

DEGRADAÇÃO DE FLUORENO, SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA POR
FOTOCATÁLISE, FOTO-FENTON E FOTO-FENTON MEDIADO POR
COMPLEXOS DE FERROXALATO UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR
NATURAL E ARTIFICIAL

Isabelli do Nascimento Dias

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho

Dezotti

Vitor Jorge Pais Vilar

Rio de Janeiro

Março de 2015

DEGRADAÇÃO DE FLUORENO, SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA POR
FOTOCATÁLISE, FOTO-FENTON E FOTO-FENTON MEDIADO POR
COMPLEXOS DE FERROXALATO UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR
NATURAL E ARTIFICIAL

Isabelli do Nascimento Dias

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof^ª. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Prof^ª. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr.Ing.

Prof. Renato Falcão Dantas, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Dias, Isabelli do Nascimento

Degradação de Fluoreno, Sulfametoxazol e Trimetoprima por Fotocatálise, Foto-Fenton e Foto-Fenton mediado por Complexos de Ferrioxalato Utilizando Radiação Solar Natural e Artificial / Isabelli do Nascimento Dias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XVII, 139 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vitor Jorge Pais Vilar

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 113-138.

1. Micropoluentes. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Foto-Fenton. 4. Fotodegradação. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

“Quem caminha sozinho pode até chegar mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza chegará mais longe” (Érico Veríssimo). Por isso, a muitas pessoas eu devo meus sinceros agradecimentos e reconhecimento. Agradecimento pelo incentivo e apoio que me foi oferecido durante essa caminhada. O desafio foi grande, mas as motivações foram enormes. Temo esquecer alguém e não dar conta desse muitíssimo obrigada como é merecido.

Primeiramente agradeço a Deus por chegar até aqui, por ter me guiado ao longo do doutorado, acendendo luzes, abrindo portas e colocando as pessoas certas no meu caminho. Obrigada Senhor!

Um agradecimento muito especial reservo aos grandes doutores da minha vida, meu pai, Batista e Angélica. Obrigada pelo carinho, pela família que me deram, pela amizade e apoio incondicional. Muito obrigada por acreditarem em mim e estarem comigo todo o tempo, mesmo na distância.

Não poderia deixar de agradecer a pessoa mais especial que entrou na minha vida durante o período do doutorado, meu namorado, meu amigo, meu companheiro, João Paulo, cuja sabedoria, amor e companheirismo sempre me trouxeram inspiração. Agradeço por compartilhar comigo essa conquista. Obrigada pelo apoio, pelo incentivo, por estar sempre presente e pela valorização sempre tão entusiasta do meu trabalho. Obrigada por me ensinar a olhar para a frente e planejar o futuro. Você faz a minha vida mais feliz e completa.

Agradeço também ao meu irmão, Romeu, que mesmo distante, sempre esteve presente na minha vida.

À minha família, muito obrigada pela presença ativa mesmo quando eu estava distante. Vocês foram muito importantes! Em especial a minha pequena Isadora, que sempre me ligava e me fazia feliz quando a saudade apertava.

À minha orientadora, Márcia Dezotti, agradeço profundamente a oportunidade concedida de estudar fora do país, a confiança, a amizade e a paciência durante todo

esse período. Minha admiração e meus sinceros agradecimentos por contribuir para o meu crescimento profissional.

Ao meu orientador, Vitor Vilar, que me recebeu em Portugal e contribuiu imensamente no desenvolvimento dessa tese. Obrigada por suas colaborações e por tudo que me ensinou, pela paciência, quando tudo dava errado, pela disponibilidade e pelo incentivo a todo tempo.

Ao professor Rui Boaventura e à professora Cidália Botelho, da Universidade do Porto, por contribuir com o meu doutorado, liberando o acesso aos laboratórios.

Aos meus amigos do laboratório de controle de poluição das águas (LabPol/COPPE), André Nogueira, Antônio Couto, Barbara Andrade, Bianca Souza, Bruno Santos, Doralice Tavares, Felipe Moraes, Jéssica Milagre, Paula Siqueira, Samanta Pereira, Sandra Cao, Yasmin Laranjeiras, obrigada pelos momentos que passamos juntos, pelos ensinamentos e amizade.

Aos meus amigos do laboratório associado LSRE/LCM, da Universidade do Porto, André Fonseca, André Monteiro, Ariana Pintor, Bianca Souza, Bruno Santos, Carmen Deus, Catarina Ferreira, Cristiana Gonçalves, Daniel Queiroz, Diego Manenti, Franciele Girard, Felipe Lopes, Francisca Moreira, Gabriela Ungureano, Joana Pereira, João Pereira, Lívia Xerez, Maria Augusta, Petrick Soares, Raquel Cristóvão, Ricardo Segundo, Sandra Miranda, Tânia Silva, Tatiana Pozdniakova, obrigada pelos momentos que compartilhamos e por tudo que aprendi com vocês. Vocês podem ter certeza, eu trouxe a bagagem cheia de boas lembranças.

Agradeço em especial ao Bruno Santos, que, tanto no Brasil como em Portugal, me ajudou no desenvolvimento desse trabalho, na redação de artigos, na utilização de equipamentos e até mesmo na realização dos experimentos. Obrigada pela paciência e ajuda. Agradeço também ao João Pereira e ao Diego Manenti que tanto me ensinaram e sempre estavam dispostos a me ajudar quando o Suntest não funcionava direito, quando minhas curvas sumiam do HPLC, quando eu não conseguia carregar meus reagentes sozinha. Obrigada meninos!

A Sandra Miranda e seu esposo, João Silva, grandes amigos que fiz no Porto, obrigada pelo carinho, pela preocupação e cuidado que tinham por mim, por tantos momentos alegres que passamos juntos e pela amizade.

A Lívia Xerez, minha amiga e companheira de república em Portugal, com que compartilhei muitos momentos. Obrigada pela amizade, pelos conselhos, pelos passeios, pela companhia, pelos finais de semana que trabalhamos juntas na FEUP, enfim, obrigada por tudo.

Agradeço aos funcionários da secretaria do PEQ, Luciana Lancellote, Vera L. S. da Cruz, Luan, Natália, por estarem sempre dispostos a ajudar

Aos membros da minha banca, Renato Dantas, Geraldo Lippel, Juacyara Campos e Tito Moitinho, obrigada pela disponibilidade e por todas as contribuições apresentadas.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERJ no Brasil e FCT, COMPETE, QREN e ON2 em Portugal, agradeço pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento desta tese, muito obrigada!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DEGRADAÇÃO DE FLUORENO, SULFAMETOXAZOL E TRIMETOPRIMA POR
FOTOCATÁLISE, FOTO-FENTON E FOTO-FENTON MEDIADO POR
COMPLEXOS DE FERROXALATO UTILIZANDO RADIAÇÃO SOLAR
NATURAL E ARTIFICIAL

Isabelli do Nascimento Dias

Março/2015

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vitor Jorge Pais Vilar

Programa: Engenharia Química

A presença de micropoluentes em diferentes tipos de água constitui, atualmente, uma grande preocupação ambiental, uma vez que apresentam efeitos nocivos aos seres vivos e a sua remoção é difícil de ser alcançada por sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes. Os processos oxidativos avançados (POA), caracterizados pela geração de espécies reativas de oxigênio, tais como o radical hidroxila, são considerados métodos eficazes para a degradação desse tipo de contaminante. O objetivo desse trabalho foi avaliar alguns POA (fotocatálise, foto-Fenton e foto-Fenton utilizando complexos de ferrioxalato), mediados por radiação solar, natural e artificial, para a degradação de dois tipos de micropoluentes – fármacos (sulfametoxazol e trimetoprima) e hidrocarboneto policíclico aromático (fluoreno) – em água residuária sintética e real. A degradação desses micropoluentes foi alcançada por meio dos POA, sendo que o processo mais eficaz de remoção desses compostos foi o foto-Fenton. Das variáveis analisadas, o pH foi a mais expressiva, sendo necessário conduzir os testes em meio ácido para atingir maiores eficiências de degradação. No entanto, o uso de complexos de ferro com o íon oxálico permitiu o uso de pH mais elevados para a aplicação do processo foto-Fenton, chegando próximo a neutralidade.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEGRADATION OF FLUORENE, SULFAMETHOXAZOLE AND
TRIMETHOPRIM BY PHOTOCATALYSIS, PHOTO-FENTON AND PHOTO-
FENTON MEDIATED BY FERRIOXALATE COMPLEXES USING NATURAL
AND ARTIFICIAL SOLAR RADIATION

Isabelli do Nascimento Dias

March/2015

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vitor Jorge Pais Vilar

Department: Chemical Engineering

Nowadays, the presence of micropollutants in different types of waters constitutes a major environmental concern as they present harmful effects to living beings and their removal is not achieved by conventional water and wastewater treatment systems. Advanced oxidation processes (AOP), which are characterized by the generation of reactive oxygen species (e.g., hydroxyl radical), are considered as effective methods for the degradation of this type of contaminants. The aim of this study was to evaluate some AOP (photocatalysis, photo-Fenton and photo-Fenton with ferrioxalate complexes) mediated by solar radiation for the degradation of two kinds of micropollutants - drugs (sulfamethoxazole and trimethoprim) and polycyclic aromatic hydrocarbons (fluorene). The degradation of these micropollutants was achieved through different AOP and the photo-Fenton process was shown to be the most effective one. pH was found to be the most important process variable. Low pH conditions were required to achieve the highest degradation rates. However, the use of ferrioxalate complexes allowed the application of the photo-Fenton reaction at pH values close to neutrality.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivo Geral	4
2.2	Objetivos Específicos	4
2.2.1	Hidrocarboneto Policíclico Aromático	4
2.2.2	Fármacos	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1	Micropoluentes	6
3.1.1	Hidrocarboneto Policíclico Aromático - HPA	10
3.1.2	Fármacos	14
3.2	Processos Oxidativos Avançados	19
3.2.1	Considerações Iniciais	19
3.2.2	Histórico	20
3.2.3	Princípio dos Processos Oxidativos Avançados	21
3.2.4	Radiação UV	25
3.2.5	Fotólise do Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂ /UV)	27
3.2.6	Fenton e Foto-Fenton	29
3.2.7	Fotocatálise Heterogênea	38
3.2.8	Contribuição das Espécies Reativas de Oxigênio nos Processos Oxidativos Avançados	45
3.2.9	Processos Oxidativos Avançados Solar	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1	Efluente	53
4.1.1	Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA)	53
4.1.2	Fármacos	54
4.1.3	Efluente Doméstico	54

4.2	Unidade Experimental	54
4.2.1	Laboratório Associado LSRE/LCM	55
4.2.2	Coletor Parabólico Composto (CPC) Solar – Planta piloto.....	55
4.2.3	CPC com Simulador de Luz Solar (SUNTEST) – Escala Laboratorial ...	58
4.3	Procedimento Experimental	59
4.3.1	CPC Solar – Planta piloto.....	59
4.3.2	CPC com Simulador de Luz Solar – Suntest.....	61
4.4	Metodologia Analítica	63
4.4.1	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Total (COT)	63
4.4.2	Concentração de Ferro Dissolvido	64
4.4.3	Concentração de Peróxido de Hidrogênio	64
4.4.4	Determinação Analítica dos Poluentes	65
4.4.5	Espectro de Absorção	66
4.4.6	Extração do HPA	66
4.4.7	pH e Temperatura	67
4.5	Reagentes	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1	Hidrocarboneto Policíclico Aromático - Fluoreno	69
5.1.1	Fotólise Direta	69
5.1.2	Foto-Fenton	73
5.2	Fármacos	82
5.2.1	Avaliação dos Processos Oxidativos Avançados na Degradação dos Antibióticos	82
5.2.2	Reação de Foto-Fenton: Variáveis do Processo e sua Influência.....	87
5.3	Considerações Finais	108
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
6.1	Conclusões	109

6.1.1	HPA	109
6.1.2	Fármacos.....	110
6.2	Sugestões	112
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
	APÊNDICE A – Curva de calibração do fluoreno e dos antibióticos (SMX e TMP).	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Estrutura química do Fluoreno.....	11
Figura 3.2 Estrutura química dos antibióticos Sulfametoxazol (a) e Trimetoprima (b).16	
Figura 3.3 Espectro eletromagnético da radiação (Adaptado de ICNIRP, 2007)	25
Figura 3.4 Especificação dos complexos de ferro(III) em função do pH da solução aquosa ($[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1\text{mM}$; $T = 25^\circ\text{C}$) (MACHULECK, 2007).	35
Figura 3.5 Fotoativação do catalisador (Adaptado de SURI <i>et al.</i> , 1993).....	40
Figura 3.6 Média anual de irradiação solar global (PEREIRA <i>et al.</i> , 2006).....	47
Figura 3.7 Reator PTC instalado na plataforma solar de Almeria (MALATO <i>et al.</i> , 2007).....	48
Figura 3.8 Coletor não concentrador tipo filme laminar localizado na plataforma de Almeria (GUILLARD <i>et al.</i> , 2003).....	50
Figura 3.9 Reatores CPC: (a) – planta piloto de CPC localizada na plataforma de Almeria (MIRALLES-CUEVAS <i>et al.</i> , 2012), (b) – planta piloto de CPC utilizado em uma estação de tratamento de chorume (SILVA <i>et al.</i> , 2013).	50
Figura 3.10 Esquema da radiação solar refletida em um reator do tipo CPC (Adaptado de McLOUGHLI <i>et al.</i> , 2004).....	51
Figura 4.1 Diagrama esquemático do sistema CPC. — Caminho principal; --- Caminho alternativo (Adaptado de PEREIRA <i>et al.</i> , 2011).....	56
Figura 4.2 Planta piloto CPC.....	57
Figura 4.3 Diagrama esquemático do sistema de bancada com simulador de luz solar (Adaptado de SOARES <i>et al.</i> , 2014).....	59
Figura 4.4 Fotoreator com simulador de luz solar (Suntest).	59
Figura 4.5 Aparato experimental da extração em fase sólida.....	66
Figura 5.1 Espectro de absorbância do fluoreno em solução aquosa (SHEMER & LINDEN, 2007).....	70
Figura 5.2 Fotólise do fluoreno. (■ - concentração adimensional do HPA e □ - COD/COD ₀).	70
Figura 5.3 Esquema dos possíveis caminhos de fotodegradação de HPA em um sistema H ₂ O/O ₂	72
Figura 5.4 Degradação de HPA pela reação de foto-Fenton clássica utilizando metanol como co-solvente (■ - concentração adimensional de HPA e □ - consumo de peróxido de Hidrogênio (mM)).	73

- Figura 5.5** Avaliação da concentração de Fe^{2+} na degradação de fluoreno usando processo foto-Fenton solar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): (\blacktriangle) – 5,0 $\text{mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$, (\bullet) – 10,0 $\text{mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$, (\blacksquare) – 20,0 $\text{mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$. Condição de Processo: $\text{pH} = 2,8$ 75
- Figura 5.6** Efeito do pH na degradação de fluoreno usando processo foto-Fenton solar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): (\blacksquare) – pH 2,8; (\bullet) – pH 3,5; (\blacktriangle) – pH 4,0. Condições de processo: $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$, e (\star) – pH 4,0 com $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ 77
- Figura 5.7** Efeitos do pH na degradação de fluoreno usando processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato (1:3 – razão molar de ferro:oxalato) ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UV}$): (\blacksquare) – pH 4,0; (\bullet) – pH 5,0; (\blacktriangle) – pH 6,0. Condição de processo $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ 80
- Figura 5.8** Diagrama de especiação dos complexos ferri-oxálicos em função do pH para uma solução contendo 2 mg L^{-1} de Fe^{3+} 81
- Figura 5.9** Perfis de degradação das soluções de antibióticos SMX (a) e TMP (b): comparação entre os diferentes POA avaliados: (\bullet, \circ) - UV; (\star, \star) - TiO_2/UV a pH_0 6; ($\blacktriangle, \triangle$) - $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a pH_0 4,5; (\blacksquare, \square) - $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a pH_0 7; ($\blacktriangledown, \triangledown$) – $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a pH_0 2,8. Símbolos sólidos: concentração adimensional do antibiótico (linha cheia) e COD/COD₀ (linha pontilhada). Símbolos vazados: Consumo de H_2O_2 . 83
- Figura 5.10** Diagrama de especiação e estrutura química dos antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP) (Adaptado de LIN *et al.*, 1997; QIANG & ADAMS, 2004). 85
- Figura 5.11** Efeito da concentração de ferro na degradação da soluções ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): (\blacksquare) – 2,5 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$; (\bullet) – 5,0 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$; (\blacktriangle) – 10,0 $\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$. Condições de processo: $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$, adição total de $\text{H}_2\text{O}_2 = 88 \text{ mg L}^{-1}$ (SMX) e 103 mg L^{-1} (TMP). 88
- Figura 5.12** Complexo Fe(III)-TMP (Adaptado de DEMIREZEN *et al.*, 2012). 90
- Figura 5.13** Complexo Fe(III)-SMX (Adaptado de KANAGARAJ *et al.*, 1992). 90
- Figura 5.14** Diagramas de especiação de Fe(III) (a_1, b_1, c_1) e TMP (a_2, b_2, c_2) como função do pH da solução calculados a partir do sistema contendo $6,89 \times 10^{-5} \text{ M HTMP}^+$ ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$), (a) $4,48 \times 10^{-5} \text{ M Fe(III)}$ ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$) e $4,48 \times 10^{-5} \text{ M SO}_4^{2-}$, (b) $8,95 \times 10^{-5} \text{ M Fe(III)}$ ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) e $8,95 \times 10^{-5} \text{ M SO}_4^{2-}$, (c) $1,79 \times 10^{-4} \text{ M Fe(III)}$ ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) and $1,79 \times 10^{-4} \text{ M SO}_4^{2-}$. Os dados foram calculados pelo sistema de modelagem de equilíbrio Químico MINEQL+ (Versão 4.6 para Windows), utilizando suas constantes de equilíbrio, com exceção das constantes de dissociação do TMP (QIANG & ADAMS,

2004) e constante de equilíbrio de Fe(III)-TMP (TELLA & OBALEYE, 2010a). A formação de Fe(OH)₃ na fase sólida foi excluída dos cálculos. 91

Figura 5.15 Diagrama de especiação de Fe(III) (a₁, b₁, c₁) e SMX (a₂, b₂, c₂) como função do pH da solução calculados a partir do sistema contendo $7,90 \times 10^{-5}$ M HSMX (20,0 mg L⁻¹), (a) $4,48 \times 10^{-5}$ M Fe(III) (2,5 mg L⁻¹) e $4,48 \times 10^{-5}$ M SO₄²⁻, (b) $8,95 \times 10^{-5}$ M Fe(III) (5,0 mg L⁻¹) e $8,95 \times 10^{-5}$ M SO₄²⁻, (c) $1,79 \times 10^{-4}$ M Fe(III) (10,0 mg L⁻¹) e $1,79 \times 10^{-4}$ M SO₄²⁻. Os dados foram calculados pelo sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL+ (Versão 4.6 para Windows), utilizando suas constantes de equilíbrio, com exceção das constantes de dissociação do SMX (QIANG & ADAMS, 2004) e constante de equilíbrio de Fe(III)-SMX (Considerou-se a constante de equilíbrio de Fe (III)-sulfadiazina em vez de Fe (III)-SMX uma vez que não foram encontrados dados para SMX e sulfadiazina tem uma estrutura muito semelhante) (TELLA & OBALEYE, 2010a). A formação de Fe(OH)₃ na fase sólida foi excluída dos cálculos. 92

Figura 5.16 Efeito do pH na degradação das soluções (C₀ = 20 mg L⁻¹) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar (Fe²⁺/H₂O₂/UV): (■) – pH 2,8; (●) – pH 3,5; (▲) – pH 4,0; – (★) pH 4,5 (somente SMX). Condições de processo: T = 25°C, [Fe²⁺] = 5 mg L⁻¹, Total de peróxido de hidrogênio adicionado = 88 mg L⁻¹ (SMX) e 103 mg L⁻¹ (TMP) 95

Figura 5.17 Efeito do pH na degradação as soluções (C₀ = 20 mg L⁻¹) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar mediado por complexo ferrioxalato (razão molar de ferro: oxalato de 1:3) (Fe³⁺/H₂O₂/ácido oxálico/UV): (a) SMX: (◆) – pH 2,8 (foto-Fenton clássico com 5,0 mg Fe²⁺ L⁻¹); (■) – pH 4,0; (●) – pH 4,5; (▲) – pH 5,0; (▼) – pH 5,5; (★) – pH 5,5*; (b) TMP: (◆) – pH 2,8 (foto-Fenton clássico com 5,0 mg Fe²⁺ L⁻¹); (■) – pH 4,0; (●) – pH 4,5; (▲) – pH 5,0; (★) – pH 5,5; (▼) – pH 6,5; (◆) – pH 6,5*. * Experimento realizado com adição de ácido oxálico em diferentes tempos de reação. Condições de processos: T = 25°C, [Fe³⁺] ~ 5 mg L⁻¹. 98

