} \times \left(\frac{A_v}{V_t} \right) \quad (31)$$

onde t_n é o tempo de reação, V_t representa o volume total do reator, A_r é a área da superfície iluminada, $UVA_{G,n}$ é a média da radiação solar UVA e Δt ($t_n - t_{n-1}$) é o intervalo de tempo do período de acumulação da energia UVA.

Os valores de dose de energia UVA acumulada nos experimentos de fotólise e foto-Fenton em diferentes matrizes, tanto para o reator artificial como para o CPC solar, estão apresentados na Tabela 7 e 8. No eixo x dos gráficos referentes tanto ao reator artificial quanto ao solar foi mantido o tempo de reação, em vez da dose de energia UVA acumulada, para facilitar a comparação dos resultados com os experimentos controle feitos no escuro, em função do tempo.

Tabela 7. Dose de energia UVA acumulada por litro de solução (Q_{UVA}) em relação ao tempo de reação para os experimentos de fotólise realizados em escala de laboratório e no CPC solar.

Tempo de reação (min)	Q_{UVA} (kJ L ⁻¹)			
	Artificial	Solar		
		Água deionizada	Água superficial	Efluente de ETE
20	10,37	1,10	1,37	1,14
40	20,77	2,31	2,77	2,37
60	31,18	3,58	4,20	3,68
80	41,66	4,92	5,77	5,08
100	52,16	6,31	7,35	6,51
120	62,69	7,72	8,79	7,96
140	73,27	9,13	10,31	9,40
160	83,88	10,57	11,82	10,89
180	94,51	11,96	13,40	12,37
200	105,21	13,38	14,85	13,87
220	115,93	14,60	16,24	14,07
240	126,67	15,81	17,48	15,49

Tabela 8. Dose de energia UVA acumulada por litro de solução (Q_{UVA}) em relação ao tempo de reação para os experimentos foto-Fenton realizados em escala de laboratório e no CPC solar.

Tempo de reação (min)	Q_{UVA} (kJ L ⁻¹)			
	Artificial	Solar		
		Água deionizada	Água superficial	Efluente de ETE
10	5,30	0,80	0,51	0,38
20	10,68	1,64	1,04	0,78
30	16,16	2,51	1,59	1,23
40	21,70	3,40	2,16	1,72
50	27,28	4,33	2,76	2,22
60	32,93	5,27	3,36	2,76

Em termos gerais, praticamente a mesma eficiência de mineralização do CFC, nas matrizes água deionizada (Figuras 22A e 14B), efluente de ETE e de rio (Figuras 25A e B), foi alcançada para ambos os reatores utilizando o processo foto-Fenton. Entretanto, foi necessária uma baixa dose de energia UVA acumulada por litro de solução na planta piloto solar (5,27, 3,36 e 2,76 kJ L⁻¹ de radiação UVA) para obter a mesma eficiência de remoção do COD quando comparado em escala de laboratório (32,93 kJ L⁻¹ de radiação UVA) (Tabela 8). Assim, doses de energia aproximadamente 6, 10 e 12 vezes maior, em água deionizada, rio e efluente de ETE em escala de laboratório foram necessárias para obter a mesma eficiência quando comparado com o CPC solar. Comportamento semelhante foi observado em estudos anteriores (KRUTZLER et. al., 1999; OLIVEROS et. al., 1997). Oliveros e colaboradores (1997) estudaram a influência da fonte de irradiação na degradação de águas residuais contendo xilidina, e constataram que uma lâmpada de mercúrio de pressão média (com emissão majoritária de fótons entre 300 e 400 nm) proporcionou resultados superiores aos obtidos usando uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (254 nm) e uma lâmpada excimer (222 nm). Esses pesquisadores concluíram que a presença de outros compostos nestas águas residuais atuaram como filtro para os baixos comprimentos de onda. Krutzler e colaboradores (1999) encontraram um maior rendimento nas reações induzidas por fótons quando foi aplicada baixa irradiação por volume de solução. Neste mesmo estudo, verificaram que a velocidade de degradação do COT diminui à medida que a espessura da camada aumentou, uma vez que o número de fótons necessários para reduzir o Fe (III) é limitado. Entretanto, foi sugerida a utilização de alta incidência de fótons para compensar o aumento da espessura da camada. Neste contexto, os resultados deste trabalho estão em conformidade com Krutzler et. al. (1999), uma vez que em escala laboratorial foi obtido 31,7 kJ L⁻¹ de radiação UVA no reator artificial com caminho ótico de 5,0 cm contra 5,27, 3,36 e 2,76 kJ L⁻¹ da radiação UVA em planta piloto com reatores de 2,92 cm de caminho ótico. Além disso, a mesma eficiência de degradação utilizando baixas dose de energia UVA pode também estar associada com o efeito positivo da temperatura na cinética de reação, uma vez que, na planta piloto a temperatura não foi controlada, atingindo valores entre 45 e 55°C. Gernjak e colaboradores (2006) relataram um aumento de cerca de 5 vezes na velocidade de reação associado com aumento da temperatura de 20 para 50 °C.