Figura 5.18 Diagrama de especiação do Fe(III) em função do pH da solução calculado em um sistema contendo (a, b) $6,89 \times 10^{-5}$ M HTMP⁺ (20,0 mg L⁻¹) e (c, d) $7,90 \times 10^{-5}$ M HSMX (20,0 mg L⁻¹), $8,95 \times 10^{-5}$ M Fe(III) (5,0 mg L⁻¹), $2,69 \times 10^{-4}$ M íon oxalato. Dados calculados utilizando o sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL+ (Versão 4.6 para Windows), usando suas constantes de equilíbrio, com exceção das constantes de dissociação do TMP (QIANG & ADAMS, 2004), constante de equilíbrio do Fe(III)-TMP (TELLA & OBALEYE, 2010a), constante de equilíbrio do Fe(III)-

SMX ((TELLA & OBALEYE, 2010a) (Considerou-se a constante de equilíbrio de Fe (III)-sulfadiazina em vez de Fe (III)-SMX uma vez que não foram encontrados dados para SMX e sulfadiazina tem uma estrutura muito semelhante), constante de dissociação do ácido oxálico (SMITH & MARTELL, 2004) e constante de equilíbrio do Fe(III)-oxalato (VINCZE & PAPP, 1987). A formação de Fe(OH)₃ na fase sólida foi excluído (a, c) e incluído (b, d) nos cálculos..... 100

Figura 5.19 Processo foto-Fenton assistido por ferrioxalato em soluções ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) de SMX (a) e TMP (b) utilizando simulador de UV-solar – Suntest, em água destilada, pH 4-5 (●) e efluente doméstico, pH 5-6 (▲)..... 103

Figura 5.20 Papel das espécies intermediárias na degradação dos antibióticos SMX (a) e TMP (b) utilizando processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato, empregando (●) – azida de sódio, (▲) – D-manitol e (■) – livre de inibidor. Condições de processo: [antibiótico] = 20 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$, pH entre 4-4,5..... 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades físico-químicas do fluoreno (IPCS, 1998).	11
Tabela 3.2 Parâmetros físico-químicos dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima (HANSCH <i>et al.</i> , 1995).	16
Tabela 3.3 Sistemas típicos de POA (Adaptado de HUANG <i>et al.</i> , 1993).	21
Tabela 3.4 Requisitos de qualidade da água para desinfecção com radiação UV (Adaptado de EDSTROM INDUSTRIES, 2003).	26
Tabela 5.1 Constantes cinéticas para a degradação de fluoreno por processo foto-Fenton solar.	78
Tabela 5.2 Constantes cinéticas para a degradação de fluoreno por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato.	80
Tabela 5.3 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por POA solar natural.	86
Tabela 5.4 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por processo foto-Fenton solar (SUNTEST).	93
Tabela 5.5 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por processo foto-Fenton solar (SUNTEST) em diferentes pH.	96
Tabela 5.6 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato (SUNTEST).	97
Tabela 5.7 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) em água destilada e água residuária por processo foto-Fenton solar.	103
Tabela 5.8 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) em água destilada com e sem sequestradores de radicais por processo foto-Fenton solar.	107

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico ocorrido a partir da 2ª Guerra Mundial colocou no mercado uma ampla variedade de compostos químicos utilizados para os mais variados fins, como na formulação de produtos farmacêuticos, pesticidas, corantes, conservantes, detergentes, entre outros, contribuindo para a qualidade de vida do ser humano. Entretanto, com esse avanço também surgiram impactos ambientais negativos associados à poluição e contaminação gerados pela presença desses compostos, ou mesmo dos seus metabólitos, no meio ambiente.

Deve-se considerar que esses compostos podem atingir o meio ambiente após o seu uso, ou até mesmo nas etapas associadas a sua produção, seja na forma de resíduos sólidos, efluentes líquidos ou emissões gasosas. Cabe ressaltar que a presença desses compostos no meio ambiente pode ocasionar grandes riscos à fauna, flora e ao próprio homem.

As evidências obtidas em estudos envolvendo moluscos, crustáceos, peixes, répteis, pássaros e alguns mamíferos, sugerem que possíveis alterações na saúde humana, envolvendo o sistema reprodutivo, tais como câncer de mama e de testículos e infertilidade masculina, podem estar relacionadas à exposição a esses contaminantes (GHISELLI & JARDIM, 2007).

Além desses efeitos adversos, esses compostos apresentam toxicidade letal e sub-letal em organismos aquáticos e podem ocasionar resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina, além de apresentarem estabilidade na água e potencial para bioacumulação na vida marinha (PEAKE & BRAUND, 2009).

Por estarem presentes, normalmente, em baixas concentrações, esses compostos são chamados de micropoluentes e merecem uma atenção especial devido ao seu efeito nocivo. Esses poluentes ainda não foram incluídos em programas nacionais de monitoramento e são poucos os países que se preocupam em removê-los do meio ambiente por meio de técnicas mais avançadas de tratamento.

De acordo com Leite e colaboradores (2010), estudos de monitoramento de micropoluentes emergentes no Brasil em esgotos, águas superficiais e de abastecimento, ainda são incipientes, e a revisão da literatura mostra que há pouquíssimos trabalhos nacionais publicados abordando a presença de tais contaminantes em matrizes ambientais.

O tratamento desses compostos pode ser uma tarefa difícil. As estações de tratamento de águas residuárias (ETAR) no Brasil são, comumente, projetadas para remover matéria orgânica, fazendo uso de técnicas simples de tratamento, como os processos biológicos convencionais, aeróbios ou anaeróbios. Contudo, os micropoluentes são onipresentes em matrizes como esgoto doméstico e industrial, usualmente em concentrações de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, e não são eliminados pelas rotinas convencionais de tratamento de esgoto, demandando, assim, estudos sobre novas técnicas e processos de tratamento (CHOI *et al.*, 2006; YOON *et al.*, 2007; ZHANG & ZHOU, 2008).

Para propiciar uma remoção satisfatória desses microcontaminantes durante o tratamento de esgotos, novas técnicas estão sendo estudadas e adotadas como os processos oxidativos avançados (POA), técnicas de filtração por membranas e adsorção por carvão ativado (KIM *et al.*, 2010; MICHAEL *et al.*, 2013; RIQUELME BREAZEL *et al.*, 2013).

Dentro desse contexto, destacam-se os processos oxidativos avançados, os quais, fundamentados na geração do radical hidroxila, espécie fortemente oxidante, permite a degradação de poluentes resistentes a outros tipos de tecnologias, permitindo a sua completa mineralização ou produção de formas não bioativas. Esses processos podem ser irradiados ou não e podem fazer uso de catalisadores para aumentar a eficiência do processo de degradação.

Em face dos diversos efeitos que os microcontaminantes podem causar ao meio ambiente e à saúde pública, somados à limitada quantidade de dados sobre a eficiência do tratamento convencional de águas residuárias na remoção destes poluentes, o presente trabalho se propõe a avaliar a degradação de micropoluentes (HPA e antibióticos) por processos oxidativos avançados (POA), bem como a influência das variáveis de processo.

O tratamento proposto se baseia na utilização de processos mais avançados de tratamento de efluente, os POA, mediados por luz solar natural e artificial utilizando reatores fotoquímicos e fazendo-se uso de catalisadores como ferro e dióxido de titânio. A água residuária utilizada nos estudos foi simulada, preparada, adicionando-se uma dose do micropoluentes em água destilada e, em alguns experimentos, em efluente secundário proveniente de uma ETAR.

Após os argumentos apresentados, o capítulo seguinte descreve, mais claramente, os objetivos propostos nesse trabalho. Posteriormente, o capítulo de revisão bibliográfica apresenta uma revisão sobre os temas abordados bem como os processos oxidativos utilizados, abordando a fundamentação teórica, aplicações e estudos realizados. Para a realização do trabalho foram utilizados alguns equipamentos, materiais e análises que foram descritos no capítulo de materiais e métodos. Posteriormente, o capítulo de resultados apresenta os resultados obtidos nesse trabalho assim como as discussões. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no capítulo seguinte.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de degradação de micropoluentes em meio aquoso (hidrocarboneto policíclico aromático – Fluoreno – e antibióticos – Sulfametoxazol e Trimetoprima) utilizando processos oxidativos avançados (Fotólise, Fotólise do Peróxido de Hidrogênio, Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, Foto-Fenton e Foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato) mediados por radiação solar natural e artificial.

2.2 Objetivos Específicos

2.2.1 Hidrocarboneto Policíclico Aromático

- Avaliar os processos de fotólise direta e foto-Fenton solar na degradação de fluoreno (HPA) em meio aquoso, na presença de um composto orgânico, utilizando radiação solar natural;
- Examinar o efeitos das condições experimentais (concentração de Ferro, pH) na degradação de fluoreno por processo Foto-Fenton;
- Analisar a possibilidade de degradação de fluoreno em valores de pH mais elevados, utilizando um complexo de ferrioxalato.

2.2.2 Fármacos

- Avaliar e comparar diferentes POA (UV, TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{oxalato}/\text{UV}$), na degradação dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Trimetoprima (TMP) em soluções separadas utilizando radiação solar natural;

- Verificar o efeito das condições experimentais (pH, concentração de catalisador e fonte de catalisador) sobre a degradação dos antibióticos para o melhor tratamento utilizando luz solar artificial;
- Averiguar a degradação de cada antibiótico em efluente doméstico pelo processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato assistido por luz artificial;
- Determinar a influência das espécies oxidantes de oxigênio no mecanismo de degradação dos antibióticos, no processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato assistido por luz artificial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão apresenta uma visão geral sobre micropoluentes, além de informações a respeito dos processos oxidativos avançados que foram analisados nesse trabalho, apresenta também uma análise crítica e ampla das publicações atuais nessa área de conhecimento.

Por meio da revisão da literatura pôde-se reportar e avaliar o conhecimento adquirido em pesquisas recentes, destacando conceitos, procedimentos, resultados, discussões e conclusões relevantes para o trabalho.

3.1 Micropoluentes

Nas últimas décadas, o crescimento populacional, a expansão das atividades industriais, entre outras ações, tem promovido a geração de grandes volumes de resíduos contaminados por vários compostos, alguns deles tóxicos aos organismos vivos mesmo em doses muito baixas. Além dos problemas clássicos associados à contaminação por poluentes, novas preocupações têm surgido recentemente, principalmente em relação aos micropoluentes – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações da ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$. Apesar da atenção que tem sido dada a estes compostos ter aumentado expressivamente nos últimos anos, em função dos diversos efeitos prejudiciais detectados no meio ambiente, ainda não existe uma legislação específica que determine as concentrações para descarte desses compostos (BILA & DEZOTTI, 2007; FERREIRA, 2011; MARINHO, 2012). Também não existem instrumentos legais que estabelecem valores limites da presença desses contaminantes em água naturais ou mesmo em águas para abastecimento público (FERREIRA, 2011).

Dentre as diversas classes de micropoluentes é possível destacar os defensivos agrícolas, detergentes sintéticos, produtos farmacêuticos, compostos industriais, produtos de higiene pessoal, entre outros. Os micropoluentes podem ser de origem natural, vegetal (tanino, lignina, celulose, fenóis) ou antropogênica, oriundos de despejos industriais, processamento e refino de petróleo.

Os micropoluentes são resistentes à degradação biológica e podem bioacumular. Além disso, podem ser cancerígenos ou mutagênicos. Entretanto, os efeitos que essas substâncias podem causar no meio ambiente ainda é um tema controverso e que necessita de estudos mais detalhados. Grandes passos estão sendo dados para ajudar na compreensão dos efeitos dessas substâncias e seus impactos no meio ambiente graças ao desenvolvimento e aprimoramento de técnicas mais sensíveis e específicas e que focam nos efeitos biológicos nos diversos seres vivos.

Os efeitos inerentes à exposição aos micropoluentes e os riscos associados à saúde humana, animal e vegetal tem sido discutidos desde 1962, quando a cientista Rachel Carson publicou o livro Primavera Silenciosa – *Silent Spring* – (CARSON, 1962). Em seu livro, Carson expõe uma série de relatos e comprovações sobre os efeitos de pesticidas sobre a vida humana e animal, chamando a atenção do mundo científico para o fato de que a saúde humana e dos diversos animais da natureza está intrinsecamente ligada à saúde do meio ambiente.

Em 1996 a professora Theo Colborn publicou o livro O Futuro Roubado – *Our Stolen Future* – (COLBORN *et al.*, 1996), no qual ela afirma que “Estamos apenas começando a compreender as consequências da contaminação provocada pelo uso indiscriminado de agrotóxicos e outros agentes...”. Os autores investigaram de que maneira uma ampla variedade de agentes químicos alteram sistemas hormonais. Em estudos com animais e seres humanos, eles puderam relacionar os agentes químicos a inúmeros problemas, como infertilidade e deformações genitais, cânceres desencadeados por hormônios, desordens neurológicas em crianças e problemas de desenvolvimento e reprodução em animais silvestres.

A discussão sobre os riscos causados por micropoluentes na saúde humana e animal não parou nesses dois livros. Na literatura científica atual é possível verificar evidências de relação causal entre alterações da reprodução e do desenvolvimento de

várias espécies animais com a exposição aos micropoluentes, apresentando até alterações de número de populações em determinados locais. Dentre os efeitos observados por diversos autores pode-se destacar:

- Má formação congênita, diminuição da fertilidade, alterações na espermatogênese, entre outras disfunções observadas em estudos realizados em laboratório com animais expostos a diversos micropoluentes (MA *et al.*, 2005; MARANGHI *et al.*, 2007);
- Efeitos adversos ao sistema endócrino de espécies expostas ao tributil-estanho. Declínio ou extinção de populações locais em todo o mundo, em especial zonas costeiras da Europa e Mar do Norte (MARTIN-SKILTON *et al.*, 2006);
- Diminuição da espessura da casca do ovo das aves, alteração reprodutiva e grave declínio da população de várias espécies de aves de rapina na Europa e América do Norte causados pelo DDE. Aparecimento de características hermafroditas em machos de gaviota ocidental expostas ao DDT (BEARD, 2006);
- Efeitos nos órgãos reprodutores de peixes causados por estrógenos, sobretudo em locais próximos a estações de tratamento de esgotos, águas doces, estuários e zonas costeiras, na Inglaterra (IPCS, 2002);
- Alterações nos órgãos sexuais e no desenvolvimento de crocodilos na Flórida, EUA, devido a um despejo de pesticidas, em especial DDT (COMPREHEND, 2002);
- Feminização de peixes devido à presença de desreguladores endócrinos na água (SOLÉ *et al.*, 2003a,b; HOCHSTEIN *et al.*, 2012);
- Diminuição no número de espermatozoides em homens e diminuição do número de meninos nascidos em relação a meninas (EERTMANS *et al.*, 2003; VIRTANEN *et al.*, 2005);
- Alteração na reprodução e sistema imunológico da foca cinzenta e anelada do Mar Báltico e da foca comum do Mar de Wadden, além do declínio da população e mortalidade em massa devido a infecções por morbillivirus, por exposição a PCB (COM, 2003);
- Efeitos androgênicos ocasionados por produtos químicos (ARAKI *et al.*, 2005);
- Desenvolvimento de endometriose, puberdade precoce, câncer de mama e de útero em mulheres e ginecomastia (crescimento das mamas) e interferência

no funcionamento do sistema glandular associado ao hipotálamo-hipófise-gônadas, resultando na diminuição da libido, impotência, redução dos níveis de andrógeno no sangue e diminuição na contagem de espermatozoide, em homens (SWAN, 2008; CRAIN *et al.*, 2008);

- Alterações na casca dos ovos, no fígado, rins e guelras de peixe (*Oncorhynchus mykiss*) (SANTOS *et al.*, 2010);
- Ocorrência de dermatite e alterações no padrão do DNA e no desenvolvimento do cérebro em humanos (WOLSTENHOLME *et al.*, 2011;).

De maneira geral, todos os continentes são afetados pela presença dos micropoluentes, entretanto, a consciência da população e os mecanismos de controle da poluição nos países mais desenvolvidos são mais eficientes do que nos países menos desenvolvidos, assim, entende-se que os riscos são maiores nesses últimos.

O primeiro estudo sobre micropoluentes no Brasil foi realizado em 1999 no Estado do Rio de Janeiro, no qual foi avaliada a presença de resíduos de fármacos em água potável e rios de captação, além de afluente e efluente de estações de tratamento de esgotos e amostras de água fornecida para abastecimento público das cidades de Niterói, Resende, Três Rios e Campos (STUMPF *et al.*, 1999). Nesse estudo, os compostos identificados foram ácido clofbrico, diclofenaco e naproxeno em concentrações máximas próximas a 200 ng L⁻¹, mesmo nas amostras efluentes da estação de tratamento de esgotos.

Em função da baixa eficiência de degradação de micropoluentes apresentada pelas rotinas convencionais de tratamento de água e esgoto, a busca por alternativas de remoção destes poluentes em ambientes aquáticos se faz necessária, de maneira a ultrapassar a fronteira dos métodos de remoção atualmente disponíveis.

Estudos desenvolvidos na área de tecnologia de polímeros têm contribuído com um grande número de novos materiais, os quais viabilizam a utilização dos processos de nanofiltração, ultrafiltração e osmose inversa para a remoção desses compostos em diferentes matrizes aquosas, (YOON *et al.*, 2007; COMERTON *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2008), todavia, apresentam alto custo de implantação e manutenção, não sendo economicamente competitivos com outros processos avançados (BUSCH & MICKOLS, 2004). Um outro problema associado aos processos com membranas é que como se trata

de um material polimérico, muitas dessas substâncias acabam por permear pela membrana, de forma que vários estudos tem sido realizados utilizando diferentes polímeros. Esse processo não destrói o poluente, apenas cria uma corrente mais concentrada. Outro método utilizado na remoção de micropoluentes é a adsorção em carvão ativado, porém, observa-se uma deficiência na adsorção de substâncias orgânicas polares de baixa massa molar. Nesse método ocorre a transferência de fase, ou seja, os poluentes são transferidos de uma fase para outra sem que ele seja degradado. A desvantagem do processo com membranas e carvão ativado é a existência de resíduo, que se caracteriza por passivo ambiental, gerando um problema para sua destinação final (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Ao contrário dos processos com transferência de fase, os processos oxidativos avançados (POA) são capazes de destruir o micropoluento, podendo transformá-lo, na maioria das vezes, em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (RODRÍGUEZ *et al.*, 2002; SARRIA *et al.*, 2002; TIBURTIUS *et al.*, 2005). Esses processos se baseiam na utilização de oxidantes para a degradação dos micropoluentes presentes em águas residuárias (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1997). Portanto, os processos oxidativos avançados são alternativas eficientes para a remoção de micropoluentes ambientais.

3.1.1 Hidrocarboneto Policíclico Aromático - HPA

Inserido no grupo dos micropoluentes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma classe de compostos orgânicos caracterizados por substâncias que apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados. Esses compostos estão presentes até mesmo na água potável (MAIER *et al.*, 2000). Segundo Celino e colaboradores (2010), as concentrações de HPA em águas superficiais podem variar muito, entre 0,0029-830 ng dm⁻³.

Os HPA são uma classe de compostos orgânicos semi-voláteis, formado por anéis benzênicos ligados de forma linear, angular ou agrupados, contendo na sua estrutura somente carbono e hidrogênio. Geralmente, os HPA são persistentes no meio ambiente e possuem baixa solubilidade em água e baixa tendência à degradação microbiana. Devido ao caráter hidrofóbico, em um ambiente aquático esses poluentes

ocorrem principalmente adsorvidos em partícula sólida, em células de micro-organismos, na forma microcristalina ou produzindo suspensões ou soluções coloidais.

São originados naturalmente, por processos de diagênese, pirólise de matéria orgânica e por biossíntese realizada por micro-organismos ou plantas. Além disso, podem ser emitidos por fontes pirolíticas e petrogênicas, principalmente aquelas ligadas à petroquímica, exploração de petróleo e combustão incompleta de matéria orgânica, como queimadas de florestas, incineração de lixo e combustão veicular (JOHNSEN *et al.*, 2005). Os HPA provenientes de fontes antropogênicas podem alcançar o ecossistema aquático por meio de deposição de material particulado, esgoto doméstico, efluentes industriais e acidentes com derramamento de petróleo e derivados nos corpos hídricos.

Dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dezesseis são indicados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como sendo poluentes prioritários, que têm sido cuidadosamente estudados devido à sua toxicidade, persistência e predominância no meio ambiente, entre eles está o fluoreno, cuja estrutura esta representada na Figura 3.1 e as propriedades físico-químicas na Tabela 3.2. Este HPA se apresenta na forma de cristais brancos, com odor característico similar ao do naftaleno. É uma substância combustível e é obtido a partir de alcatrão de carvão (IPCS, 1998).

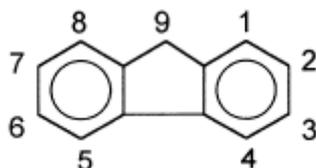


Figura 3.1 Estrutura química do Fluoreno.

Tabela 3.1 Propriedades físico-químicas do fluoreno (IPCS, 1998).