Portanto, o processo foto-Fenton (Figuras 14B, 22A, 25A e B) apresentou melhor degradação do fármaco CFC, nas matrizes água deionizada, de rio e efluente de ETE para ambas as fontes de radiação, quando comparado com a fotólise (Figura 17, 18, 19 e 20). Logo, pode ser observado que a eficiência do processo foto-Fenton foi atingida com um consumo

energético menor (32,93, 5,27, 3,36 e 2,76 kJ L⁻¹ em relação a fotólise 126,67, 15,81, 17,48 e 15,49 kJ L⁻¹ apresentado nas Tabelas 7 e 8) em um menor tempo de reação (60 min de reação em comparação com a fotólise com 240 min) com uma mineralização mais efetiva desse antibiótico (92, 90, 78, 86, 57 e 40% remoção de COD para a água deionizada (solar e artificial), a água superficial (solar e artificial) e efluente de ETE (solar e artificial) em comparação com a fotólise que obteve remoção de COD menor que 10% para todas as matrizes utilizando ambas fontes de radiação). Portanto, a alta eficiência da mineralização do CFC ocorre por meio da combinação entre a radiação e reação Fenton, e não só apenas por radiação (fotólise direta) (Figura 22A).

5. CONCLUSÕES

No experimento da dose controlada de H₂O₂ foi observado que a concentração de peróxido de hidrogênio influenciou a degradação de CFC durante a aplicação do processo foto-Fenton, sendo a melhor concentração de H₂O₂, 400 mg L⁻¹. Paralelamente, foi observado que o aumento da concentração de 5 para 10 mg L⁻¹ Fe²⁺ influenciou no aumento da velocidade de remoção de CFC e COD, permanecendo constante quando a concentração de Fe²⁺ aumentou de 10 para 15 mg L⁻¹. Assim, a concentração de 10 mg L⁻¹ de Fe²⁺ foi definida como a melhor concentração experimental. Por outro lado, foi observado que o modo adição de H₂O₂ não influenciou a velocidade de remoção de CFC e COD, optando-se pela adição única, sugerindo que o H₂O₂ não precisa ser adicionado de forma contínua, o que simplifica o procedimento. Desse modo, o modo único de adição de 400 mg L⁻¹ foi escolhido como a melhor condição de trabalho.

Também foi observado que o CFC é fotólise nas diferentes matrizes (água deionizada, de rio e efluente de ETE), obtendo-se maior remoção de CFC em água deionizada e superficial, em comparação com a matriz de esgoto, para ambas as fontes de radiação, com constantes de velocidades (k_{ap}) obedecendo a seguinte ordem: água deionizada ≥ água superficial > efluente de ETE. Embora tenha sido observado que o CFC é fotólise, houve a formação de intermediários com carácter mais tóxico e sem perda das características antibacteriana do CFC, devido à remoção ineficiente desse antibiótico durante a fotólise.

De maneira geral, pode ser observado que o CFC foi eficientemente degradado, pelo processo foto-Fenton, para as amostras de água deionizada, superficial e efluente de ETE, tanto na planta piloto solar como no reator artificial. Entretanto, para as matrizes de água superficial e efluente de ETE houve uma porcentagem menor de remoção de COD, quando

comparado com os mesmos experimentos em água deionizada para radiação solar e artificial. No entanto, a complexidade e composição das matrizes água superficial e efluente de ETE não afetaram a eficiência do processo foto-Fenton, para esses experimentos. Também foi observado a formação de intermediários não tóxicos, mais oxidados e com perda das características antibacterianas durante a degradação do CFC em água deionizada na planta piloto, utilizando radiação solar.