Parâmetro	Fluoreno
Massa molar (g mol ⁻¹)	166,22
Ponto de fusão (°C)	115
Ponto de ebulição (°C)	295
log K _{ow}	1,5 x 10 ⁴
Pressão de vapor (mm Hg)	10 ⁻³ a 10 ⁻²

Estudos conduzidos nos anos 80 mostraram que a exposição aos HPA podem causar efeitos toxicológicos no crescimento, metabolismo e reprodução de toda a biota (micro-organismos, plantas terrestres, biota aquática, anfíbios, répteis, aves e mamíferos). Estes efeitos podem estar associados à formação de tumores,

desenvolvimento de câncer na bexiga, nos pulmões e no estômago, toxicidade aguda e danos à pele de diversas espécies de animais (FRACASSO *et al.*, 1999; MONARCA *et al.*, 2001).

Além disso, os HPA podem ser facilmente bioacumulados no meio ambiente, uma vez que a maioria deles apresenta elevada lipofilicidade. Os HPA podem ainda interferir no funcionamento natural do sistema endócrino, visto que apresentam estruturas similares aos esteróides sexuais, podendo se ligar aos receptores hormonais e produzir um efeito antagonista, como observado em estudos envolvendo ensaios biológicos *in vitro* e *in vivo* (BAIRD, 2002; BIRKETT & LESTER, 2003; LINTELMANN *et al.*, 2003; HOFFMAN *et al.*, 2003).

Por serem persistentes e estarem presentes em diversos ecossistemas e devido as suas propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (YIN *et al.*, 2007) é de grande interesse o desenvolvimento de métodos analíticos para detecção da presença desses compostos no meio ambiente (VALERO-NAVARRO *et al.*, 2007), além da investigação de métodos de tratamento para sua eliminação de matrizes aquosas.

A remoção desses compostos em meio aquoso é uma tarefa complicada, devido a sua baixa concentração e caráter recalcitrante. A degradação biológica é difícil, uma vez que esses compostos não são utilizados por muitos micro-organismos como fonte de carbono e de energia no metabolismo celular (KORNMÜLLER *et al.*, 1997), entretanto, a degradação pode ser alcançada por meio de métodos de tratamento terciário, como a oxidação química (CORLESS *et al.*, 1990).

Tecnologias de oxidação química envolvendo a utilização de ozônio isolado ou combinado com radiação UV e peróxido de hidrogênio foram testadas com sucesso (BELTRÁN *et al.*, 1995a,b; 1996a,b) porém, o custo associado ao *scale up* foi muito elevado.

Mill e colaboradores (1981) estudaram a degradação de benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno em água (com adição de acetonitrila) com radiação solar e obtiveram resultados promissores. Os produtos primários de oxidação química foram 3,6- e 1,6-quinonas e traço de 1,12-quinona.

A degradação de fluoreno, fenantreno e acenafteno utilizando vários processos oxidativos avançados foi investigada por Beltrán e colaboradores (1995a,b, 1996a,b). Produtos estáveis da fotólise foram derivados oxigenados, como alcoóis, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (BELTRÁN *et al.*, 1996a).

Outro estudo investigou a influência do pH na fotólise de sete HPA (TRAPIDO *et al.*, 1995). Para a maioria dos HPA a taxa de degradação em solução alcalina foi mais lenta do que em meio ácido ou neutro.

Investigações sobre a decomposição de 5 HPA em solução aquosa sob fotólise direta (254nm) foram efetuadas por Hautaniemi e colaboradores (1997). O objetivo principal foi elaborar o modelo matemático de diferentes POA para a decomposição de HPA baseado em 31 possíveis caminhos de reação.

A oxidação de 3 hidrocarbonetos, fluoreno, fenantreno e acenafteno, com reagente de Fenton foi estudada por Beltrán e colaboradores (1998) que verificaram que taxas de remoção são maiores que a de outros sistemas avançados de tratamento, como o ozonização.

A ozonização e o processo Fenton foram utilizados para o tratamento de solos contaminados por 11 HPA (GOI & TRAPIDO, 2004). Os autores observaram que esses processos foram eficazes não só na remoção de HPA com 3 anéis aromáticos como também HPA de 4 ou mais anéis.

Kanel e colaboradores (2004) avaliaram a remoção de 3 HPA, fenantreno, antraceno e pireno, usando óxido de ferro e peróxido de hidrogênio e não identificaram produtos intermediários. Após 3 horas de reação a degradação de fenantreno, antraceno e pireno foi 73, 60 e 55% respectivamente.

Outro estudo, realizado por Miller e Olejnik (2004), avaliou a degradação de benzo(a)pireno, criseno e fluoreno em solução aquosa usando ozônio. Os autores observaram que a maior taxa de degradação ocorreu em meio ácido e que a toxicidade referente aos subprodutos de reação requereu atenção especial.

Investigações sobre a aplicação de processo fotocatalítico utilizando materiais semicondutores (ZnO e TiO₂) para a remoção das concentrações residuais de vários

HPA dos lençóis freáticos foram realizadas por Vela e colaboradores (2012). Os autores verificaram que esse método é muito eficaz para a remoção desses compostos nas águas subterrâneas. Além disso, constataram que a fotocatalise oferece uma tecnologia boa e econômica como substituta de outros métodos convencionais para recuperação de água usando uma fonte de energia renovável, inesgotável e livre de poluição, a luz solar.

Deste modo, os processos oxidativos avançados são, reconhecidamente, uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais, sendo considerados como métodos promissores para remediação de solos contaminados e águas residuárias contendo micropoluentes orgânicos não biodegradáveis, como os HPA (RODRÍGUEZ *et al.*, 2002).

Deve-se ressaltar que são poucos os estudos encontrados na literatura com a degradação por processos oxidativos de HPA, devido à dificuldade experimental de se trabalhar com essas substâncias. Muitas são as dificuldades, como metodologia analítica para quantificação, baixa solubilidade e parcial volatilidade.

3.1.2 Fármacos

Ainda dentro do grupo dos micropoluentes, os fármacos são compostos naturais ou sintéticos utilizados para fins terapêuticos em humanos ou animais. Devido à crescente pesquisa e desenvolvimento de fármacos para a erradicação de doenças, sua produção aumentou rapidamente durante as últimas décadas, fazendo com que a preocupação com a presença desses compostos no meio ambiente se tornasse maior. A presença de fármacos em ambientes aquáticos começou a ser observada na década de 70 e, desde então, diversos estudos têm sido realizados e revelam a presença de resíduos fármacos em várias partes do mundo (MELO *et al.*, 2009).

Os produtos farmacêuticos representam mais de 4.000 moléculas em 10.000 especialidades diferentes (BEAUSSE, 2004). São classificados de acordo com seu propósito, por exemplo, antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, agentes quimioterápicos, contraceptivos e os reguladores endócrinos (MARTINS, 2009). Os fármacos são despejados, diariamente, em corpos hídricos via excreção humana/animal, via processos

de manufatura da indústria farmacêutica, além de disposição de produtos não utilizados ou com prazo de validade expirado (PETROVIC *et al.*, 2006). Cabe ressaltar que, até 95% dos ingredientes ativos administrados aos humanos e animais podem ser integralmente eliminados sem sofrer qualquer metabolização no trato digestivo (SARMAH *et al.*, 2006), além disso, quando a molécula é em grande parte metabolizada, alguns dos produtos de degradação excretados podem permanecer bioativos (THIELE-BRUHN, 2003).

Essas substâncias apresentam efeitos ecotoxicológicos no meio ambiente, por isso, são ambientalmente relevantes. O consumo contínuo desses compostos, mesmo em concentrações terapêuticas, representa uma ameaça para os organismos não alvos, que são expostos às substâncias ativas liberadas no ambiente (ROSA, 2008). Sahoo e colaboradores (2010) comprovaram que as bactérias, quando expostas a baixas doses de antibióticos vão gradualmente se tornando tolerantes e desenvolvem resistências. Dados conclusivos revelam que alguns fármacos promovem efeitos tóxicos adversos em organismos vivos, mesmo em baixas concentrações, destacando-se a genotoxicidade, ou seja, capacidade de causar alteração genética (ANDREOZZI *et al.*, 2003). Portanto, existe um consenso na comunidade científica da ampla possibilidade de efeitos adversos que podem surgir à saúde humana pela presença de resíduos de produtos farmacêuticos na água (SANTOS *et al.*, 2010).

Além das questões já mencionadas, sabe-se muito pouco sobre os efeitos da exposição crônica em longo prazo, em diferentes organismos animais, a baixas concentrações desses compostos (BOXALL, 2004). Os organismos vivos estão expostos a uma ampla gama de fármacos residuais (JØRGENSEN & HALLING-SØRENSEN, 2000), que podem interagir entre si, manifestando efeitos aditivos, antagônicos, sinérgicos, entre outros (SARMAH *et al.*, 2006).

Dentro dessa classe de micropoluentes destacam-se os antibióticos, em especial o sulfametoxazol (SMX) e a trimetoprima (TMP) que são amplamente prescritos e utilizados (LE-MINH *et al.*, 2010). Esses antibióticos apresentam alto potencial de disseminação no ambiente devido ao uso por humanos e em criações animais intensivas, à rota de administração principalmente tópica ou oral e às baixas taxas de metabolismo no organismo (BOXALL *et al.*, 2004). Por serem tão utilizados, esses antibióticos foram considerados, no Reino Unido, substâncias prioritárias para realização de estudos

de monitoramento ambiental, em razão do uso intenso, do potencial de transporte no ambiente e da toxicidade desses compostos (CAPLETON *et al.*, 2006). A Figura 3.2 representa a estrutura química e a Tabela 3.2 apresenta as propriedades físico-químicas desses antibióticos.

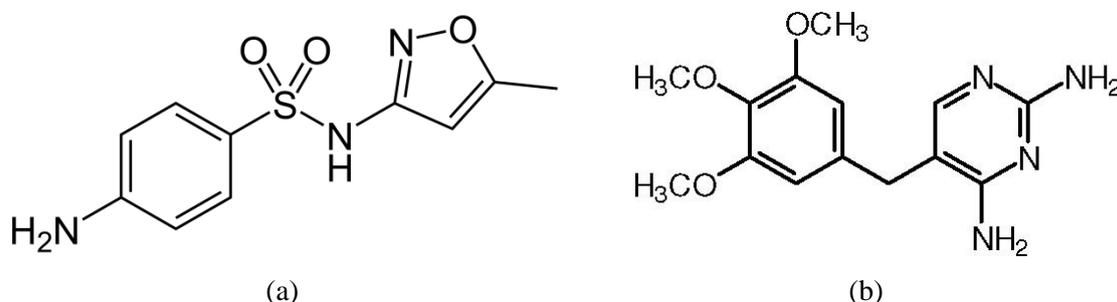


Figura 3.2 Estrutura química dos antibióticos Sulfametoxazol (a) e Trimetoprima (b).

Tabela 3.2 Parâmetros físico-químicos dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima (HANSCH *et al.*, 1995).

Parâmetro	Sulfametoxazol	Trimetoprima
Massa molar (g mol ⁻¹)	253,30	290,32
pKa	1,85	3,23
log K _{ow}	0,89	0,91
Pressão de vapor (mm Hg)	1,3 x 10 ⁻⁷	7,52 x 10 ⁻⁹

O sulfametoxazol (4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenosulfonamida) é um antibiótico bacteriostático, da classe das sulfonamidas. As sulfonamidas foram os primeiros agentes antimicrobianos eficazes na prevenção e cura das infecções em seres humanos. Este composto apresenta estrutura análoga à do ácido para-aminobenzóico (PABA) e atua na bactéria competindo com o PABA em sínteses de ácido dihidrofólico, inibindo a enzima bacteriana dihidropteroato sintetase, diminuindo com isso a disponibilidade de folatos reduzidos, que são essenciais à síntese de ácidos nucleicos, que por sua vez, são fundamentais para a formação de DNA e RNA (CÓRDOVA *et al.*, 2003). Esse antibiótico é utilizado em medicina humana para o tratamento de bronquite e infecções urinárias (HOJVAT, 2008).

A trimetoprima (2, 4 - diamino - 5- (3, 4, 5 - trimetoxibenzil) - pirimidina) é uma diamino-pirimidina sintética comumente prescrita como antibiótico com ação bacteriostática. Une-se reversivelmente à enzima bacteriana dihidrofolato redutase, inibindo a produção de ácido folínico (AKAY & OZKAN, 2002; CÓRDOVA *et al.*, 2003). Esse composto é utilizado no tratamento de infecções do trato urinário, respiratório ou gastrointestinal.

O sulfametoxazol (SMX) e a trimetoprima (TMP) juntos agem sinergicamente, bloqueando duas enzimas que catalisam estágios sucessivos na biossíntese do ácido folínico no micro-organismo, sendo frequentemente eficaz contra germes que são resistentes a um deles isoladamente. Bactrim, Assepium, Qiftrim, Bacris, Trimexazol, Infectrim são exemplos de fármacos que apresentam como princípio ativo esses compostos.

Alguns autores (GÓMEZ *et al.*, 2010; VALCÁRCEL *et al.*, 2011; PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013a,b) mostram que esses antibióticos têm sido detectados em águas superficiais e efluentes finais de estações de tratamento de água e esgoto em concentrações menores que ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$. Heberer (2002) relatou a ocorrência de sulfametoxazol (até 410 ng L^{-1}) em amostras de águas subterrâneas em Baden-Württemberg, na Alemanha.

Plantas de tratamento de águas residuárias urbanas são os principais pontos para liberação de antibióticos no meio ambiente (KORZENIEWSKA *et al.*, 2013; MICHAEL *et al.*, 2013), principalmente devido à ineficiência associada à remoção desses compostos por tratamento convencional, uma vez que as estações de tratamento não são projetadas para eliminar completamente esses poluentes específicos (DEBLONDE *et al.*, 2011). Drillia e colaboradores (2005) ressaltam que o sulfametoxazol é resistente a biodegradação natural, sendo necessário um tratamento mais eficiente. Já a trimetoprima é apenas ligeiramente eliminada por tratamento de lodos ativados e reatores de leito fixo (GÖBEL *et al.*, 2007).

Uma vez que a remoção desses micropoluentes não é completa nos sistemas de tratamento, eles atingem os corpos hídricos acarretando vários problemas ambientais. Além da contaminação das águas, micro-organismos patogênicos, como bactérias, podem adquirir resistência a fármacos, principalmente antibióticos. Jørgensen & Halling-Sørensen (2000) relataram que a presença dos antibióticos no meio ambiente promove a resistência bacteriana aos próprios remédios, principalmente quando as bactérias são expostas a baixas concentrações e durante tempo prolongado. Muitos estudos foram realizados e verificaram o desenvolvimento de colônias bacterianas resistentes a antibióticos em hospitais (KOLÁR *et al.*, 2001), águas de subsolo (McKEON *et al.*, 1995) e sedimentos marinhos (WU, 1995).

O aprimoramento das estações de tratamento de águas residuárias tem sido o foco das pesquisas recentes, as quais buscam utilizar tecnologias capazes de eliminar esses compostos, tais como, filtração com membrana (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) (MICHAEL *et al.*, 2013; RIQUELME BREAZEAL *et al.*, 2013), adsorção com carvão ativado (KIM *et al.*, 2010; CARABINEIRO *et al.*, 2012;) e processo oxidativo avançado (HOMEM & SANTOS, 2011; MICHAEL *et al.*, 2013).

Diferentes POA tem sido aplicado na degradação de SMX e TMP tais como ozonização (ROSAL *et al.*, 2010), fotocatalise heterogênea com titânio (BARAN *et al.*, 2006), Fenton (BOREEN *et al.*, 2004) e foto-Fenton (GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

González e colaboradores (2007) verificaram que o processo foto-Fenton é uma forma de tratamento bem sucedida por melhorar a biodegradabilidade de efluentes contendo sulfametoxazol. González e colaboradores (2009) mostraram ainda que o uso de energia solar é uma opção interessante pois obtiveram resultados satisfatórios na base solar quando comparados com os resultados obtidos em escala laboratorial, utilizando lâmpadas.

A ozonização foi testada para tratar uma solução de sulfametoxazol por Dantas e colaboradores (2008) e os resultados mostraram que a ozonização é um método eficiente para degradar esse antibiótico além de aumentar a biodegradabilidade.

Trovó e colaboradores (2009) avaliaram a degradação fotocatalítica do sulfametoxazol, em água destilada e água do mar, por foto-Fenton solar e sugeriram que os intermediários formados na água do mar são diferentes daqueles em água destilada, uma vez que a toxicidade, avaliada utilizando *Vibrio fischeri*, aumentou na água do mar.

Processos de fotocatalise e fotólise foram avaliados para a degradação dos dois antibióticos: sulfametoxazol e trimetoprima (ABELLÁN *et al.*, 2009). Os autores verificaram que a degradação de SMX foi mais eficiente quando o catalisador estava presente na suspensão, entretanto, para TMP, a degradação alcançada pelos dois processos foi semelhante.

A degradação da trimetoprima, em água desmineralizada e água do mar, por fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ foi estudada por Sirtori e colaboradores (2010)

e foi verificado que a TMP foi completamente eliminada em ambas as matrizes de água a uma taxa semelhante, porém a taxa de mineralização foi reduzida na água do mar, o que pode ser explicado pela presença de espécies inorgânicas que atuam como capturador de radical hidroxila, afetando diretamente a eficiência fotocatalítica.

Cruz e colaboradores (2010) avaliaram a degradação dos compostos sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco potássico por processos fotocatalíticos empregando TiO_2 e ZnO e verificaram que o processo de fotocatalise heterogênea levou a uma degradação eficiente dos fármacos em solução aquosa, reduzindo sua concentração até níveis não detectáveis.

O mecanismo de degradação do antibiótico sulfametoxazol foi estudado por Gómez-Ramos e colaboradores (2011) e os autores encontraram duas rotas principais de degradação, uma relacionada ao ataque molecular do ozônio e outra ao ataque do radical hidroxila, levando à formação de seis intermediários.

Portanto, assim como para a degradação de HPA, os processos oxidativos avançados se mostraram eficientes e eficazes na degradação de micropoluentes originários da indústria farmacêutica.

3.2 Processos Oxidativos Avançados

3.2.1 Considerações Iniciais

Nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados têm sido alvo de vários estudos para a degradação de compostos orgânicos presentes na água, solo e efluentes industriais e domésticos. Essas tecnologias vêm sendo estudadas devido à baixa eficiência de remoção, elevado custo dos tratamentos existentes para remoção de compostos recalcitrantes, principalmente quando esses se encontram em baixas concentrações. Por esse motivo, os processos oxidativos avançados (POA) estão sendo considerados promissores para a remoção de poluentes em matrizes aquosas.

A principal característica desses processos é a geração de radicais hidroxilas (HO^\bullet). A grande vantagem dos POA é que eles podem levar à mineralização dos

contaminantes gerando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, ou à transformação dos poluentes em substâncias menos prejudiciais ao meio ambiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Vários processos que produzem o radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, associados ou não a irradiação na região UV, fotocatalise, reagente de Fenton e foto-Fenton (ZALAZAR *et al.*, 2008; ROSAL *et al.*, 2009; CRUZ *et al.*, 2010; MOLINA *et al.*, 2013; MORAVIA *et al.*, 2013; RUBIO *et al.*, 2013; ORBECI *et al.*, 2014).

3.2.2 Histórico

A utilização de processos oxidativos para tratamento de águas e desinfecção não é uma prática recente. Em 1886, De Meritens realizou o primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante, entretanto, somente em 1973 utilizou-se pela primeira vez a terminologia “Tecnologia de Oxidação Avançada” (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a redução da água gerando hidrogênio e oxigênio em uma suspensão contendo TiO_2 e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), esses trabalhos foram o ponto de partida para que essas tecnologias fossem conhecidas e difundidas. A partir desses trabalhos pôde-se observar 4 etapas no desenvolvimento dos POA: durante a primeira etapa, entre 1976 e 1985, houve a publicação de poucos trabalhos científicos nessa área e ainda não se tinha uma visão da aplicação prática desses processos. Entre 1985 e o início da década de 90 ocorreu a segunda etapa, caracterizada pela preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e pela denominação dos POA como método universal para degradação de contaminantes orgânicos, por parte de um grande número de estudiosos. A terceira etapa aconteceu entre o meio e o final da década de 90, na qual ocorreu a disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre a aplicação dos POA e enfatizou suas limitações e inconvenientes. Finalmente, a quarta etapa, que dura até os dias atuais,

caracteriza-se por uma visão mais conservadora e crítica das reais possibilidades dos processos oxidativos avançados.

3.2.3 Princípio dos Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) se baseiam em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos poluentes. Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, estes processos envolvem, principalmente, a geração de radicais hidroxila (HO^\bullet) (SARRIA *et al.*, 2004; GARCÍA-MONTAÑO *et al.*, 2006), que são altamente oxidantes e não seletivos (PIGNATELLO *et al.*, 2006; COMNINELLIS *et al.*, 2008), além disso, os radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) e radicais superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) também são formados, porém, apresentam poder de oxidação menor que o radical HO^\bullet (PERIN, 2010).