Deste modo, foi observado que o processo foto-Fenton pode ser aplicado em larga escala para degradação de CFC, sendo uma alternativa de tratamento de águas contendo o antibiótico CFC, uma vez que houve boa eficiência de degradação em um curto período de tempo, foram formados subprodutos não tóxicos e sem atividade antimicrobiana, além de utilizar reagentes de baixo custo. Somado a isso, está o fato da luz solar poder ser utilizada como fonte de radiação, o que é extremamente vantajoso, uma vez que os custos energéticos do processo são reduzidos praticamente à zero. Visto que vários efeitos ecotoxicológicos estão associados aos resíduos de fármacos presentes nos ambientes aquáticos e que os processos convencionais não conseguem removê-los eficientemente, é necessária a aplicação de um tratamento inovador, eficiente e viável, como é o caso do processo foto-Fenton.

REFERÊNCIAS

- AJIT, K.; SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. **A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment.** *Chemosphere*, v. 65, n° 5, p. 725-759, 2006.
- AL AUKIDY, M.; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. **Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy.** *Science of the Total Environment*, v. 438, p. 15-25, 2012.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. **Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment.** *Chemosphere*, v. 50, n° 10, p. 1319-1330, 2003.
- ANVISA, **Antimicrobianos – Bases Teóricas e Uso Clínico (Cloranfenicol).** Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/servicosade/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo1/cloranfenicol6.htm. Acessado em: 03/11/2012.
- APHA. **Standard methods for examination of water and wastewater** (ALPHA, AWWA), 20th ed.; WPCF: New York, 2000.
- ARVANITI, O. S.; VENTOURI, E. I.; STASINAKIS, A. S.; THOMAIDIS, N. S. **Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 239, p. 24-31, 2012.
- BALCIOGLU, I. A.; OTKER, M. **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes.** *Chemosphere*, v. 50, n° 1, p. 85-95, 2003.
- BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J. E.; PARK, H. S. **Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea.** *Science of the Total Environment*, v. 409, n° 20, p. 4351-4360, 2011.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências.** *Química Nova*, v. 30, n° 3, p. 651-666, 2007.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Pharmaceutical drugs in the environment.** *Química Nova*, v. 26, n° 4, p. 523-530, 2003.
- BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. **Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups.** *Environmental Science & Technology*, v. 38, n° 14, p. 3933-3940, 2004.

- BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. **Pharmaceuticals in the aquatic environment - a comparison of risk assessment strategies.** *Chemosphere*, v. 56, n° 11, p. 1143-1155, 2004.
- BRIMBLE, M. A. **Polyether antibiotics.** In: Kirk, E. R., Othmer, D. F., Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. eds.; Kirke-Othmer Encyclopedia Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 2003.
- BROZINSKI, J. M.; LAHTI, M.; MEIERJOHANN, A. **The Anti-Inflammatory Drugs Diclofenac, Naproxen and Ibuprofen are found in the Bile of Wild Fish Caught Downstream of a Wastewater Treatment Plant.** *Environmental Science & Technology*, v. 47, n° 1, p. 342-348, 2013.
- BRUICE, P.Y. **Radicals – reactions of alkanes.** In: _____ org. *Organic chemistry*, Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall, 2007, p. 483, chapter 11.
- BUXTON, G. U.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSSI, A. B. **Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•) in aqueous solution.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, n° 2, p. 513-886, 1988.
- CERMOLA, M.; DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; PREVITERA, L.; RUBINO, M.; TEMUSSI, F.; BRIGANTE, M. **Phototransformation of fibrate drugs in aqueous media.** *Environmental Chemistry Letters*, v. 3, n° 1, p. 43-47, 2005.
- CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, I. **Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol.** *Water Research*, v. 42, p. 386-394, 2008.
- CHOI, K.; KIM, Y.; JUNG, J.; KIM, M. H.; KIM, C. S.; KIM, N. H.; PARK, J. **Occurrences and ecological risks of roxithromycin, trimethoprim, and chloramphenicol in the Han River, Korea.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n° 3, p. 711-719, 2008.
- CURRIE, L. A.; HORTWITZ, W. **IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits.** *Analisis*, v. 2, n° 5, p. 24-26, 1994.
- DANTAS, R. F.; DARCISSAC, M.; LESUEUR, C.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; FUERHACKER, M.; ESPLUGAS, S. **Assessment of Cationic Surfactants Mineralization by Ozonation and Photo-Fenton Process.** *Water Environment Research*, v. 81, n° 2, p. 201-205, 2009.
- DAUGHTON, C. G. **Non-regulated water contaminants: emerging research.** *Environmental Impact Assessment Review*, v. 24, n° 7-8, p. 711-732, 2004.