Nos processos de oxidação química, as reações alteram a estrutura e as propriedades químicas das substâncias orgânicas. As moléculas orgânicas sofrem rupturas (MARCO *et al.*, 1997) sendo transformadas de compostos de alta massa molar em compostos de baixa massa molar. Dessa forma, os POA, em geral, levam a um aumento da biodegradabilidade aeróbia (MEDEIROS *et al.*, 2008; MITRE *et al.*, 2012).

Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos, com geração de radicais em sistemas irradiados ou não (SANTANA *et al.*, 2003) de acordo com a Tabela 3.3. Nos POA homogêneos as reações ocorrem em sistema de uma única fase, com a ausência de catalisadores na forma sólida. Já nos POA heterogêneos, as reações ocorrem em sistema de mais de uma fase, apresentando catalisadores na forma sólida.

Tabela 3.3 Sistemas típicos de POA (Adaptado de HUANG *et al.*, 1993).

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
Homogêneos	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/UV	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneos	Catalisador/UV	Catalisador/ H_2O_2
	Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

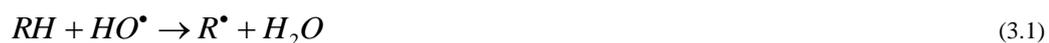
Embora façam uso de diferentes sistemas de reação, os processos oxidativos avançados são caracterizados pela produção de radicais HO• (AZBAR *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2009). Cabe ressaltar que o poder oxidativo do processo utilizado está diretamente ligado a eficiência de geração do radical.

Radicais HO• são espécies extraordinariamente reativas, apresentam potencial de oxidação de 2,8 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, que é menor apenas que o do flúor, que é de 3,03 V (DOMÉNECH *et al.*, 2001) e atacam a maioria das moléculas orgânicas com constantes de reação, usualmente, da ordem de 10^6 - 10^9 M⁻¹s⁻¹. Eles também são caracterizados pela pequena seletividade de ataque, que é um atributo proveitoso para um oxidante usado em tratamento de efluentes e outras aplicações ambientais (ANDREOZZI *et al.*, 1999; LINDEN *et al.*, 2007).

Os radicais hidroxila podem reagir com os contaminantes por diferentes mecanismos, dependendo da estrutura química do composto a ser degradado: *i*) abstração de hidrogênio, *ii*) adição eletrofílica (substâncias que contenham insaturações e anéis aromáticos), *iii*) transferência eletrônica e *iv*) reações radical-radical (ANDREOZZI *et al.*, 1999; NEYENS & BAEYENS, 2003; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

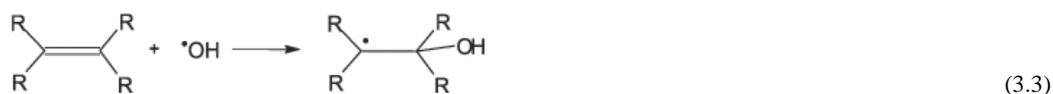
- Abstração de hidrogênio

Os compostos orgânicos são oxidados pelo radical hidroxila por meio da abstração de hidrogênio gerando radicais orgânicos, que, em função da adição de oxigênio molecular, são transformados em radicais peróxido (Equações 3.1 e 3.2). Os radicais peróxido são intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando a degradação à CO₂, água e sais inorgânicos. Esse tipo de reação ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos alifáticos.



- Adição eletrofílica

Radicais orgânicos são formados a partir da adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π (Equação 3.3). Geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



- Transferência eletrônica

Quando reações de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 3.4), ocorre a reação de transferência de elétron.



- Reação radical-radical

Algumas reações radiculares podem ocorrer durante a oxidação (Equações 3.5 e 3.6), porém, são indesejáveis uma vez que consomem o radical hidroxila, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



Os processos oxidativos avançados apresentam como vantagem a potencial mineralização das substâncias presentes no efluente, podendo levar à mineralização completa ou a formas biodegradáveis. Além disso, esses processos são eficientes para uma grande gama de contaminantes e faixa de concentrações, removendo contaminantes presentes em nível traço ($\mu\text{g L}^{-1}$) até faixas de maior amplitude (g L^{-1}), têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada e podem ser realizados a pressão e temperatura ambiente (KUSIC *et al.*, 2006; SAIEN & NEJATI, 2007).

As potencialidades oferecidas pelos POA podem ser exploradas para integrar os tratamentos biológicos, uma vez que muitas substâncias presentes em águas e efluentes são resistentes à oxidação biológica (MUÑOZ & GUIEYSEE, 2006; LAPERTOT *et al.*, 2006). Esses processos auxiliam na degradação de substâncias tóxicas ou refratárias, podendo ser acoplados como pré ou pós-tratamento de um processo biológico (ASSALIN *et al.*, 2009; MASCOLO *et al.*, 2010; OLLER *et al.*, 2011).

Existem algumas alternativas para o uso de processos oxidativos avançados juntamente com tratamentos biológicos (MASCOLO *et al.*, 2010; OLLER *et al.*, 2011). Primeiramente, quando o efluente é parcialmente biodegradável o POA pode ser usado como pré-tratamento do sistema biológico, visando aumentar a biodegradabilidade e potencializar a remoção da matéria orgânica no tratamento biológico. A segunda alternativa se aplica quando o efluente é biodegradável, nesse caso o POA pode ser utilizado após o tratamento biológico para a remoção da matéria orgânica residual (DQO) que não foi removida na etapa biológica. Uma terceira opção seria colocar o POA como intermediário entre dois tratamentos biológicos aeróbios, tanto para aproveitar as vantagens de remover a matéria orgânica recalcitrante, que não foi removida na primeira etapa biológica, como para aumentar a biodegradabilidade do efluente para a segunda etapa biológica (CHIDAMBARA RAJ e QUEN, 2005).

Embora os processos oxidativos apresentem significativas vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento, eles apresentam algumas desvantagens, não podendo ser utilizado no tratamento de qualquer tipo de resíduo (FUJISHIMA e XINTONG, 2009). Segundo Doménech e colaboradores (2001) e Morais (2005), existem condições que limitam o uso dos POA, dentre as quais é possível destacar:

- Os processos podem não estar em escala apropriada;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- Em raros casos, quando há formação de subprodutos de reação, estes podem ser tóxicos.

Embora nem todos os POA estejam disponíveis em escala apropriada, grandes avanços tecnológicos nos últimos anos têm permitido o desenvolvimento de vários sistemas comerciais de tratamento (SILVA *et al.*, 2013).

3.2.4 Radiação UV

A radiação ultravioleta (UV) é uma pequena porção da radiação total recebida do sol. Foi descoberta em 1801 pelo físico alemão Johann Wilhelm Ritter. No espectro das ondas eletromagnéticas provenientes do sol, a radiação ultravioleta (UV) está entre os raios-X e a luz visível (Figura 3.3). A radiação UV é a parte do espectro eletromagnético referente ao comprimento de onda entre 100 e 400 nm. A região UV pode, ainda, ser dividida em 3 faixas, conforme a intensidade com que a radiação é absorvida pelo O₂ e pelo O₃.

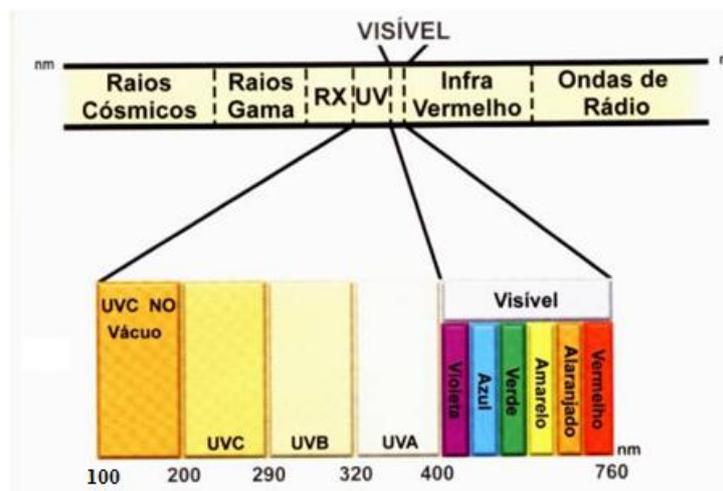


Figura 3.3 Espectro eletromagnético da radiação (Adaptado de ICNIRP, 2007)

Os raios UV-C, compreendidos na faixa de 100 a 280 nm, são considerados os mais perigosos antes deles penetrarem a superfície terrestre, entretanto, são filtrados pela camada de ozônio e são impedidos de entrar em contato com a superfície terrestre. Os raios UV-B se localizam na faixa de 280 a 320nm, sendo que a maior parte é absorvida pela camada de ozônio na atmosfera, contudo, são prejudiciais à saúde humana, causando queimaduras e câncer de pele. A radiação UV-A, conhecida como "UV de onda longa" ou "luz negra", representa a maior parte dos raios UV emitidos pelo sol, sofrendo pouca absorção pelo ozônio, encontra-se na faixa de 320 a 400 nm. Essa radiação é importante para sintetizar a vitamina D no organismo, porém o excesso de exposição pode causar queimaduras e, a longo prazo, causa o envelhecimento precoce (RIBEIRO, 2004; GUARATINI *et al.*, 2009).

Segundo Cavalcante (2005), as faixas UV-A e UV-C são mais usadas em aplicações ambientais. A radiação UV-A, também conhecida como radiação de ondas longas, tem seu pico de emissão em 365 nm e algumas em 350 nm. A radiação UV-C, também conhecida como radiação de ondas curtas, e usada para desinfecção de águas e efluentes, cujo pico de emissão encontra-se, aproximadamente, em 254 nm (CASTRO, 2004).

Para o tratamento de água com radiação UV, alguns níveis de concentração máxima são recomendados (EDSTROM INDUSTRIES, 2003), conforme Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Requisitos de qualidade da água para desinfecção com radiação UV (Adaptado de EDSTROM INDUSTRIES, 2003).

Características da água	Nível máximo permitido para tratamento de água com UV
Turbidez (NTU)	5
Sólidos Suspensos (mg L ⁻¹)	10
Ferro (mg L ⁻¹)	0,3
Manganês (mg L ⁻¹)	0,005
pH	6,5 - 9,5

A radiação UV, sozinha, ataca e decompõe algumas moléculas orgânicas pela clivagem de ligações e geração de radicais, esse processo é conhecido como fotólise direta. Nesse processo, o contaminante alvo deve absorver a radiação incidente, resultando em reações que levam a sua degradação a partir de seu estado eletrônico excitado, ou o retorno do contaminante ao seu estado fundamental (VASCONCELOS & GOMES, 2009), entretanto, normalmente esse processo ocorre a uma taxa muito baixa. Arslan e Balcioğlu (1999) avaliaram a descoloração de um efluente de tinturaria por irradiação UV e observaram que ela ocorria muito lentamente. Goi e Trapido (2002) verificaram que a exposição de um efluente sintético à radiação UV resultou em degradação muito lenta dos poluentes.

A utilização da radiação ultravioleta na desinfecção é eficiente na maioria das vezes, além disso, não requer transporte e armazenamento de produtos químicos e é um processo de fácil operação, entretanto, os sólidos suspensos e a turbidez podem interferir na eficiência da desinfecção (HILSDORF, 2002).

Os primeiros trabalhos com radiação ultravioleta (UV) remontam ao final do século XIX, quando os ingleses Downey e Blount avaliaram e descreveram os efeitos germicidas da radiação solar (SCHEIBLE & BASSELL, 1981). Entretanto, com o advento da cloração, por volta de 1900, o interesse na aplicação de radiação ultravioleta diminuiu devido ao pouco conhecimento da tecnologia (ALVES, 2003).

Em meados da década de 70, Oliver e Cosgrove (1975) realizaram um estudo piloto no qual se utilizou a radiação UV na desinfecção de efluentes secundários de uma estação de tratamento de esgotos. No mesmo período, no Brasil, os estudos de Campos e Pizzirani (1977), realizados em laboratório, mostraram a aplicabilidade da radiação ultravioleta na desinfecção de esgotos sanitários decantados.

Os estudos mais recentes têm mostrado uma preocupação não só em avaliar a eficiência dos sistemas, mas também em entender a relação dos fatores tais como: a transmissão da radiação através dos efluentes, a quantificação da intensidade de radiação, a interferência dos diferentes tamanhos de partículas e o comportamento hidrodinâmico dos fotorreatores (SANCHES *et al.*, 2011; SONG *et al.*, 2013; SLADKOVA *et al.*, 2014).

3.2.5 Fotólise do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2/UV)

Dentre os vários processos oxidativos, o processo baseado na combinação da ação da luz ultravioleta e o peróxido de hidrogênio, H_2O_2/UV , é o mais antigo (LITTER, 2005). O H_2O_2 é a fonte mais comum de radicais HO^\bullet , seja por sua decomposição catalítica na presença de íons metálicos ou de óxidos semicondutores, ou por irradiação com luz ultravioleta (UV).

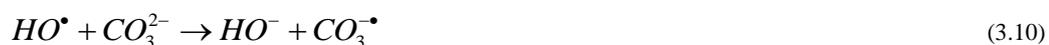
Esse processo tem sido utilizado com êxito na remoção de vários contaminantes presentes em águas e efluentes industriais, incluindo compostos organoclorados (KRALIK *et al.*, 2010), pesticidas organofosforados (BADAWY *et al.*, 2006; OLIVEIRA, 2011) e aromáticos (SAIEN *et al.*, 2012), fenóis e clorofenóis (KARCI *et al.*, 2014), corantes (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006; CHANG *et al.*, 2010) e intermediários farmacêuticos (WOLS *et al.*, 2013).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), o mecanismo mais aceito para a fotólise do H_2O_2 , com comprimento de onda inferior a 280nm, é a quebra da molécula em radicais hidroxila, com um rendimento de dois radicais HO^\bullet para cada molécula de H_2O_2 . As Equações 3.7 a 3.9 mostram a formação do radical HO^\bullet e a oxidação de um composto R.



Uma grande vantagem do processo H_2O_2/UV é a geração de dois radicais hidroxilas por molécula de peróxido fotolisada, além disso, não necessita de uma etapa de separação de sólidos após o processo, uma vez que não são adicionados catalisadores durante o tratamento. Dentre outras vantagens, o peróxido é comercialmente disponível, possui estabilidade térmica, pode ser estocado e apresenta alta solubilidade na água (DANESHVAR *et al.*, 2004). Por outro lado, o H_2O_2 apresenta baixo coeficiente de absortividade em 254 nm, sendo esta a maior desvantagem deste processo (HÖFL *et al.*, 1997). Neste comprimento de onda, a absortividade molar do peróxido de hidrogênio é de apenas $20 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, o que proporciona pequena geração de radicais hidroxila (PARSONS, 2004). Por esse motivo, uma grande quantidade de H_2O_2 é necessária para tratar efluentes com o processo H_2O_2/UV .

Segundo Andreozzi e colaboradores (1999), a fotólise do H_2O_2 em meio aquoso depende do pH e cresce a medida em que condições mais alcalinas são usadas, devido ao alto coeficiente de absortividade molar do ânion HO_2^- . Todavia, em baixos valores de pH (na faixa de 2,5-3,5) o efeito dos capturadores de radicais, especialmente o de íons carbonatos e bicarbonatos, é anulado (GOGATE e PANDIT, 2004a,b). As Equações 3.10 e 3.11 apresentam as reações desses capturadores com o radical hidroxila (CRUZ, 2000).



Além desses capturadores de radical, o próprio peróxido pode atuar capturando o HO•, produzindo o radical hidropoxila (HO₂•), reduzindo a eficiência do processo (Equação 3.12).



Devido à atuação como sequestrador de radical, a concentração do peróxido de hidrogênio adicionada ao meio deve ser cuidadosamente determinada, além disso, formas de adição de H₂O₂ têm sido analisadas. Bandara e colaboradores (1997) fizeram experimentos adicionando peróxido ao longo da reação, ao invés de adicionar toda quantidade no início, e observaram que a taxa de mineralização aumentou. Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo fato do H₂O₂, mesmo em condições ótimas de operação, poder atuar como capturador de HO•, e ainda pela forte ocorrência de intermediários, o que dificulta o alcance do estado pseudo-estacionário.

3.2.6 Fenton e Foto-Fenton

Em 1894, o químico Henry Fenton relatou a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio (FENTON, 1894), porém apenas 40 anos após esse relato foi proposto um mecanismo para essa reação baseado na geração de radical hidroxila (HABER & WEISS, 1934). Essa reação foi então chamada de Fenton e os reagentes utilizados, sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, de reagente de Fenton em homenagem ao químico supra citado (ENGWALL *et al.*, 1999; HUSTON & PIGNATELLO, 1999).

Apesar de descoberto há mais de 100 anos, o reagente de Fenton só começou a ser aplicado para destruição de substâncias orgânicas após os anos 60. Até os anos 90 poucos eram os trabalhos utilizando reação de Fenton para tratamento de efluente, a destacar Eisenhauer (1964) que aplicou o Fenton na indústria e Barbeni e colaboradores (1987) que realizaram o primeiro trabalho utilizando Fenton para a degradação de clorofenóis. Atualmente, vários trabalhos apresentam aplicabilidade do processo Fenton e foto-Fenton para diferentes tipos de contaminantes e matrizes, incluindo pesticidas (VILAR *et al.*, 2012), lixiviado de aterro (UMAR *et al.*, 2010, SILVA *et al.*, 2013),

efluentes têxteis (PUNZI *et al.*, 2012, BLANCO *et al.*, 2014), corantes (PRATO-GARCIA & BUITRÓN, 2013; AYODELE & TOGUNWA, 2014), fármacos (YAMAL-TURBAY *et al.*, 2013; ORBECI *et al.*, 2014).

A reação de Fenton se caracteriza pela dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila altamente reativos, que atacam e destroem os poluentes orgânicos, em meio ácido (NEYENS *et al.*, 2003). A Equação 3.13 descreve a reação de Fenton.



O radical hidroxila pode reagir com o íon Fe^{2+} (Equação 3.14), o qual é considerado um capturador de radical, ou com o poluente orgânico (Equação 3.15), reação desejada, causando sua decomposição química.



Para manter o ciclo da reação é necessário que o íon Fe^{3+} seja convertido novamente a íon Fe^{2+} para favorecer a reação apresentada na Equação 3.13. A regeneração é realizada por meio da decomposição catalítica do H_2O_2 pelo íon férrico (Fe^{3+}), segundo as Equações 3.16 e 3.17 que, por sua vez, pode reagir novamente com o H_2O_2 gerando os radicais HO^\bullet , conforme a Equação 3.13.



Segundo Malik e Saha (2003) e Chu e colaboradores (2004), existem duas fases durante a degradação do poluente pelo reagente Fenton. A fase inicial é altamente ativa e curta. Nessa fase ocorre a oxidação da maior parte dos poluentes e são gerados os intermediários. Na primeira fase, aproximadamente todo radical hidroxila é gerado e uma grande fração do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos é consumida, predominando a reação apresentada na Equação 3.13 (BURBANO *et al.*, 2005).

A segunda fase é caracterizada pela queda na taxa de degradação, contribuindo pouco para a degradação total. Nessa fase, a reação predominante é a representada pela Equação 3.16, já que, nesta fase, o íon férrico prevalece no sistema, gerando radicais hidroperoxila, que continuam decompondo os poluentes, contudo, apresentam baixa capacidade de oxidação comparada a do radical hidroxila (MALIK e SAHA, 2003).

A maior vantagem do processo Fenton é que os reagentes apresentam baixo custo. Além disso, não necessita de aparatos complicados e apresenta simplicidade de operação e caráter homogêneo. Porém, as limitações de pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxido férrico são as maiores dificuldades para a aplicação desse processo (FREITAS, 2008).

Quando assistida por radiação ultravioleta ou visível, a reação de Fenton passa a ser chamada de foto-Fenton e apresenta uma eficiência de degradação ainda maior, em razão da fotorredução de íons férricos, que leva à formação de quantidades adicionais de radical hidroxila (Equação 3.18). Neste caso, além de se ter a geração de dois mols de radical hidroxila para cada mol de peróxido inicialmente decomposto, fecha-se um ciclo catalítico que maximiza a eficiência do sistema (NEYENS *et al.*, 2003).

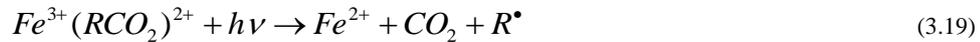


Essa reação é catalítica e dependente do comprimento de onda da luz, sendo que a geração de íons ferroso e radical hidroxila diminui com o aumento do comprimento de onda. De acordo com Mesquita (2004), os comprimentos de onda entre 300 e 400 nm são os mais importantes nas reações de foto-Fenton. Além disso, pode ocorrer a reação Fenton, na qual o Fe^{2+} gerado no processo foto-Fenton reage, gerando radicais hidroxila adicionais, acelerando a remoção dos contaminantes.

Além da reação de foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , ocorre também, no processo foto-Fenton, a foto-descarboxilação do complexo carboxilato férrico e a fotólise do H_2O_2 .

- Foto-descarboxilação do complexo carboxilato férrico: Íons Fe^{3+} formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos, que são formados durante a oxidação fotocatalítica de

poluentes orgânicos, gerando compostos carboxilatos férricos. Esses complexos são fotoquimicamente ativos e geram Fe^{2+} quando irradiados como mostra a Equação 3.19.