- DE LAAT, J.; LE, G. T.; **Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of Fenton-like oxidation process.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, n° 1-2, p. 137-146, 2006.
- DE LAAT, J.; GALLARD, H. **Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling.** *Environmental Science & Technology*, v. 33, n° 16, p. 2726-2732, 1999.
- 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, p. 125-131, 2013.
- DE WITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; VAN LANGENHOVE, H. **Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n° 2-3, p. 701-708, 2009.
- DMAE, **Esgoto – Sistema de Tratamento da Estação de Tratamento de Esgoto ETE Uberabinha.** Disponível em: <http://www.dmae.mg.gov.br/?pagina=Conteudo&id=767>. Acessado em: 09/09/2013a.
- DMAE, **Água – Sistema de Tratamento da Estação de Tratamento de Água ETA Bom Jardim.** Disponível em: <http://www.dmae.mg.gov.br/?pagina=Conteudo&id=766>. Acessado em: 09/09/2013b.
- DUAN, Y. P.; MENG, X. Z.; WEN, Z. H.; CHEN, L. **Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): environmental release and ecological risk.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n° 1, p. 108-116, 2013.
- DUARTE, E. T. F. M.; XAVIER, T. P.; DE SOUZA, D. R.; DE MIRANDA, J. A.; MACHADO, A. E. H.; JUNG, C.; DE OLIVEIRA, L.; SATTler, C. **Construction and performance studies of a CPC type photochemical reactor.** *Quimica Nova*, v. 28, n° 5, p. 921-926, 2005.
- DURAN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; SAN MARTIN, I.; AGUIRRE, M. **Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant.** *Solar Energy*, v. 84, n° 7, p. 1193-1200, 2010.
- ECDC, **Summary of the latest data on antibiotic consumption in the European Union, November 2012.** Disponível em: <http://ecdc.europa.eu/en/eaad/Documents/ESAC-Net-summary-antibiotic-consumption.pdf>. Acessado em: 25/08/2013.

- EEC - COUNCIL REGULATION N °2377/90 - **Laying down a Community procedure for establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin**, *Off. J. Eur. Commun. L224*, 1990.
- FENOLL, J.; FLORES, P.; HELLIN, P.; MARTINEZ, C. M.; NAVARRO, S.;
Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale.
Chemical Engineering Journal, v. 204, p. 54-64, 2012.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. **Ecotoxicology of human pharmaceuticals.**
Aquatic Toxicology, v. 76, n° 2, p. 122-159, 2006.
- FENTON, H. J. H. **Oxidation of tartaric acid in the presence of iron.** *Journal of Chemical Society*, v. 65, p. 899-910, 1894.
- 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.
- GABET-GIRAUD, V.; MIEGE, C.; CHOUBERT, J. M.; RUEL, S. M.; COQUERY, M.
Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 408, n° 19, p. 4257-4269, 2010.
- GAGNE, F.; BLAISE, C.; ANDRE, C. **Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 64, p. 329-336, 2006.
- GÁLVEZ, J. B. **Utilización de la radiación solar ultravioleta en procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes em agua.** 2001. 135 f. Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora) – Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, 2001.
- GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. **Identification and analysis of organic pollutants in water.** Keith, C. H., ed.; *Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor*, cap. 30, 1976.
- GERAN, R. I.; SCHUMACH, A. M.; ABBOTT, B. J.; GREENBER, N. H.; MACDONAL, M. M. **Protocols for screening chemical agents and natural-products against animal tumors and other biological-systems.** *Cancer Chemotherapy Reports Part 3*, v. 3, n° 2, p. 1-&, 1972.