- Fotólise do H_2O_2 : a ocorrência de quebra da molécula de H_2O_2 pela irradiação UV é pequena quando estão presentes no meio reacional complexos de ferro. A cisão da molécula de peróxido de hidrogênio gera dois radicais hidroxila, segundo a Equação 3.7.

Quando se trabalha com foto-Fenton alguns pontos devem ser observados:

- ✓ As reações são realizadas em sistemas homogêneos, representando uma importante vantagem em comparação com os processos baseados na irradiação de um fotocatalisador sólido suspenso em uma mistura (WILL *et al.*, 2004), como no caso da fotocatalise;
- ✓ Estruturas aromáticas e heterocíclicas são destruídas de forma preferencial e mais rápida do que as alifáticas (MALETZKY & BAUER, 1998);
- ✓ A eficiência desse processo é prejudicada pela presença de quantidades significativas de sólidos suspensos (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1997);
- ✓ Comparado ao processos H_2O_2/UV e Fenton, o foto-Fenton apresenta a maior eficiência de degradação de poluentes e de utilização do H_2O_2 (ARSLAN & BALCIOĞLU, 1999; GOI & TRAPIDO, 2002);
- ✓ A fotólise dos complexos de Fe^{3+} regenera íons ferrosos, fazendo com que a reação de Fenton em fase clara requeira dosagens menores de sal ferroso se comparado ao processo em fase escura (GOI e TRAPIDO, 2002);
- ✓ Alguns compostos resistentes à oxidação por Fenton, como os ácidos acético, maleico e oxálico, formam complexos fotoativos com o Fe^{3+} . Estes complexos sofrem foto-descarboxilação, resultando na remoção e mineralização dos ácidos (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1997; KAVITHA & PALANIVELU, 2004);

- ✓ Mesmo que o poluente-alvo não possua alta absorvidade molar, em alguns casos, pode ocorrer, durante a reação de foto-Fenton, a formação de intermediários que absorvam fortemente a luz UV. O acúmulo destes intermediários pode provocar o declínio da taxa de reação do poluente-alvo devido à competição pela luz UV disponível e pelos radicais hidroxila (SUNDSTROM *et al.*, 1989).

- *Fatores que influenciam o processo Fenton e foto-Fenton*

Alguns fatores podem influenciar os processos Fenton e foto-Fenton, como a concentração inicial dos íons ferrosos, a concentração de peróxido de hidrogênio, o íons de ferro utilizado (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), pH, entre outros.

O aumento da concentração de ferro leva a maiores taxas de remoção dos poluentes até um certo ponto, a partir do qual posteriores incrementos dessa variável não provocam efeito algum. Por outro lado, uma grande quantidade de ferro contribui para o aumento do teor de sólidos dissolvidos e para a diminuição da translucidez do efluente, o que é prejudicial ao processo foto-assistido.

Cabe ressaltar que ferro em excesso acelera a recombinação dos radicais hidroxila. Portanto, deseja-se que a concentração de ferro seja tal que minimize a recombinação do radical hidroxila e a produção de lodo proveniente dos complexos hidroxilados (GHALY *et al.*, 2001).

Atualmente tem se buscado trabalhar com baixas concentrações de ferro devido aos limites de descarte desse composto imposto pelas diferentes legislações ambientais, para que não haja necessidade de remoção do mesmo, uma vez que após o tratamento recomenda-se a realização de coagulação química a fim de manter concentração de ferro dentro dos limites da legislação. No Brasil, a legislação atual define 15 mg L^{-1} como o limite para descarte de ferro, segundo a resolução CONAMA 430 (CONAMA, 2011), porém, em países como Portugal, a norma é mais restritiva apresentando um limite de descarte de ferro de 2 mg L^{-1} , segundo o Decreto-Lei nº 236 (DECRETO-LEI, 1998).

O aumento da concentração de peróxido de hidrogênio também favorece esses processos, entretanto, a adição excessiva não incrementa o desempenho do processo podendo ainda provocar a redução da eficiência, uma vez que esse reagente, estando em excesso, funciona como sequestrador de radical hidroxila, como mostra a Equação 3.12 (CHAMARRO *et al.*, 2001; MALATO *et al.*, 2009). Dessa maneira, para cada tipo de efluente é necessária a investigação da concentração adequada de peróxido de hidrogênio.

A dosagem de peróxido de hidrogênio deve ser ajustada de forma que seja totalmente utilizada, pois seu excesso pode acarretar reações não produtivas, levando à queda na eficiência. A taxa de adição de peróxido no meio também influencia a reação. Segundo Cavalcante (2005), fazer adições de peróxido durante o processo ao invés de adicioná-lo todo no início da reação pode ser uma alternativa para evitar a captura do radical e a queda na eficiência de degradação.

O íon ferro utilizado no processo também afeta a reação de Fenton e foto-Fenton. Em muitas aplicações não há muita diferença quando se utiliza sais ferrosos ou férricos. Entretanto, muitos pesquisadores sugerem que se inicie a reação com íon ferroso, para evitar a fase lag, período na qual a remoção de poluentes é quase nula. Essa fase ocorre quando Fe^{3+} é utilizado no início da reação. É um período de conversão do Fe^{3+} a Fe^{2+} para posterior formação do radical hidroxila e degradação do poluente. Ao comparar a adição isolada de Fe^{2+} ou Fe^{3+} e a adição de uma mistura desses íons, Lu e colaboradores (1997) sugeriram que a sequência mais eficiente seria $\text{Fe}^{2+} > (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) > \text{Fe}^{3+}$.

O pH é um parâmetro que afeta significativamente a degradação do poluente quando se trabalha com processo Fenton e foto-Fenton. O pH do meio reacional afeta a oxidação dos compostos orgânicos, tanto inibindo a formação do radical hidroxila como alterando a forma do catalisador. O pH entre 2,8 e 3,0 tem se mostrado como valor ótimo de operação para a maioria das aplicações (ANDREOZZI *et al.*, 1999; LANGE *et al.*, 2006).

Nos sistemas irradiados, as espécies hidrolíticas do ferro são fotolisadas, sendo que o pH determina a espécie de ferro presente no meio reacional. Em pH abaixo de 2,5 a velocidade de degradação diminui apesar das espécies de ferro permanecerem

solúveis, pois alta concentração de H^+ pode sequestrar radicais hidroxila. Já em pH 2,5 – 5,0 a espécie $FeOH^{2+}$ é predominante e sua atividade é maior que as das outras espécies de ferro, ela absorve luz significativamente na faixa UV e produz radical hidroxila com eficiência, provavelmente por isso se obtenha melhores resultados nessa faixa de pH (MALIK & SAHA, 2003). Em pH superior a 4 ocorre formação de hidróxidos de ferro, precipitando o Fe^{3+} e diminuindo a concentração de Fe^{2+} , minimizando a interação com o peróxido de hidrogênio e a produção de radical HO^\bullet (PÉREZ *et al.*, 2002; GOGATE & PANDIT, 2004a,b). A Figura 3.4 apresenta as espécies de ferro em diversos pH.

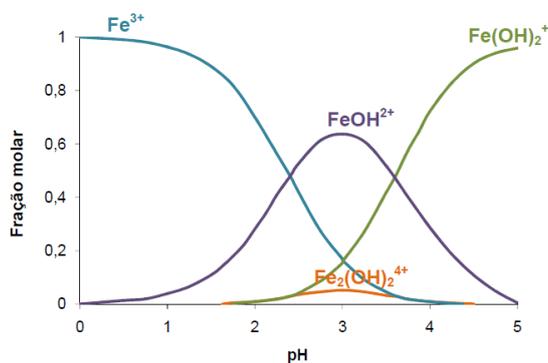


Figura 3.4 Especiação dos complexos de ferro(III) em função do pH da solução aquosa ($[Fe^{3+}]_{TOT} = 1mM$; $T = 25^\circ C$) (MACHULECK, 2007).

A estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e fofo-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há necessidade de ajuste de pH, além da necessidade de neutralização antes do descarte em corpos d'água. Uma forma de superar a limitação em relação ao pH é a utilização de complexos de ferro, visando sua estabilização até valores de pH próximos à neutralidade (HUANG *et al.*, 2012; BATISTA & NOGUEIRA, 2012; TROVÓ *et al.*, 2012; CARRA *et al.*, 2014a; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014).

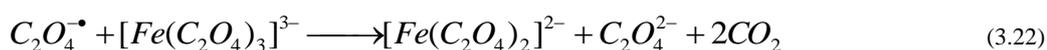
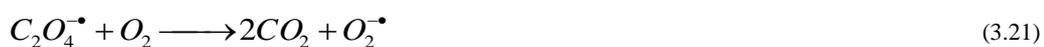
3.2.6.1 Complexos de Ferro

Uma alternativa para realização de reação de foto-Fenton em pH mais elevado é a utilização de complexos orgânicos de ferro. O emprego desses complexos tem sido destacado como vantajoso devido à estabilidade do ferro em uma faixa de pH mais ampla em relação àquela na ausência de complexos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Segundo Monteagudo e colaboradores (2010 a,b), esse processo se baseia na geração de espécies intermediárias altamente reativas como o radical hidroxila (HO[•]), oxigênio singlete (¹O₂) e radical superóxido (O₂^{•-}) e proporciona uma fonte de baixo custo para a geração das espécies radicalares citadas.

Além do aumento da faixa de pH, os complexos de ferro permitem expandir a gama útil do espectro UV, aumentando a eficiência de absorção da luz. O peróxido de hidrogênio tem um máximo de absorção a 220 nm e só pode absorver fótons abaixo de 320 nm, já o ferrioxalato, que é o complexo de ferro mais estudado, é capaz de estender a banda de absorção até 500 nm (MONTEAGUDO *et al.*, 2012). Esta característica espectral dos complexos de ferro é muito interessante quando se utiliza a luz solar, pois a radiação visível compreende a maior parte do espectro solar. O processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato e luz solar é de 25 a 45 vezes mais eficiente na degradação de poluentes orgânicos do que processos empregando Fe²⁺/H₂O₂/UV ou TiO₂/H₂O₂/UV (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996 a,b; PIGNATELLO *et al.*, 1999).

Os complexos com Fe³⁺ são formados com policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) e sofrem rápida reação fotoquímica sob irradiação solar, gerando Fe²⁺ (ZEEP *et al.*, 1992; HUSTON & PIGNATELLO, 1996). O ferrioxalato de potássio (FeOx) tem sido amplamente utilizado em processos foto-Fenton (KATSUMATA *et al.*, 2010; CHAUDHURI *et al.*, 2013a,b; WELLER *et al.*, 2013), ele é sensível a irradiação para comprimentos de onda entre 200 e 500 nm, gerando Fe²⁺ e CO₂ em meio ácido, com rendimento quântico conhecido (Equação 3.20 a 3.22).

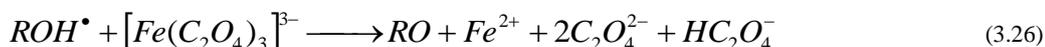


O rendimento quântico é a medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica e é definido como o número de mols de um produto formado, ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos (HATCHARD & PARKER, 1956). Na reação de foto-Fenton, o rendimento quântico de geração de Fe²⁺ é relativamente baixo, em torno de 0,14 em 313 nm. Na presença de ferrioxalato, o

rendimento quântico passa a ser 1,24 em 300 nm. O Fe^{2+} formado reage com o peróxido de hidrogênio, gerando os radicais hidroxila, conforme Equação 3.23 (KWAN & CHU, 2003).



Outra vantagem quando se trabalha com foto-Fenton mediado por ferrioxalato está relacionada à formação de radicais (HISLOP & BOLTON, 1999). O radical HO^\bullet ataca o composto orgânico formando outros radicais (Equação 3.24). Nas reações de foto-Fenton, esses radicais reagem com o oxigênio formando o radical hidroperoxila (Equação 3.25) que também atua no POA, porém apresenta um poder oxidativo menor que o do radical hidroxila. Na presença de ferrioxalato não ocorre a formação de radicais menos oxidantes e sim a geração contínua de Fe^{2+} , conforme Equação 3.26, que reage rapidamente com peróxido de hidrogênio (reação de Fenton).



Normalmente, a razão molar estequiométrica ferro-oxalato mais eficiente é de 1:3 (PIGNATELLO *et al.*, 2006; MONTEAGUDO *et al.*, 2010c). No entanto, quando a proporção molar é inferior a três, o sistema estará com oxalato insuficiente e pode ocorrer a redução do rendimento de regeneração do íon ferroso.

É importante ressaltar que, o uso de complexos orgânicos de ferro aumenta a concentração de matéria orgânica no sistema, e esse fato poderia ser considerado uma desvantagem, entretanto, tem-se verificado que o aumento da concentração de matéria orgânica não prejudica o sistema, uma vez que os ligantes são totalmente mineralizados durante o processo (LEE *et al.*, 2003).

O processo mediado por ferrioxalato tem sido estudado para degradação de diversos poluentes como clorofenóis (KUSIC *et al.*, 2011 a,b), corantes (CHENG *et al.*, 2011), poluentes emergentes (KLAMERTH *et al.*, 2011), efluente vinícola (MONTEAGUDO *et al.*, 2012), pesticidas (CHAUDHURI *et al.*, 2013b), compostos

farmacêuticos (TROVÓ *et al.*, 2012; MONTEAGUDO *et al.*, 2013; BATISTA *et al.*, 2014), entre outros.

Outros complexos de ferro também podem ser utilizados na reação de foto-Fenton modificada, como por exemplo, o ferro-citrato ou o EDDS. O ferro-citrato apresenta rendimento quântico de formação de Fe^{2+} um pouco menor do que o ferrioxalato, porém, esse composto é menos tóxico e pode ser usado em altos valores de pH (até pH = 9) (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Batista e colaboradores (2014) investigaram o uso de diferentes complexos de ferro na degradação de antibióticos e verificaram que a presença de ferrioxalato tinha um efeito maior na degradação do composto quando comparado com ferro-citrato ou complexos de ferro com a água.

3.2.7 Fotocatálise Heterogênea

O processo conhecido como fotocatálise heterogênea gera radical hidroxila através da irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, com luz ultravioleta em comprimento de onda abaixo de 400 nm.

Esse processo se baseia na absorção de energia de fótons provenientes da radiação UV pelo fotocatalisador. Os fotocatalisadores possuem 2 regiões energéticas: a banda de valência (BV), região de energia mais baixa, onde os elétrons não possuem movimento livre, e a banda de condução (BC), região de energia mais alta, onde os elétrons são livres para se moverem através do sólido, resultando em uma condutividade elétrica, sendo que entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia, criando o par elétron/lacuna propiciando as reações de degradação.

A escolha do fotocatalisador é de suma importância sendo que os critérios para selecionar um bom semicondutor são: um adequado potencial redox da banda de valência, de modo que seja suficientemente positivo para promover facilmente a mineralização da matéria orgânica; sua foto ativação deve situar-se dentro, ou nas proximidades, do intervalo de radiação UV-Visível; deve apresentar resistência à fotocorrosão, baixa toxicidade e elevada área específica (NOGUEIRA e JARDIM,

1998; DOMÈNECH *et al.*, 2001; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006). Além disso, Feltrin (2010) acrescenta que o semicondutor deve apresentar alta eficiência quântica e alta estabilidade química. A literatura menciona diversos catalisadores semicondutores usados em fotocatalise, como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , kaolin, SiO_2 , ZnS , CdS , V_2O_5 e Al_2O_3 (FELTRIN, 2010; LI *et al.*, 2012; TIAN *et al.*, 2012; HELALI *et al.*, 2013; KHANNA & SHETTY, 2014).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em água e efluente. A escolha do TiO_2 está relacionada ao fato desse ser atóxico, apresentar baixo custo e estabilidade química numa ampla faixa de pH, ser muito resistente a fotocorrosão e ativo a temperatura ambiente, além da possibilidade de imobilização sobre suportes e ativação por luz solar (GUIMARÃES *et al.*, 2010; NAKAMURA & VAZ, 2011). Esse fotocatalisador tem sido extensivamente estudado e utilizado numa variedade enorme de aplicações tecnológicas, como na redução de metais pesados (ZHANG *et al.*, 2012), na degradação de cianotoxinas (VILELA *et al.*, 2012), na inativação de micro-organismos (GUIMARÃES *et al.*, 2010; RAHIM *et al.*, 2012), na remoção de contaminantes perigosos como pesticidas, herbicidas, agentes patogênicos, vírus, coliformes e esporos (CHONG *et al.*, 2010; AFFAM & CHAUDHURI, 2013), na degradação de fenóis, polifenóis e fenóis clorados (GRABOWSKA *et al.*, 2012), degradação de compostos farmacêuticos (DE LA CRUZ *et al.*, 2013), entre outras.

A energia de “band-gap” entre a banda de condução e a banda de valência do TiO_2 é considerada uma energia moderada e corresponde a 3,2 eV, o que possibilita a fotoativação dos elétrons e possui propriedades associadas para absorver luz UV abaixo de 387 nm (SAUER, 2002).

- *Fotoativação do semi condutor (Dióxido de titânio)*

O TiO_2 , em seu estado normal, apresenta níveis de energia não contínuos e, por isso, não conduz eletricidade. Quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap” ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna, como mostra a Equação 3.27.



Essas cargas podem sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H₂O, OH⁻, O₂ e compostos orgânicos. De acordo com Chong e colaboradores (2010), deve-se notar que todas estas reações em fotocatalise são atribuídas à presença de oxigênio dissolvido e de moléculas de água. Sem a presença de moléculas de água, os radicais HO[•] não poderiam ser formados e não ocorreria a degradação de compostos orgânicos em fase líquida. A Figura 3.5 representa o mecanismo simplificado da fotoativação de um catalisador semiconductor.

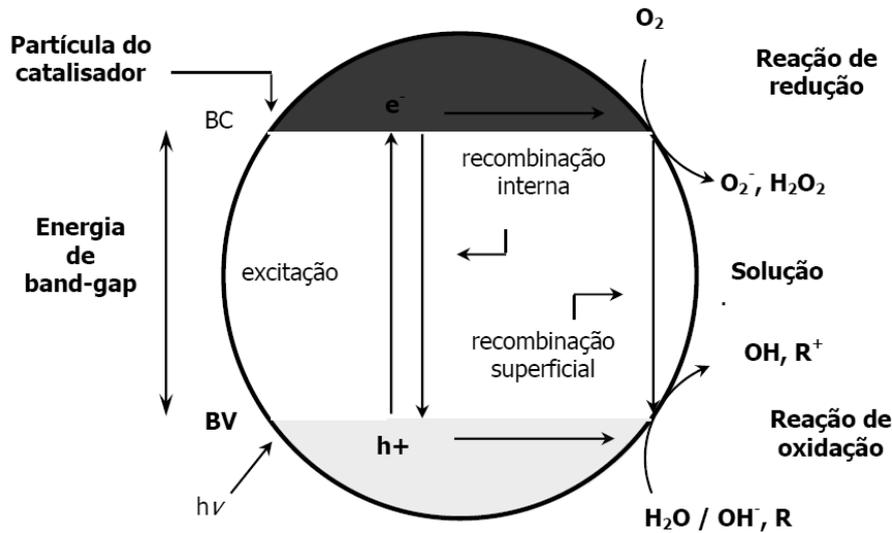


Figura 3.5 Fotoativação do catalisador (Adaptado de SURI *et al.*, 1993).

Os radicais hidroxila são produzidos por reações de oxidação que podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou íons hidroxila (Equação 3.28 e 3.29, respectivamente). A reação de redução ocorre entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido (Equação 3.30), que pode produzir peróxido de hidrogênio, que, por sua vez, produz radicais hidroxila (Equação 3.31 e 3.32) (SURI *et al.*, 1993).





Portanto, o fotocatalisador sob irradiação promove a transição eletrônica de um elétron formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO₂ e H₂O e subprodutos inorgânicos e reduzindo metais dissolvidos (NAKAMURA & VAZ, 2011; LOPES *et al.*, 2012).

Vale mencionar que o dióxido de titânio é encontrado na natureza de quatro formas cristalinas, anatase e rutilo (tetragonal), brookita (ortorrômbico) e TiO₂(B) (monoclínico), entretanto, apenas as estruturas anatase e rutilo são produzidas comercialmente (SAUER, 2002; LEE *et al.*, 2009). A energia “band-gap” da forma anatase (3,23 eV, 384 nm) é maior que a da forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (CARP *et al.*, 2004). Segundo Fujishima e colaboradores (2000), Sauer (2002) e Carp e colaboradores (2004), o catalisador mais empregado para estudos fotocatalíticos é o P-25 da Degussa que apresenta composição de aproximadamente 75% anatase e 25% rutilo (MALATO *et al.*, 2009).

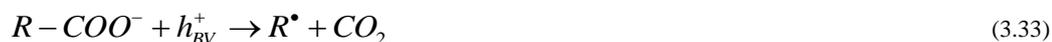
- *Mecanismo de degradação fotocatalítica*

A degradação fotocatalítica utilizando um semicondutor é vista como um método promissor para a remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos de um efluente.