- GERNJAK, W.; FUERHACKER, M.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. **Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control.** *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 64, n° 1-2, p. 121-130, 2006.
- GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. **Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants.** *Chemosphere*, v. 50, n° 1, p. 71-78, 2003.
- GIRALDO, A. L.; PENUELA, G. A.; TORRES-PALMA, R. A.; PINO, N. J.; PALOMINOS, R. A.; MANSILLA, H. D. **Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension.** *Water Research*, v. 44, n° 18, p. 5158-5167, 2010.
- GOMEZ, M. J.; BUENO, M. J. M.; LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. **Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast.** *Chemosphere*, v. 66, n° 6, p. 993-1002, 2007.
- GONZALEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. **Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n° 3, p. 459-464, 2007.
- GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J. V.; SERRANO, R.; HERNANDEZ, 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.
- HAHN, G.; WITTROCK, E. **Comparison of Chromogenic and Fluorogenic Substances for Differentiation of Coliforms and Escherichia-Coli in Soft Cheese.** *Acta Microbiologica Hungarica*, v. 38, n° 3-4, p. 265-271, 1991.
- HALLING-SORENSEN, B.; NILSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. **Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment. A review.** *Chemosphere*, v. 36, n° 2, p. 357-394, 1998.
- HEBERER, T. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.** *Toxicology Letters*, v. 131, n° 1-2, p. 5-17, 2002.
- HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; BARCELO, D. **Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments.** *Talanta*, v. 69, n° 2, p. 334-342, 2006.

- HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. **Drugs and drug metabolites as environmental contaminants - chlorophenoxyisobutyrate and salicylic-acid in sewage water effluent.** *Life Sciences*, v. 20, n° 2, p. 337-341, 1977.
- HIMEDIA, **Caldo Hicoliforme Rápido: Meio de Cultura Desidratado.** Disponível em: <http://www.biosystems.com.br/arquivos/produtos/924.pdf>. Acessado em: 17/01/2013.
- 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.
- IBGE, **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) – 2008.** Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf. Acessado em: 01/09/2013.
- KHAN, U.; NICELL, J. A. **Assessing the risk of exogenously consumed pharmaceuticals in land-applied human urine.** *Water Science and Technology*, v. 62, n° 6, p. 1335-1345, 2010.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance.** *Environmental Science & Technology*, v. 36, n° 6, p. 1202-1211, 2002.
- KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. **Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide.** *Chemosphere*, v. 37, n° 8, p. 1473-1482, 1998.
- KRUTZLER, T.; FALLMANN, H.; MALETZKY, P.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. **Solar driven degradation of 4-chlorophenol.** *Catalysis Today*, v. 54, n° 2-3, p. 321-327, 1999.
- KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. **Review on Modified TiO₂ Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics.** *Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, n° 46, p. 13211-13241, 2011.
- KUMMERER, K. **Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I.** *Chemosphere*, v. 75, n° 4, p. 417-434, 2009a.
- KUMMERER, K. **Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II.** *Chemosphere*, v. 75, n° 4, p. 435-441, 2009b.

- KUMMERER, K.; HENNINGER, A. **Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent.** *Clinical Microbiology and Infection*, v. 9, n° 12, p. 1203-1214, 2003.
- LAM, M. W.; MABURY, S. A. **Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters.** *Aquatic Sciences*, v. 67, n° 2, p. 177-188, 2005.
- LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. **Charge-Transfer Photochemistry of Hexaaquoiron(III) Ion, Chloropentaaquoiron(III) Ion, and Mu-Dihydroxo Dimer Explored with Tert-Butyl Alcohol Scavenging.** *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, v. 53, n° 16, p. 2430-2435, 1975.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical Processes for Water-Treatment.** *Chemical Reviews*, v. 93, n° 2, p. 671-698, 1993.
- LEWAN, L.; ANDERSSON, M.; MORALESGOMEZ, P. **The use of artemia-salina in toxicity testing.** *Atla-Alternatives to Laboratory Animals*, v. 20, n° 2, p. 297-301, 1992.
- LI, Y.; NIU, J. F.; WANG, W. L. **Photolysis of Enrofloxacin in aqueous systems under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity of photolysis products.** *Chemosphere*, v. 85, n° 5, p. 892-897, 2011.
- LIAO, C. H.; KANG, S. F.; WU, F. A. **Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process.** *Chemosphere*, v. 44, n° 5, p. 1193-1200, 2001.
- LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. **Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters.** *Water Research*, v. 39, n° 11, p. 2219-2228, 2005.
- LITCHFIELD, J. T.; WILCOXON, F. **A simplified method of evaluating dose-effect experiments.** *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, v. 96, n° 2, p. 99-&, 1949.
- LIU, H.; ZHANG, G. P.; 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. 1199-1205, 2009.
- MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MULLER, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, A. **Characterization and evaluation of the efficiency of TiO₂/zinc phthalocyanine**

- nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation.** *International Journal of Photoenergy*, 2008.
- MACHADO, A. E. H.; DE MIRANDA, J. A.; DE FREITAS, R. F.; DUARTE, E. T. F. M.; FERREIRA, L. F.; ALBUQUERQUE, Y. D. T.; RUGGIERO, R.; SATTLER, C.; DE OLIVEIRA, L. **Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 155, n° 1-3, p. 231-241, 2003.
- 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*. Rijeka, Croatia, 2012. p. 271-292.
- MAGARIO, I.; EINSCHLAG, F. S. G.; RUEDA, E. H.; ZYGADLO, J.; FERREIRA, M. L. **Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems.** *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 352, p. 1-20, 2012.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCON, D. C.; MALDONADO, M. I.; FERNANDEZ-ILBANEZ, P.; GERNJAK, W. **Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors.** *Catalysis Today*, v. 122, n° 1-2, p. 137-149, 2007.
- MANAFI, M.; KNEIFEL, W. **A Combined Chromogenic-Fluorogenic Medium for the Simultaneous Detection of Total Coliforms and Escherichia-Coli in Water.** *Zentralblatt Fur Hygiene Und Umweltmedizin*, v. 189, n° 3, p. 225-234, 1989.
- MANTZAVINOS, D.; LIVINGSTON, A. G.; HELLENBRAND, R.; METCALFE, I. S. **Wet air oxidation of polyethylene glycols; mechanisms, intermediates and implications for integrated chemical-biological wastewater treatment.** *Chemical Engineering Science*, v. 51, n° 18, p. 4219-4235, 1996.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Química Nova*, v. 32, n° 1, p. 188-197, 2009.
- MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. **Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents.** *Planta Medica*, v. 45, n° 1, p. 31-34, 1982.
- 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.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Manual de Procedimentos para Testes Laboratoriais.** Disponível em: http://bvsmis.saude.gov.br/bvs/publicacoes/manual_procedimentos_testes_laboratoriais.pdf. Acessado em: 05/02/2013.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, **Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acessado em: 03/09/2013.
- MISPAGEL, H.; GRAY, J. T. **Antibiotic resistance from wastewater oxidation ponds.** *Water Environment Research*, v. 77, n° 7, p. 2996-3002, 2005.
- MOORE, D. E.; ZHOU, W. **Photodegradation of Sulfamethoxazole - a Chemical-System Capable of Monitoring Seasonal-Changes in UVB Intensity.** *Photochemistry and Photobiology*, v. 59, n° 5, p. 497-502, 1994.
- NCCLS. **Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard - Sixth Edition.** NCCLS document M7-A6 [ISBN 1-56238-486-4]. NCCLS, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 USA, 2003.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 30, n° 2, p. 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, v. 66, n° 1, p. 86-91, 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODÉ, D.F. **Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process.** *Chemosphere*, v. 48, n° 4, p. 385-391, 2002.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARAES, J. R. **Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system.** *Water Research*, v. 34, n° 3, p. 895-901, 2000.
- OHNO, M.; OTSUKA, M.; OKAMOTO, Y.; YAGISAWA, M.; KONDO, S.; OPPINGER, H.; HOFFMANN, H.; SUKATSCH, D.; HEPNER, L.; MALE, C. **Antibiotics.** In: Ullmann, F. ed.; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

- OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER, P. S.; VELANI, V.; FRANCA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. **Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R.** *Dyes and Pigments*, v. 92, n° 1, p. 563-572, 2012.
- OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MULLER, T.; BRAUN, A. M. **Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction.** *Chemical Engineering and Processing*, v. 36, n° 5, p. 397-405, 1997.
- PAUL, T.; DODD, M. C.; STRATHMANN, T. J. **Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: Transformation products and residual antibacterial activity.** *Water Research*, v. 44, n° 10, p. 3121-3132, 2010.
- PENG, X.; TAN, J.; TANG, C.; YU, Y.; WANGT, Z. **Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n° 1, p. 73-79, 2008.
- PENG, X. Z.; WANG, Z. D.; KUANG, W. X.; TAN, J. H.; LI, K. **A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China.** *Science of the Total Environment*, v. 371, n° 1-3, p. 314-322, 2006.
- PENICILINA, Fleming, o Acaso e a Observação - 2009. Disponível em:
<http://usuarios.cultura.com.br/jmrezende/penicilina.htm>. Acessado em: 07/09/2013.
- PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.** *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 47, n° 4, p. 219-256, 2004.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. **Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n° 1, p. 1-84, 2006.
- PIGNATELLO, J. J. **Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen-Peroxide.** *Environmental Science & Technology*, v. 26, n° 5, p. 944-951, 1992.
- REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. **Performance and Environmental Impact of Antibiotics in Animal Production in Brazil.** *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 34, n° 3, p. 601-616, 2010.

- REUNGOAT, J.; ESCHER, B. I.; MACOVA, M.; ARGAUD, F. X.; GERNJAK, W.; KELLER, J. **Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents.** *Water Research*, v. 46, n° 3, p. 863-872, 2012.
- REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. P. T.; LANZA, M. R. V. **Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo.** *Química Nova*, v. 33, n° 5, p. 1088-1092, 2010.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** *Química Nova*, v. 27, n° 5, p. 771-780, 2004.
- RICHTER, E. M.; JESUS, D. P.; MUNOZ, R. A. A.; LAGO, C. L.; ANGNES, L. **Determination of anions, cations, and sugars in coconut water by capillary electrophoresis.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n° 6A, p. 1134-1139, 2005.
- RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. **The rate constant of reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions.** *Journal of Chemical Physics*, v. 22, n° 4, p. 575-577, 1954.
- ROCHA, E. M. R.; VILAR, V. J. P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. **R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs.** *Solar Energy*, v. 85, n° 1, p. 46-56, 2011.
- ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGON-MELON, J. A.; PETRE, A.; GARCIA-CALVO, E.; GOMEZ, M. J.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. **Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation.** *Water Research*, v. 44, n° 2, p. 578-588, 2010.
- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technology*, v. 1, n° 1, p. 8-26, 1996.
- SANTOS, M. S. F.; ALVES, A.; MADEIRA, L. M. **Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent.** *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 279-290, 2011.
- SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. **Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes.** *Chemosphere*, v. 63, n° 2, p. 269-276, 2006.
- SIN, J. C.; LAM, S. M.; MOHAMED, A. R.; LEE, K. T. **Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂ Photocatalysis: A Review.** *International Journal of Photoenergy*, 2012.

- SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AQUERA, A.; MALATO, S.
Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Research*, v. 43, n° 3, p. 661-668, 2009.
- STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R. D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.
Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, n° 1-2, p. 135-141, 1999.
- STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, F.; PROFUMO, A.; PRETALI, L.;
 IRASTORZA, E. A.; FASANI, E.; ALBINI, A. **Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight.** *Applied Catalysis B-Environmental*, v. 119, p. 32-39, 2012.
- SUM, P. E. **Tetracyclines.** In: Kirk, E. R., Othmer, D. F., Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. eds.; Kirke-Othmer Encyclopedia Chemical Technology, John Wiley & Sons, New York, 2004.
- TONG, C. L.; ZHUO, X. J.; GUO, Y. **Occurrence and Risk Assessment of Four Typical Fluoroquinolone Antibiotics in Raw and Treated Sewage and in Receiving Waters in Hangzhou, China.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n° 13, p. 7303-7309, 2011.
- TROVÓ, A. G.; SILVA, T. F. S.; GOMES, O.; MACHADO, A. E. H.; NETO, W. B.;
 MULLER, P. S.; DANIEL, D. **Degradation of caffeine by photo-Fenton process: Optimization of treatment conditions using experimental design.** *Chemosphere*, v. 90, n° 2, p. 170-175, 2013.
- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.;
 MALATO, S. **Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species.** *Water Research*, v. 46, n° 16, p. 5374-5380, 2012.
- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.;
 MALATO, S. **Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process - Chemical and toxicological assessment.** *Water Research*, v. 45, n° 3, p. 1394-1402, 2011.
- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.;
 SIRTORI, C.; MALATO, S. **Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment.** *Chemosphere*, v. 77, p. 1292- 1298, 2009a.

- TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. **Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation.** *Water Research*, v. 43, n° 16, p. 3922-3931, 2009b.
- TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. **Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluent.** *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, v. 198, n° 2-3, p. 215-220, 2008.
- UMAR, M.; RODDICK, F.; FAN, L. H.; AZIZ, H. A. **Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater - A review.** *Chemosphere*, v. 90, n° 8, p. 2197-2207, 2013.
- 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, n° 10, p. 2689-2702, 2000.
- XU, Y.; LUO, F.; PAL, A.; GIN, K. Y. H.; REINHARD, M. **Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore.** *Chemosphere*, v. 83, n° 7, p. 963-969, 2011.
- WALLING, C.; GOOSEN, A. **Mechanism of ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen-peroxide – effect of organic substrates.** *Journal of American Chemical Society*, v. 95, n° 9, p. 2987-2991, 1973.
- WARDMAN, P. **Reduction potentials of one-electron couples involving free-radicals in aqueous-solution.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 18, n° 4, p. 1637-1755, 1989.
- WEIDNER-WELLS, M. A.; MACIELAG, M. J. **Antibacterial agents sulfonamides.** In: Kirk, E. R., Othmer, D. F., Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. eds.; *Kirke-Othmer Encyclopedia Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, 2003.
- WOODWARD, K.N. **Pesticide, Veterinary and Other Residues in Food.** In: Watson, D.H., ed.; *Woodward Publisher Limited*, Cambridge, p. 176, 2004, chapter 8.
- YUAN, F.; HU, C.; HU, X.; WEI, D.; CHEN, Y.; QU, J. **Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n° 2-3, p. 1256-1263, 2011.
- ZAPATA, A.; VELEGRAKI, T.; SANCHEZ-PEREZ, J. A.; MANTZAVINOS, D.; MALDONADO, M. I., MALATO, S. **Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity**

- and biodegradability.** *Applied Catalysis B - Environmental*, v. 88, n° 3-4, p. 448-454, 2009.
- ZEEGERS, F.; GIBELLA, M.; TILQUIN, B. **Analysis of some products from the irradiation of solid chloramphenicol.** *Radiation Physics and Chemistry*, v. 50, n° 2, p. 149-153, 1997.
- ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. **Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (Ph 3-8) of Iron(II) with Hydrogen-Peroxide - the Photo-Fenton Reaction.** *Environmental Science & Technology*, v. 26, n° 2, p. 313-319, 1992.
- ZEPP, R. G.; HOIGNE, J.; BADER, H. **Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic-Chemicals in Water.** *Environmental Science & Technology*, v. 21, n° 5, p. 443-450, 1987.
- ZEPP, R. G.; SCHLOTZHAUER, P. F.; SINK, R. M. **Photosensitized Transformations Involving Electronic-Energy Transfer in Natural-Waters - Role of Humic Substances.** *Environmental Science & Technology*, v. 19, n° 1, p. 74-81, 1985.
- ZHAN, M. J.; YANG, X.; XIAN, Q. M.; KONG, L. G. **Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances.** *Chemosphere*, v. 63, n° 3, p. 378-386, 2006.
- ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. **Oxidative treatment of pharmaceuticals in water.** *Water Research*, v. 34, n° 6, p. 1881-1885, 2000.