Na fotocatalise heterogênea, a oxidação de um composto pode ocorrer por 3 vias distintas (DOMÈNECH *et al.*, 2001; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006):

- Transferência direta de elétrons (redução) à substâncias adsorvidas sobre o fotocatalisador, como pode ocorrer com ácidos carboxílicos (Equação 3.33);

- Formação de espécies intermediárias fortemente oxidantes, como o radical hidroxila e o superóxido, formados, respectivamente, por oxidação da água e redução do oxigênio adsorvido no catalisador (Equação 3.34);
- Ambos os processos de forma simultânea.



Desta forma, por meio dos diferentes mecanismos que envolvem as lacunas fotogeradas ou os radicais hidroxila formados, diversos compostos tóxicos e nocivos podem ser oxidados por esse processo, incluindo fenóis, organoclorados, surfactantes, corantes, compostos farmacêuticos e resíduos agroquímicos (L'AMOUR *et al.*, 2008; GIRALDO *et al.*, 2010; KHATAEE *et al.*, 2011; WANG & YU, 2013).

Apesar de ser um método promissor, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas limitações, dentre as quais pode-se citar a necessidade de fontes artificiais de radiação, o que acaba encarecendo o processo; o baixo rendimento quântico do processo para elevadas concentrações de fotocatalisador, em razão da baixa penetração da radiação em um meio que contém uma fina suspensão de partículas; a necessidade de agentes sequestrantes de elétrons (tipicamente o oxigênio) de maneira a favorecer o processo de separação de cargas e aumentar o tempo de vida do par elétron/lacuna e a dificuldade de remoção dos fotocatalisadores ao final do processo (HERRMANN *et al.*, 1993).

A remoção do TiO₂ após o tratamento da água é o principal obstáculo para sua aplicação no processo industrial. O tamanho de partícula, a grande razão área-volume e a energia de superfície geram forte tendência para a aglomeração do catalisador durante operação. Estas partículas aglomeradas são altamente prejudiciais do ponto de vista da preservação do tamanho de partícula, diminuindo assim, o tempo de vida do fotocatalisador (CHONG *et al.*, 2010). As etapas de remoção do material por filtração da água trazem consigo o problema de encarecer o processo (LEME, 2010).

Para evitar esses inconvenientes, que dificultam o desenvolvimento de sistemas para operação em grande escala (ZHU *et al.*, 2000), muitas alternativas têm sido

propostas, dentre as quais se destacam a utilização de radiação solar (ROBERT & MALATO, 2002; KHAN *et al.*, 2010; VILELA *et al.*, 2012; RIZZO *et al.*, 2014), o emprego de semicondutores imobilizados (ZABAR *et al.*, 2012; RUBIO *et al.*, 2013) e o uso de processos fotoeletroquímicos (OHTANI, 2010; KHATAEE & ZAREI, 2011; FAKHOURI *et al.*, 2014).

- *Fatores que influenciam o processo de fotocatalise*

Os processos fotocatalíticos podem sofrer influência de diversos fatores, como concentração do contaminante orgânico, presença e concentração de oxidantes auxiliares (H₂O₂), característica da fonte luminosa, concentração e forma cristalina do TiO₂, temperatura, pH, presença de ânions, entre outros.

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico, sendo que, inicialmente, ela aumenta com o aumento da concentração de substrato, entretanto, após atingir um valor crítico, a taxa de oxidação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo (CARP *et al.*, 2004).

Além disso, a eficiência de degradação dos compostos está ligada ao desempenho do catalisador, que depende da sua forma, concentração, entre outros. Para sistemas nos quais o fotocatalisador encontra-se em suspensão, sua concentração é um fator extremamente importante, estando diretamente relacionada à quantidade de poluente disponível. O excesso de catalisador pode ocasionar aglomeração de suas partículas e a opacidade do meio, dificultando a passagem de luz (CARP *et al.*, 2004; CHONG *et al.*, 2010). Portanto, existe uma concentração ótima para cada caso, a fim de evitar o excesso de fotocatalisador e garantir a absorção eficiente de fótons, as quais devem ser determinadas experimentalmente (ANDREOZZI *et al.*, 2000; GAYA & ABDULLAH, 2008; HERRMANN, 2010).

Em relação à forma cristalina do fotocatalisador, o dióxido de titânio pode apresentar algumas formas distintas, sendo que a mais ativa é a estrutura anatase, por possuir melhores propriedades fotocatalíticas, além de apresentar alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron/lacuna.

A intensidade luminosa também influencia, fortemente, a degradação fotocatalítica. A radiação UV é a que gera os fótons necessários para o início das reações de fotocatalise. A energia desses fótons depende da intensidade da luz fornecida ao processo fotocatalítico e do seu comprimento de onda, sendo que, quanto maior essa energia, maior a quantidade de radicais oxidantes liberados no meio reacional. Para um comprimento de onda fixo, a taxa de degradação fotocatalítica aumenta conforme o aumento da intensidade da luz (GAYA & ABDULLAH, 2008).

Para o TiO_2 , a energia de “band-gap” é de 3,2 eV, que corresponde a um comprimento de onda de 387 nm (HERRMANN, 1999). Isto possibilita a utilização da luz solar como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície da terra. Segundo Alaton e colaboradores (2002), a fotocatalise heterogênea se torna uma técnica mais atrativa economicamente em relação aos outros processos oxidativos avançados quando se utiliza a luz solar, entretanto, depende do tempo/clima e de maiores requisitos de área para exposição do efluente.

A fotocatalise também pode sofrer alterações em função do pH, que pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência. Uma característica do TiO_2 a ser considerada é o seu pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}). O pH_{pcz} é definido como o pH no qual a superfície de um óxido encontra-se eletricamente neutra. O pH_{pcz} do dióxido de titânio está entre 5,2 e 6,3, esse valor depende do método de síntese (KOSMULSKI, 2006), para pH abaixo deste valor as partículas do fotocatalisador estão positivamente carregadas, enquanto que acima do pH_{pcz} estão negativamente carregadas (MALATO *et al.*, 2009). Portanto, fica evidente a dependência do pH reacional com a adsorção de substratos sobre a superfície do TiO_2 , a qual é uma característica desejável para alcançar a máxima eficiência de oxidação (ACEITUNO *et al.*, 2002).

Algumas substâncias podem interferir no processo fotocatalítico, inibindo ou acelerando a velocidade de degradação dos compostos. Alguns ânions inorgânicos, como cloreto, sulfato e fosfato inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização de 20-70%, devido à adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, competindo pela adsorção do contaminante.

3.2.8 Contribuição das Espécies Reativas de Oxigênio nos Processos Oxidativos Avançados

Nos processos oxidativos avançados, as principais espécies oxidativas envolvidas na degradação do poluente orgânico são o oxigênio e as espécies radicalares derivadas do oxigênio (HO^\bullet , $^1\text{O}_2$, $^3\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet) (OPPENLÄNDER, 2007). Detectar ou isolar as espécies de radicais ainda é uma tarefa difícil, especialmente quando vários radicais estão presentes no sistema (HAN *et al.*, 2011). O método mais utilizado para definir a contribuição de cada espécie no processo oxidativo avançado é a captura de radical, no qual se utiliza um reagente, conhecido como *scavenging*, que sequestra um radical específico, deixando apenas os demais atuarem na degradação.

Atualmente, os agentes sequestrantes mais utilizados são 1-4-benzoquinona (eliminador de radical superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$), azida de sódio (eliminador de oxigênio singlete, $^1\text{O}_2$), iodeto de potássio (eliminador de radical hidroxila e oxigênio triplete, HO^\bullet e $^3\text{O}_2$), d-manitol (eliminador de radical hidroxila, HO^\bullet) (DÍAZ-SALAZAR, 2010; MONTEAGUDO *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2012).

3.2.9 Processos Oxidativos Avançados Solar

A principal fonte de custo durante a operação de um processo fotocatalítico para tratamento de águas e efluentes é a geração artificial de fótons. Nesse sentido, sugere-se a utilização da energia solar como uma alternativa econômica e ecologicamente viável, uma vez que se trata de uma fonte inesgotável de energia (BAHNEMANN, 2004). Alguns autores afirmam que existem possibilidades de reduzir custos operacionais dos POA com a utilização da radiação natural, mantendo-se padrão igual ou superior em relação à remoção dos compostos recalcitrantes, persistentes ou tóxicos.

A disponibilidade da radiação solar, também denominada energia total incidente sobre a superfície terrestre, é um parâmetro que deve ser avaliado quando se deseja trabalhar com energia solar. Esta depende das condições atmosféricas (nebulosidade, umidade relativa do ar, entre outros), da latitude do local e da posição no tempo (hora

do dia e dia do ano) em função do movimento de translação que a Terra descreve ao redor do sol.

A realização de estudos fotocatalíticos com energia solar no Brasil e em Portugal é favorecida, pois esses dois países apresentam grande disponibilidade de radiação solar. Portugal é um dos países da Europa com maior disponibilidade de radiação solar, quer em número de horas de insolação, quer em termos de radiação global solar anual, encontrando-se numa posição privilegiada para o aproveitamento desta energia renovável, não poluente e sem custos. Já o Brasil, possui a maior parte do seu território localizada relativamente próxima da linha do Equador, de forma que não são observadas grandes variações na duração solar diária. Com isso, o alto nível de insolação nessa região indica a viabilidade da aplicação de POA com irradiação natural para degradação de efluentes contribuindo para uma produção mais limpa.

Apesar das diferentes características climáticas observadas em todas as regiões brasileiras, a média anual de irradiação global apresenta uniformidade, com médias anuais relativamente altas em todo o país. Informações do Atlas Brasileiro de Energia Solar (PEREIRA *et al.*, 2006) indicam que o valor máximo de irradiância global ocorre no norte do estado da Bahia ($6,5 \text{ kWh m}^{-2}$) enquanto a menor irradiação global ocorre no litoral norte de Santa Catarina ($4,25 \text{ kWh m}^{-2}$). A Figura 3.6 apresenta a média anual de irradiação solar no Brasil. Entretanto, apesar da diferença de irradiação, as regiões com menores índices de radiação apresentam grande potencial de aproveitamento energético.

Devido à elevada disponibilidade desta fonte de radiação sem custo e livre, torna-se, extremamente atrativa, a possibilidade de aplicação de POA com base em radiação solar para o tratamento de efluentes com micropoluentes no Brasil e em Portugal.

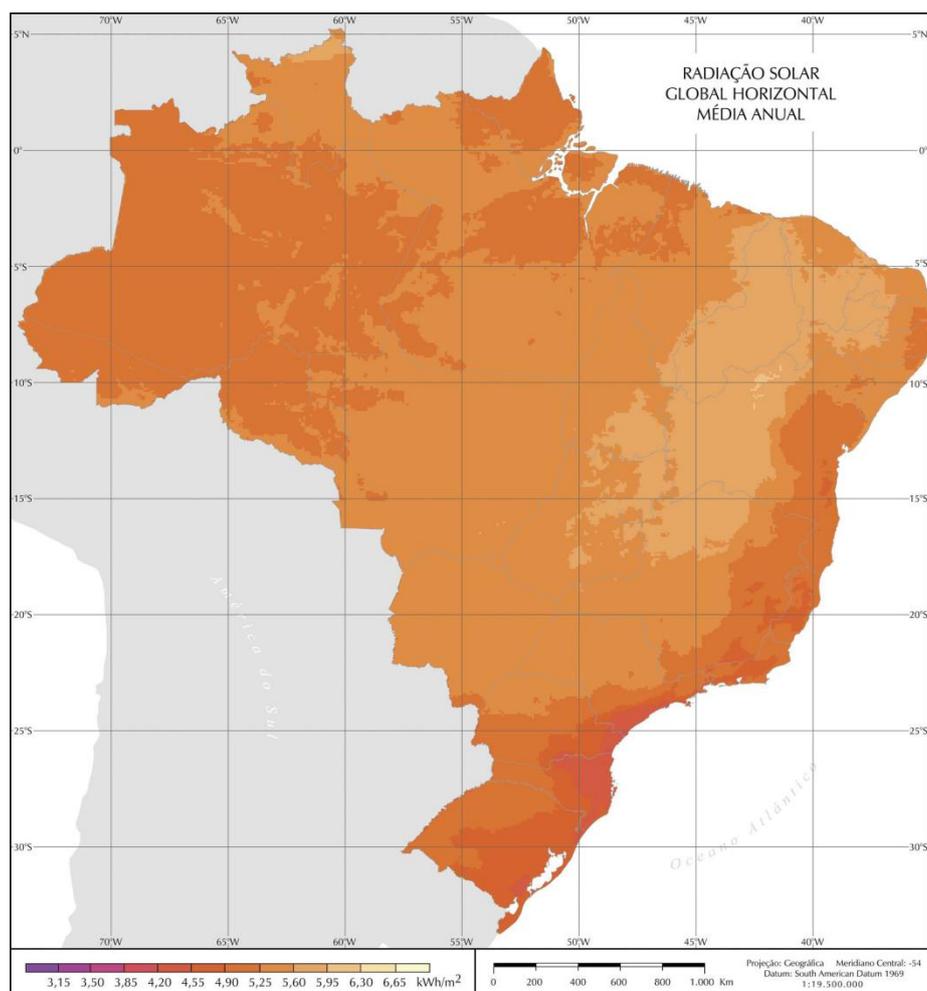


Figura 3.6 Média anual de irradiação solar global (PEREIRA *et al.*, 2006).

3.2.9.1 Reatores Fotocatalíticos Solares

Vários reatores fotocatalíticos solares para tratamento de água e efluente foram desenvolvidos e testados nos últimos 20 anos. A eficiência de degradação de diferentes classes de compostos orgânicos tóxicos tem tornado os processos foto-Fenton e fotocatalise ativado por luz solar bastante atrativos (ZAPATA *et al.*, 2010; GONZALEZ-OLMOS *et al.*, 2012; AGULLÓ-BARCELÓ *et al.*, 2013; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014).

Os primeiros equipamentos utilizados para processos fotoquímicos solares foram desenvolvidos com base nos projetos dos coletores solares térmicos, que têm muitos anos de existência e cuja tecnologia já se encontrava relativamente estabelecida

(MALATO *et al.*, 2007). Os reatores cilíndricos parabólicos (PTC – *Parabolic-trough concentrators*) foram os primeiros reatores a serem adaptados para processos fotoquímicos. Estes coletores são compostos por uma estrutura que suporta uma superfície parabólica concentradora refletora, com um sistema de controle que permite mover automaticamente a superfície de forma que o plano da abertura do coletor se mantenha perpendicular aos raios solares, permitindo a concentração da radiação solar no tubo onde passa o fluido, conforme a Figura 3.7 (MALATO *et al.*, 2007; VILAR & BOAVENTURA, 2008).



Figura 3.7 Reator PTC instalado na plataforma solar de Almeria (MALATO *et al.*, 2007).

Esses coletores fazem uso eficiente da radiação direta incidente, permitindo usar um tubo com área menor, no entanto, aquece o efluente de forma exagerada. Cabe ressaltar que nos processos fotocatalíticos, o importante é maximizar a quantidade de fótons incidentes que chega ao reator, para promover uma reação catalítica, e não térmica. O ideal é que a temperatura do sistema não seja muito elevada, pois pode haver decréscimo na eficiência do processo devido à decomposição de alguns reagentes pela elevada temperatura, como o H_2O_2 . Além disso, esses reatores apresentam um custo elevado devido ao sistema automatizado de controle e baixas eficiências óticas e quânticas (MALATO *et al.*, 2007; MALATO *et al.*, 2009). Outra desvantagem desse reator é o fato de utilizar apenas a fração direta da radiação, não conseguindo absorver a radiação difusa, sendo que, em dias úmidos e nublados, a radiação UV encontra-se mais na forma difusa (GOSWAMI, 1997).

No final dos anos 80, quando começaram os estudos de fotocatalise aplicados ao tratamento de efluentes este tipo de reator foi bastante utilizado, entretanto, atualmente, ele está em desuso, devido ao elevado custo de montagem e de operação. Outros tipos

de reatores solar são mais adequados por serem de menor custo e mais eficientes para aplicação fotocatalítica e por utilizarem a radiação direta e difusa. Além disso, devido à elevação da temperatura da água, seu uso é mais indicado para aplicações térmicas (MOTA, 2010).

Os reatores não concentradores foram testados para substituir os PTCs por serem de menor custo, uma vez que não possuem controle automatizado e nem movimentos, sendo estáticos. Apresentam ainda como vantagem o fato de absorverem tanto a radiação difusa quanto a direta e terem eficiências quântica e ótica mais elevadas (MALATO *et al.*, 2007; VILAR & BOAVENTURA, 2008). Porém, necessitam de uma maior área de coletor para satisfazer as necessidades de radiação para um mesmo volume de efluente, quando comparada com a dos PTCs (MALATO *et al.*, 2009). A captação de energia solar é máxima para estes reatores quando a inclinação a que são posicionados coincide, aproximadamente, com a latitude do local (MALATO *et al.*, 2004).

Alguns tipos de reatores não concentradores são conhecidos, como por exemplo:

- Filme laminar (*free-falling film*): o efluente a ser tratado flui através de um plano inclinado contendo catalisador fixado à superfície, conforme Figura 3.8 (ALFANO *et al.*, 2000);
- Prato plano pressurizado (*pressurized flat plate*): consiste em dois discos entre os quais o líquido circula (DILLERT *et al.*, 1999);
- Tanques solares: tanques pequenos e rasos (GIMÉNEZ *et al.*, 1997).



Figura 3.8 Coletor não concentrador tipo filme laminar localizado na plataforma de Almeria (GUILLARD *et al.*, 2003).

A combinação dos reatores cilindros parabólicos concentradores com os sistemas não concentradores originou os coletores parabólicos compostos (CPC - *Compound Parabolic Collectors*). Atualmente, os CPC têm sido considerados a melhor opção para aplicação em processos fotoquímicos (Figura 3.9). Os CPC são compostos por um reator tubular que se encontra no vértice de uma superfície refletora constituída por 2 parábolas truncadas (MALATO *et al.*, 2009). Essa geometria permite que a luz incidente em todas as direções seja refletida no eixo focal do coletor, captando tanto a radiação direta como grande parte da radiação difusa.



(a)



(b)

Figura 3.9 Reatores CPC: (a) – planta piloto de CPC localizada na plataforma de Almeria (MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2012), (b) – planta piloto de CPC utilizado em uma estação de tratamento de chorume (SILVA *et al.*, 2013).

Este reator combina as vantagens dos coletores concentradores e não concentradores, pois tem propriedades concentradoras da radiação derivadas da forma parabólica e, por outro lado, são estacionários, permitindo assim a absorção da radiação

difusa. Não apresenta custos com sistema de controle automatizado e tem boas condições de resistência às condições atmosféricas além de impedir o sobreaquecimento (MALATO *et al.*, 2007; VILAR & BOAVENTURA, 2008). A Figura 3.10 apresenta a distribuição da radiação refletida na parte interior do tubo.

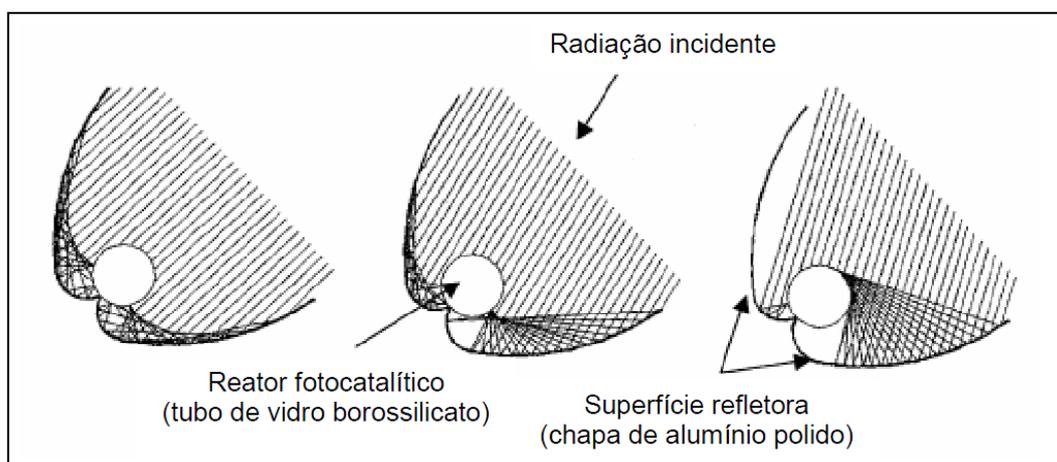


Figura 3.10 Esquema da radiação solar refletida em um reator do tipo CPC (Adaptado de McLOUGHLI *et al.*, 2004).

O fator de concentração de um CPC é dado pela Equação 3.35.

$$C_{CPC} = \frac{1}{\text{sen}\theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (3.35)$$

Onde θ_a é o semi-ângulo de aceitação, a é o perímetro do tubo e r é o raio do tubo.

Nas aplicações de processos fotoquímicos, o ângulo (θ_a) varia entre 60° e 90° . O caso especial ocorre quando o ângulo é igual a 90° , que corresponde a $C_{CPC}=1$ (sistema não concentrador), nesse caso toda radiação UV que atinge a abertura parabólica do CPC, direta ou difusa, pode ser absorvida e dirigida para o tubo central (MALATO *et al.*, 2007)

Em termos de materiais que compõem o CPC, os espelhos têm que ser feitos de um material que seja bastante refletor na gama dos 300-400 nm (radiação UV). Assim sendo, a melhor opção é a utilização de espelhos revestidos com alumínio, visto que têm uma durabilidade aceitável ao ar livre e um custo razoável. Já os tubos devem ser cilíndricos e feitos de um material transmissível à radiação UV, resistentes à corrosão, inertes, e capazes de suportar temperaturas da ordem dos 70-80 °C. O material mais

utilizado é o vidro de borossilicato com baixo conteúdo em ferro, que tem boas propriedades transmissoras no UV, interrompendo apenas abaixo de 285 nm (MALATO *et al.*, 2004; VILAR & BOAVENTURA, 2008).

Pesquisas recentes mostram que os reatores fotoquímicos do tipo coletores parabólicos compostos são eficientes na remoção de micropoluentes quando utilizados para reação de fotocatalise heterogênea (SOUSA *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2013; PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013a) e foto-Fenton (MICHAEL *et al.*, 2012a; PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013b; CARRA *et al.*, 2014b).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo apresenta os procedimentos utilizados para a realização dos experimentos, assim como a descrição das unidades experimentais, equipamentos utilizados e as condições operacionais empregadas nos coletores parabólicos compostos (CPC).

Além disso, uma descrição das metodologias analíticas utilizadas será apresentada.

4.1 Efluente

4.1.1 Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA)

Para o estudo com hidrocarboneto policíclico aromático utilizou-se o fluoreno (para síntese da Merck). Em virtude da baixa solubilidade dos HPA, a qual decresce com o aumento da massa molar, o estudo desses compostos pode ser prejudicado, por isso deve-se adicionar solventes orgânicos (MeOH, ACN ou 2-propanol), chamados também de cossolventes ou modificantes orgânicos, para aumentar a solubilidade dos HPA (CAVALCANTE, *et al.*, 2007).

Foi preparada duas soluções mãe utilizando dois cossolventes, o metanol e a acetonitrila. A solução mãe preparada a partir do metanol apresentou uma concentração de fluoreno de 2500 mg L^{-1} e a preparada a partir da acetonitrila, 7400 mg L^{-1} . Como os dois cossolventes são compostos orgânicos, a degradação do HPA foi analisada em relação a esses compostos, e não como solução pura.

Para cada experimento foram utilizados 15 litros de efluente, que foi preparado com água destilada e alguns mililitros da solução mãe até se atingir a concentração

desejada de fluoreno. Entretanto, como o fluoreno apresenta baixa solubilidade, verificou-se uma dificuldade em se manter sempre a mesma concentração.

4.1.2 Fármacos

Os fármacos empregados no estudo foram os antibióticos a Trimetoprima (TMP) e o Sulfametoxazol (SMX). Os experimentos foram realizados utilizando efluente sintético de duas formas distintas, inicialmente empregando o composto puro separadamente e posteriormente enriquecendo um efluente doméstico, após tratamento biológico, com o fármaco.

A concentração inicial de antibiótico utilizada nos experimentos foi de 20 mg L^{-1} . Apesar de estar muito acima da encontrada no meio ambiente, essa concentração foi escolhida para facilitar a compreensão dos mecanismos e influência das variáveis de processo. Foram utilizados 15 litros de efluente nos experimentos em unidade piloto e 1,3 litros na unidade de bancada.

4.1.3 Efluente Doméstico

Efluente doméstico foi utilizado para examinar a influência da matéria orgânica na degradação de SMX e TMP. Esse efluente foi coletado após a saída do decantador secundário, na estação de tratamento de águas residuárias do Freixo, Porto, Portugal. A esse efluente tratado biologicamente foi adicionado SMX e TMP, separadamente, numa concentração de 20 mg L^{-1} .

4.2 Unidade Experimental

4.2.1 Laboratório Associado LSRE/LCM

Os procedimentos experimentais foram realizados em um grupo de investigação do Laboratório Associado LSRE/LCM, pertencente ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Portugal). Esse grupo é coordenado pelos professores Rui Boaventura e Vitor Vilar e possui interesse especial no estudo de processos oxidativos avançados aplicados, principalmente, à degradação de contaminantes emergentes e micropoluentes, além de estudos com novas técnicas de POA como eletro-foto-Fenton e estudo com complexos de ferro. Cabe ressaltar que o grupo de investigação possui laboratórios que apresentam infraestrutura básica completa sem necessidade de demasiadas aquisições, apresentando recursos tecnológicos que favoreceram as atividades investigativas.

Essa pesquisa insere-se no âmbito da cooperação internacional MOBILE (financiado pela FCT e CAPES), Portugal/Brasil, entre os dois grupos de investigação (LSRE e COPPE).

4.2.2 Coletor Parabólico Composto (CPC) Solar – Planta piloto

Os experimentos de POA solar foram realizados em uma planta piloto com um coletor parabólico composto (CPC) instalado no terraço do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) em Portugal.

O coletor solar consiste em uma unidade de CPC, com área iluminada de 0,91 m², sendo 4 tubos de borossilicato (Schott-Duran, tipo 3.3, cut-off 280 nm, diâmetro interno 50 mm, comprimento 1500 mm, largura 1,8 mm) ligados em série por junções de polipropileno, com espelhos em alumínio anodizados, apoiados em uma estrutura de alumínio orientada a sul e inclinada a 41° (latitude local).

A planta piloto possui dois tanques de recirculação (10 e 20 L), duas bombas de recirculação (vazão máxima 20 L min⁻¹), dois medidores de vazão, cinco válvulas de polipropileno e um painel para controle do processo.

A planta pode ser utilizada de duas maneiras: utilizando a área total dos CPC – 0,91 m², ou a metade da área do CPC individualmente – 0,455 m², o que possibilita a realização de dois experimentos diferentes ao mesmo tempo e nas mesmas condições de radiação. A Figura 4.1 representa o diagrama esquemático da planta piloto de CPC onde TM é o medidor de temperatura, pH - pH-metro, CPCs - coletores parabólicos compostos, UV-R - radiômetro, RT - tanque de recirculação, CP - bomba centrífuga, R - rotâmetro, V1 e V2 - válvula de recirculação/descarga, V3 e V4 - válvula de controle do fluxo, V5 - válvula do modo de operação do CPC, V6 - válvula de alimentação dos tanques de recirculação. A Figura 4.2 apresenta a planta piloto utilizada nos experimentos.

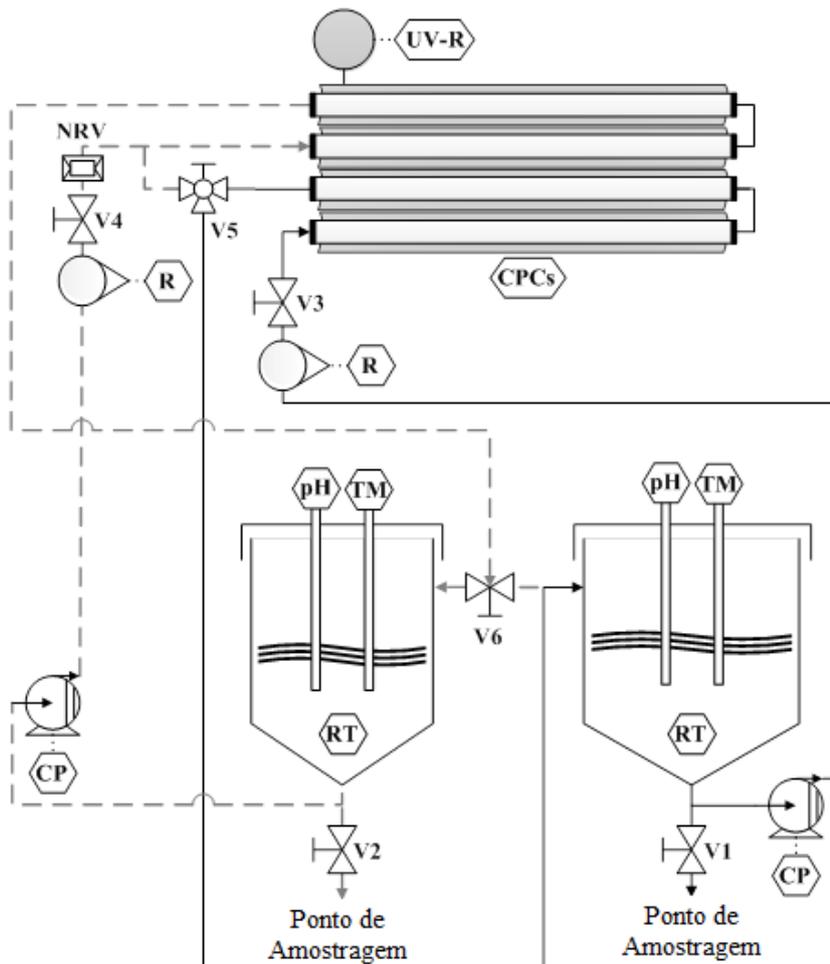


Figura 4.1 Diagrama esquemático do sistema CPC. — Caminho principal; --- Caminho alternativo (Adaptado de PEREIRA *et al.*, 2011).



Figura 4.2 Planta piloto CPC.

A intensidade da radiação UV-solar foi medida por um radiômetro (ACADUS 85-PLS) montado com a mesma inclinação da planta piloto, fornecendo dados em termos de radiação UV incidente por unidade de área ($W_{UV} m^{-2}$), de forma instantânea. A quantidade de energia UV acumulada ($Q_{UV,n}$, $kJ L^{-1}$) recebida em toda a superfície do CPC na mesma posição em relação ao sol por unidade de volume de líquido no interior do reator, no intervalo de tempo Δt é calculado utilizando a Equação 4.1 (VILAR *et al.*, 2009).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (4.1)$$

Onde t_n é o intervalo de tempo correspondente a amostra n (s), V_t o volume total do reator (L), A_r a área de superfície iluminada (m^2), $\overline{UV}_{G,n}$ a radiação solar UV média ($W m^{-2}$) medida durante o período de Δt_n (s).

4.2.3 CPC com Simulador de Luz Solar (SUNTEST) – Escala Laboratorial

A verificação da influência das variáveis para o processo foto-Fenton foi realizada em um fotoreator em escala de bancada com simulador de luz solar, localizado na ETAR-estação de tratamento de águas residuárias, pertencente ao laboratório LSRE. O sistema é composto por um simulador de radiação solar (ATLAS, modelo Suntest XLS+) com 1100 cm² de área de exposição, uma lâmpada de xenônio de 1700 Watts, um filtro de luz solar e um filtro de quartzo, um coletor parabólico composto (CPC) com 0,023 m² de área iluminada com refletor de alumínio anodizado e tubo de borossilicato (Schott-Duran, tipo 3.3, cut-off 280 nm, diâmetro interno 46,4 mm, comprimento 160 mm, largura 1,8 mm). O fotoreator possui ainda um tanque de vidro (1,5 litros) encamisado acoplado a um banho termostático (Lab. Companion, modelo RW-0525G) para o controle da temperatura durante a reação.

Para a homogeneização da solução dentro do tanque de vidro foi utilizado um agitador magnético (Velp Scientifica, modelo ARS). A circulação do efluente entre o tanque e o CPC foi realizada através de uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II) com vazão de 0,63 L min⁻¹. O pH e a temperatura foram medidos utilizando um equipamento multifuncional (VWR symphony - SB90M5).

Todo o sistema foi conectado por tubos de Teflon. A radiação foi medida através de um radiômetro UV de banda larga (Kipp & Zonen B.V., modelo CUV5) que foi colocado no interior do reator solar no mesmo nível do centro do fotoreator. O radiômetro foi conectado a um display (Kipp & Zonen B.V., modelo Meteon) para medição e armazenamento da radiação incidente (W m⁻²), entre 200 e 400 nm.

A Figura 4.3 representa o diagrama esquemático do fotoreator com simulador de luz solar onde TC é o controlador de temperatura, PP - bomba peristáltica, pH - pH-metro, TM - medidor de temperatura, MSB - agitador magnético, MS - placa de agitação, CPC - coletor parabólico composto, SS - sistema de simulação de luz solar (Suntest), SP - ponto de amostragem. A Figura 4.4 apresenta o fotoreator em escala de bancada utilizado nos experimentos.

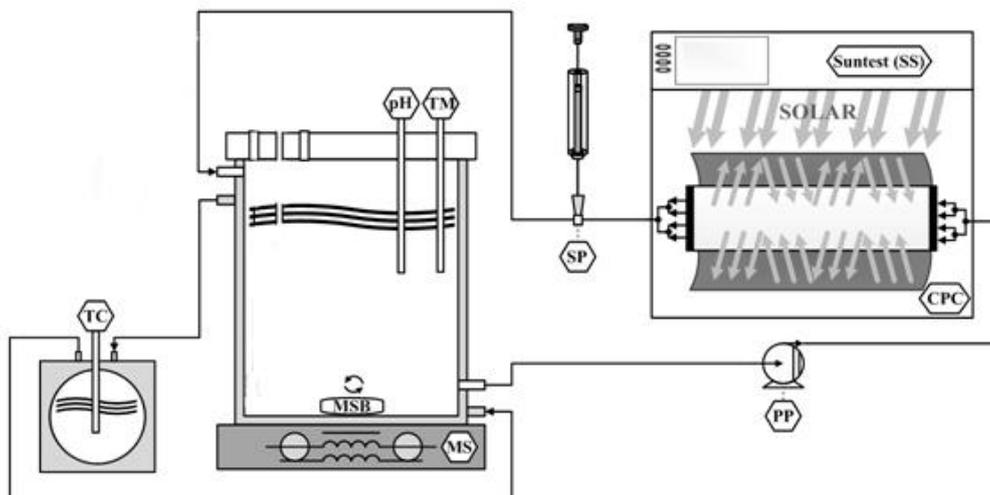


Figura 4.3 Diagrama esquemático do sistema de bancada com simulador de luz solar (Adaptado de SOARES *et al.*, 2014).



Figura 4.4 Fotoreator com simulador de luz solar (Suntest).

4.3 Procedimento Experimental

4.3.1 CPC Solar – Planta piloto

4.3.1.1 HPA

Um volume de 15 litros de solução de fluoreno, com concentração variando entre 0,3 e 0,8 mg L⁻¹, foi adicionado ao tanque de recirculação da unidade de CPC (volume iluminado (V_i) = 5,1 L; V_i/V_t = 0,34; tempo iluminado (t_i) = 0,25 min; tempo no

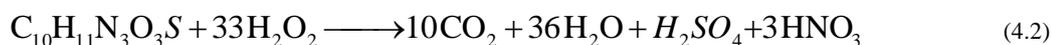
escuro ($t_{\text{esc}} = 0,50$ min; $A_{\text{CPC}} = 0,455$ m²) e homogeneizado por recirculação turbulenta durante 15 minutos, no escuro. Retirou-se então a primeira amostra para caracterização do efluente. O pH foi ajustado utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, nas reações de foto-Fenton, e ácido oxálico nas reações de foto-Fenton modificada, e após 15 minutos mais uma amostra foi retirada. Após esse tempo, adicionou-se a fonte de ferro (sulfato ferroso – reações de foto-Fenton ou cloreto férrico – reações de foto-Fenton modificada) para obter a concentração inicial desejada e retirou-se outra amostra após 15 minutos de homogeneização. Finalmente, uma quantidade de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi adicionada para manter a relação molar estipulada ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 5$). Os coletores CPC foram então descobertos dando início à reação de foto-Fenton e amostras foram retiradas em diferentes intervalos de tempo para a avaliação do processo de degradação. Cabe ressaltar que nas reações de foto-Fenton mediadas por complexo ferrioxalato, ácido oxálico foi adicionado seguindo a razão molar de 1Fe³⁺: 3 oxalato (C₂O₄²⁻).

Nesse estudo avaliou-se a influência dos parâmetros concentração de ferro, pH e fonte de ferro.

4.3.1.2 *Fármacos*

Quinze litros da solução de antibiótico (SMX ou TMP) 20 mg L⁻¹ foram adicionados ao tanque de recirculação das unidades de CPC (volume iluminado (V_i) = 5,1 L; $V_i/V_t = 0,34$; tempo iluminado (t_i) = 0,25 min; tempo no escuro ($t_{\text{esc}} = 0,50$ min; $A_{\text{CPC}} = 0,455$ m²) e homogeneizado por recirculação, no escuro, durante 15 min, retirou-se, então, a primeira amostra para controle. Para os ensaios fotocatalíticos heterogêneos (TiO₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV), o dióxido de titânio foi adicionado depois de retirar a primeira amostra, até uma concentração de 200 mg L⁻¹ e a mistura foi homogeneizada por mais de 15 min. Cabe ressaltar que a concentração de catalisador (200 mg TiO₂ L⁻¹) representa a concentração ótima para o fotoreator utilizado no estudo, cujo diâmetro interno é de 46,4 mm (MALATO *et al.*, 2004, VILAR *et al.*, 2009). Isso foi recentemente confirmado por modelação exata de um campo de radiação solar de fotoreator CPC por um modelo de espalhamento de absorção de seis fluxo (SFM), mostrando que o TiO₂ na concentração de 200 mg L⁻¹ é capaz de absorver a 100% dos

fotons UV solares (COLINA-MÁRQUEZ *et al.*, 2010). Para os testes TiO₂/UV uma segunda amostra foi recolhida antes de descobrir as unidades de CPC, a fim de avaliar a adsorção do antibiótico sobre a superfície do catalisador. Nos experimentos TiO₂/H₂O₂/UV além da amostra para avaliação da adsorção, antes da exposição do CPC a luz solar, foi adicionado H₂O₂ na quantidade estequiométrica necessária para mineralizar completamente a solução do antibiótico de 20 mg L⁻¹, conforme Equações 4.2 e 4.3 (SMX: 88,6 mg L⁻¹ (2,6 mM) de H₂O₂; TMP: 103 mg L⁻¹ (3,03 mM) de H₂O₂). Para o teste utilizando somente radiação UV, a solução de antibiótico foi exposta a luz solar sem adição de TiO₂ e H₂O₂. Em todos os casos, as amostras foram recolhidas em intervalos de tempo sucessivos para avaliar o progresso da oxidação fotocatalítica.



Para os ensaios de foto-Fenton, o pH da solução de antibiótico foi controlado e ajustado para 2,8 utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Uma amostra foi retirada após 15 minutos de homogeneização. Adicionou-se, então, sulfato de ferro, a fim de se obter uma concentração inicial de 5 mg Fe²⁺ L⁻¹ e após 15 minutos, uma terceira amostra foi retirada para controle da concentração de ferro. Finalmente, a quantidade estequiométrica de H₂O₂ necessária para a completa mineralização da solução de antibiótico de 20 mg L⁻¹ (Equações 4.2 e 4.3) foi adicionada e os CPCs foram descobertos. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo diferentes para avaliação do processo de degradação.

Os estudos com fonte de luz natural foram realizados para verificação do melhor processo de degradação dos antibióticos para posterior otimização em escala laboratorial (suntest).

4.3.2 CPC com Simulador de Luz Solar – Sunttest

A fim de avaliar os parâmetros da reação de foto-Fenton na degradação dos fármacos, utilizou-se 1,3 L da solução de antibiótico (20 mg L⁻¹) no reator de escala

laboratorial – Suntest ($V_i = 270$ mL; $V_i / V_t = 0,27$; $t_i = 0,43$ min; $t_{esc} = 1,16$ min; $A_{sunt} = 0,023$ m²). A solução foi bombeada para a unidade de CPC e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 minutos, no escuro. O pH foi ajustado para o valor desejado (SMX: 2,8, 3,5, 4,0, 4,5 e TMP: 2,8, 3,5, 4,0), utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Amostras foram retiradas após homogeneização da solução e correção do pH. O banho termostático foi utilizado para controlar e manter a temperatura em 25 ° C. Sulfato ferroso foi adicionado para se obter as concentrações de 2,5, 5,0 e 10 mg L⁻¹. Após 15 min, foi feita mais uma amostragem para controle da concentração de ferro. O SUNTEST foi ligado e a intensidade da radiação foi definida como 500 W m⁻², o que é equivalente a 44 W_{UV} m⁻², medida na gama de comprimentos de onda de 280-400 nm. Finalmente, uma dose de peróxido de hidrogênio foi adicionada, equivalente à quantidade estequiométrica necessária para mineralizar completamente a solução de antibiótico e foram recolhidas amostras em tempos pré-definidos para avaliar o processo de degradação.

Para a reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato, foi adicionado ácido oxálico (razão molar: 1Fe³⁺: 3 oxalato (C₂O₄⁻²)), com o qual o pH foi ajustado (4,0, 4,5, 5,0 ou 5,5), cloreto férrico (Fe³⁺ 5 mg L⁻¹) e a mesma dose de H₂O₂, como relatado anteriormente. O pH foi controlado durante todas as reações. Em todos os casos, as amostras foram colhidas em intervalos de tempo sucessivos para avaliar o progresso da reação foto-Fenton modificada.

Nesse estudo avaliou-se a influência dos parâmetros pH, concentração de ferro e fonte de ferro. Além disso, examinou-se a influência da matéria orgânica na degradação dos antibióticos na reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato, mantendo-se a mesma concentração de SMX e TMP (20 mg L⁻¹), utilizando um efluente doméstico. A participação de cada radical no processo de degradação dos antibióticos também foi avaliada, adicionando sequestradores de radical (D-manitol – 50 mM, e azida de sódio – 10 mM, separadamente) no início da reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato.

4.4 Metodologia Analítica

Abaixo estão descritos os métodos analíticos utilizados para os diferentes parâmetros.

4.4.1 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) é usado para caracterizar a matéria orgânica dissolvida e em suspensão no efluente sendo que o foco dessa análise é o carbono. É independente do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos ligados à estrutura orgânica, tais como o nitrogênio e hidrogênio, e espécies inorgânicas como ferro, manganês, sulfeto e cloreto.

O princípio da técnica consiste na oxidação catalítica das moléculas orgânicas e a liberação do carbono em uma forma molecular simples (CO_2) que possa ser quantificada.

O teor de carbônico orgânico foi medido em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC-V_{CSN}, seguindo os métodos 5310 A e B padronizados (APHA, 2005). Com este equipamento mede-se a quantidade de carbono total e de carbono inorgânico do efluente.

Para a determinação do carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680°C contendo platina suportada em alumina e sofre oxidação catalítica a CO_2 . Para a determinação de carbono inorgânico adiciona-se o ácido fosfórico 25% na amostra injetada sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO_2 . O CO_2 produzido, tanto na oxidação catalítica, como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. As concentrações de CT e CI são obtidas por comparação aos padrões previamente injetados para construção da curva padrão.

A concentração de COT, expressa em mg L^{-1} , é determinada da diferença entre o carbono total presente na amostra (CT) e o carbono inorgânico (CI), referente aos carbonatos e bicarbonatos.

Para a determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) filtrou-se a amostra com uma membrana de nylon $0,2 \mu\text{m}$.

4.4.2 Concentração de Ferro Dissolvido

A concentração de ferro dissolvido foi determinada pelo método colorimétrico com 1,10-fenantrolina (ISO 6332). Este método baseia-se na complexação do íon Fe^{2+} com este composto, originando um complexo colorido que é detectado através da medição da absorbância a 510 nm , utilizando o espectrofotômetro UV/Vis (Unicam Helios α). Para a determinação do ferro total ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) é realizada uma redução do íon Fe^{3+} a Fe^{2+} com adição de ácido ascórbico. No caso de amostras com cor, realiza-se uma leitura prévia da absorbância da amostra em “branco” a 510 nm , ou seja, sem a adição de 1,10-fenantrolina. Para a determinação deste parâmetro as amostras devem ser previamente filtradas em membrana de nylon $0,2 \mu\text{m}$.

4.4.3 Concentração de Peróxido de Hidrogênio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada pelo método do metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Este método baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido de hidrogênio reage com o metavanadato. O conteúdo de H_2O_2 é, assim, quantificado com base na absorbância detectada por espectrofotometria a 450 nm (espectrofotômetro UV/Vis Unicam Helios α). Para a determinação desse parâmetro, as amostras foram previamente filtradas com membrana de nylon de $0,2 \mu\text{m}$.

4.4.4 Determinação Analítica dos Poluentes

A concentração do HPA e dos antibióticos foi medida em um cromatógrafo líquido VWR Hitachi LaChrom ELITE HPLC (Merck-Hitach, Tóquio, Japão), equipado com bomba L-2130, amostrador automático L-2200, forno L-2300 e detector DAD L-2455. A coluna de fase reversa Purospher® RP-18e, 125 x 4mm (5 µm) (Merck) foi operada a temperatura ambiente (25 ° C). A determinação da concentração de HPA foi feita utilizando modo isocrático e os antibióticos foram determinados utilizando modo gradiente. As curvas de calibração foram determinadas injetando vários padrões do composto no método desejado.

- Método para HPA

Para a determinação de HPA utilizou-se modo isocrático com duração de 7 minutos, sendo a fase móvel acetonitrila e água na proporção 80% para 20%, com vazão de 1 mL min⁻¹ e volume de injeção de 10 µL e o comprimento de onda do detector de absorvância no UV foi fixado a 254 nm. Os limites de quantificação e detecção foram 0,0758 e 0,0227 mg L⁻¹ respectivamente. A curva de calibração encontra-se no Apêndice A.

- Método para Sulfametoxazol (SMX) e Trimetoprima (TMP)

O eluente foi fornecido a uma vazão de 0,8 mL min⁻¹, em modo gradiente, utilizando acetonitrila (fase móvel A), metanol (fase móvel B) e uma solução 0,014 M de ácido oxálico aquoso (fase móvel C, previamente filtrado em membrana de nylon 0,20 µm e desgaseificado). O método tem duração de 15 minutos e o gradiente é dividido da seguinte forma: $t = 0$ min (15:10:75), $t = 4$ min (17,5:10:72,5), $t = 9$ min (20:10:70), e $t = 10$ min (15:10:75) para acetonitrila: metanol: ácido oxálico (0,014 M), respectivamente. O volume de injeção foi de 20 µL e o comprimento de onda do detector de absorvância no UV foi fixado a 270 nm para ambos os antibióticos. Os limites de quantificação e detecção foram 0,079/0,024 e 0,013/0,004 mg L⁻¹ para TMP e SMX, respectivamente. As curvas de calibração encontram-se no Apêndice A.

4.4.5 Espectro de Absorção

Espectros de absorção entre 200 e 700 nm foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UNICAM Helios α .

4.4.6 Extração do HPA

O HPA foi extraído da matriz aquosa utilizando a técnica de extração em fase sólida e um sistema de *Manifold* (Figura 4.5). O processo de extração envolve basicamente 4 etapas: 1) condicionamento do cartucho – uso de solventes adequados para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra; 2) extração dos analitos da amostra pela passagem desta no cartucho; 3) lavagem do cartucho para eliminação de possíveis interferentes (etapa facultativa); 4) eluição dos analitos de interesse para posterior análise.



Figura 4.5 Aparato experimental da extração em fase sólida.

A metodologia para o processo de extração envolveu as seguintes etapas:

1. Condicionamento do cartucho utilizando 15 mL de diclorometano, seguido de 15 mL de metanol e posterior passagem de 15 mL de água ultrapura,

respectivamente, mantendo o gotejamento constante. Cabe ressaltar que o cartucho não pode secar, uma vez que a extração é afetada quando ar entra em contato com o material adsorvente, o que prejudica a adsorção nos sítios ativos do sorvente;

2. Extração do analito pela passagem de 50 mL de amostra;
3. Após a passagem da amostra, o sorvente do cartucho foi seco, submetido a vácuo durante 15 minutos, para a retirada de todo líquido;
4. O analito foi então eluído utilizando 6 mL de diclorometano;
5. As amostras foram expostas ao ar para secagem durante 24 horas;
6. Reconstituição das amostras utilizando 1,5 mL de metanol. Após a eluição, as amostras foram injetadas no HPLC, determinando assim a concentração do fluoreno.

O cartucho selecionado para extração foi o HF Bond Elut C18, 500mg, 3mL (Agilent Technologies Varian).

4.4.7 pH e Temperatura

Para a caracterização das amostras, estes dois parâmetros foram medidos utilizando um medidor de pH portátil modelo HANNA HI4522 e um medidor de pH VWR Symphony SB90M5.

4.5 Reagentes

A solução de HPA foi preparada utilizando fluoreno (Merck, para síntese) enquanto as soluções de antibióticos foram feitas utilizando Trimetoprima (MM: 290,32, CAS # 738-70-5, > 98% de pureza) e sulfametoxazol (MM: 253,38, CAS # 723-46-6, > 98% de pureza) que foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Acetonitrila, metanol e ácido oxálico di-hidratado foram obtidos da VWR (Prolabo, pureza = 99%). O dióxido de titânio foi Degussa P25 (80% anatase e 20% rutilo). O peróxido de hidrogênio foi proveniente da Quimitécnica SA, apresentando 50% (massa/volume) e densidade de $1,10 \text{ g cm}^{-3}$. Os experimentos de foto-Fenton foram realizados empregando sulfato ferroso hepta-hidratado (Panreac, 99%) e cloreto férrico hexa-hidratado (Merck, p.a.). Para o controle de pH foi utilizado ácido sulfúrico (Pronalab, 96%, $1,84 \text{ g cm}^{-3}$) e hidróxido de sódio (Merck, p.a.). Para a avaliação do papel de cada espécie reativa na degradação utilizou-se azida de sódio (Panreac) e D-manitol(Sigma-Aldrich).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no estudo da fotodegradação do Hidrocarboneto Policíclico Aromático (Fluoreno) e dos antibióticos (Sulfametoxazol e Trimetoprima) por processos oxidativos avançados – POA – serão apresentados nesse capítulo.

5.1 Hidrocarboneto Policíclico Aromático - Fluoreno

O estudo da fotodegradação de fluoreno em solução aquosa, na presença de um composto orgânico (Metanol ou Acetonitrila), foi realizado em um reator em escala piloto assistido por radiação solar natural. Além do processo Foto-Fenton convencional, avaliou-se, também, a fotólise e o processo foto-Fenton mediado por complexo de ferro.

5.1.1 Fotólise Direta

Para que a fotólise direta seja bem sucedida uma exigência deve ser atendida: o espectro de emissão da fonte de luz deve sobrepor-se ao espectro de absorção do composto alvo. O Fluoreno apresenta um espectro estendido de 200 a 300 nm, conforme a Figura 5.1 (MILLER & OLEJNIK, 2000). Assim, este composto tem o potencial para ser fotolisado por qualquer fonte de energia UV com comprimentos de onda inferiores a 300nm. Portanto, uso de luz solar satisfaz essa exigência, uma vez que o espectro do composto está no intervalo de comprimento de onda emitido pelos raios solares, além disso, os fotoreatores empregados nesse trabalho tem um corte em 280 nm, o que mostra que a fotólise pode ser utilizada na degradação de fluoreno.

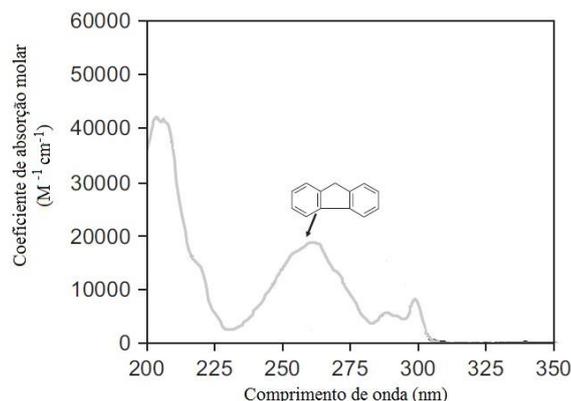


Figura 5.1 Espectro de absorbância do fluoreno em solução aquosa (SHEMER & LINDEN, 2007).

Os experimentos foram realizados em solução aquosa, utilizando metanol como cossolvente, a pH neutro, sem alteração do pH inicial. Miller e Olejnik (2000) afirmaram que o pH não interfere na degradação do fluoreno.

A Figura 5.2 apresenta os perfis de degradação do composto e mineralização obtidos através da fotólise direta com uso de radiação solar natural. Pode-se observar que a fotólise direta foi capaz de degradar consideravelmente as moléculas de HPA (85%), no entanto a mineralização não foi satisfatória, cerca de 15%, para um determinado período de exposição solar (11 kJ L^{-1}). Milano e colaboradores (1999) e Sabaté e colaboradores (2001) também obtiveram uma rápida eliminação de fluoreno por fotólise, entretanto não utilizaram radiação solar.

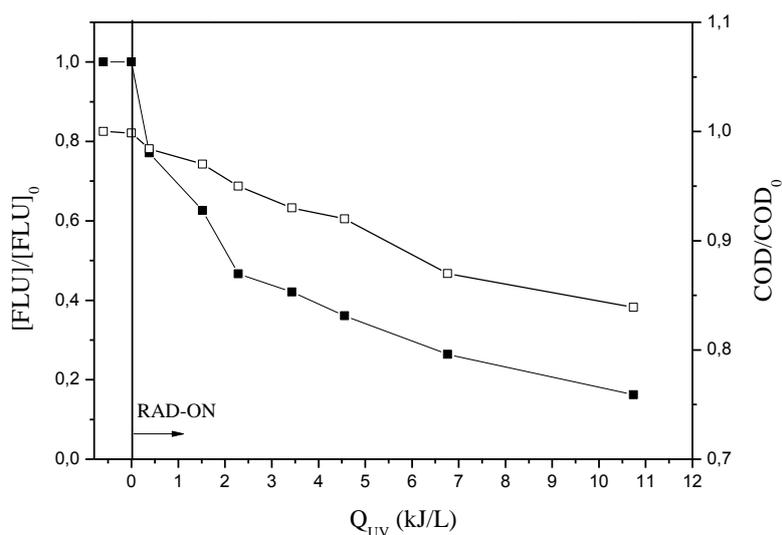


Figura 5.2 Fotólise do fluoreno por radiação solar natural. (■ - $[\text{FLU}]/[\text{FLU}]_0$ e □ - COD/COD_0).

Para compreender a fotólise direta é necessário entender os possíveis mecanismos de degradação que podem ocorrer nesse processo. Existem três principais caminhos iniciais de degradação de HPA por fotólise. A Figura 5.3 mostra a possível reação de uma molécula de HPA em solução aquosa, com oxigênio dissolvido, assistida por radiação UV. Como visto na Figura 5.3, a reação pode ser iniciada por um oxigênio singlete (1O_2) ou através de radical hidroxila (HO^\bullet) formado em diversas reações do ânion superóxido ($O_2^{\bullet-}$).

As moléculas de HPA absorvem o fóton o que faz com que ela se excite e vá para um estado eletrônico de maior energia. A molécula excitada pode retornar ao estado fundamental e dissipar a energia de várias maneiras, principalmente por processo fotofísico, dando origem ao oxigênio singlete (Figura 5.3 (a)). Os HPA são conhecidos como bons sensibilizadores para a formação de oxigênio singlete (BRAUN *et al.*, 1991). De acordo com Gollnick e colaboradores (1970), fluoreno também pode produzir 1O_2 quando em metanol, mas com um rendimento mais baixo. O oxigênio singlete formado pode atacar a molécula de HPA no estado fundamental levando principalmente à formação de peróxidos e hidroperóxidos e estes compostos podem iniciar reações radicalares (Equações 5.1 e 5.2).



Por outro lado, a molécula de HPA excitada pode sofrer alterações químicas, por exemplo, transferência de prótons ou elétrons. Em condições adequadas, um elétron pode ser transferido do HPA para o oxigênio, resultando no ânion superóxido e geração de outros produtos provenientes do HPA, conforme Equação 5.3 e 5.4 (Figura 5.3 (b)) (AN & CARRAWAY, 2002).



A terceira via de degradação ocorre através do radical hidroxila (Figura 5.3 (c)), gerado através da fotólise do peróxido de hidrogênio. Nesse caso, o peróxido de hidrogênio é gerado através da água e os radicais superóxido, que foram formados a partir dos hidroperóxidos produzidos na excitação da molécula de HPA (Figura 5.3 (b))

(HOIGNE, 1998). Além do HPA no estado fundamental, os produtos gerados nas outras vias de degradação também podem ser oxidados através do radical hidroxila formado na terceira via de degradação.

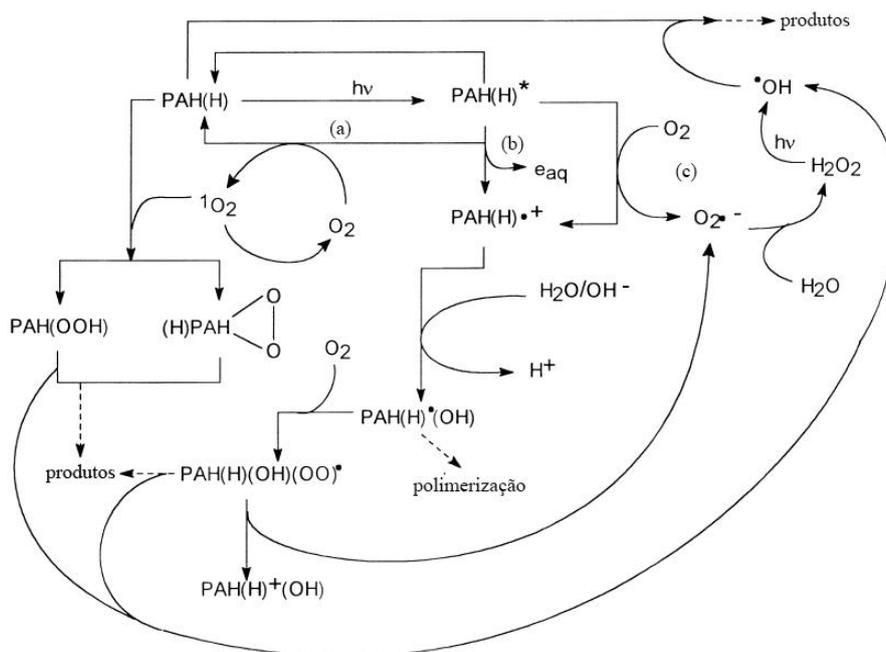
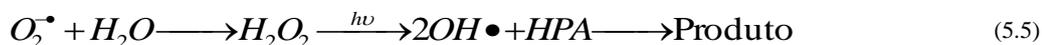


Figura 5.3 Esquema dos possíveis caminhos de fotodegradação de HPA em um sistema H₂O/O₂ (Adaptado de MILLER & OLEJNIK ,2000).

Apesar de haver 3 vias de degradação, a fotólise direta do HPA ocorre de forma lenta, necessitando de altas doses de energia para alcançar a degradação desejada, como visto na degradação do fluoreno (Figura 5.2).

A grande diversidade de reações que acompanham a fotólise de HPA forma um quadro bastante complexo a respeito da sua degradação. Intermediários podem competir com o substrato inicial, em reações subsequentes, por luz e oxigênio além de poderem reagir entre si, de modo que encontrar um modelo cinético adequado se torna uma tarefa difícil. Portanto, determinar os mecanismos que mais influenciam na reação através de um estudo cinético, considerando os resultados experimentais, é muito complexo, não podendo ser afirmado com unanimidade.

5.1.2 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é uma tecnologia atraente para a degradação de HPA em vista da sua eficácia em oxidar rapidamente contaminantes orgânicos e a facilidade de execução, além de transformar poluentes recalcitrantes não biodegradáveis em produtos finais menos nocivos (PALMROTH *et al.*, 2006).

A reação de foto-Fenton foi conduzida, inicialmente, utilizando como cossolvente para o HPA, o metanol. A concentração de ferro inicial foi de 20 mg L^{-1} em pH 2,8 e a reação foi conduzida na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, cuja concentração seguiu a razão molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0 = 5$. Os resultados da degradação de fluoreno por foto-Fenton podem ser observados na Figura 5.4.

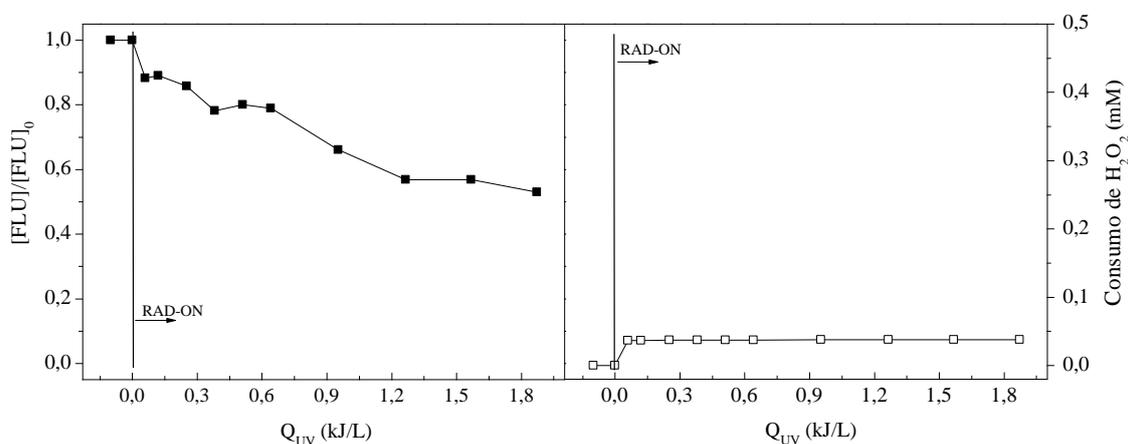


Figura 5.4 Degradação de HPA pela reação de foto-Fenton clássica, mediada por radiação solar natural, utilizando metanol como cossolvente (■ - concentração adimensional de HPA e □ - consumo de peróxido de Hidrogênio (mM)).

A partir dos resultados experimentais, verificou-se que a degradação do fluoreno foi semelhante à reação de fotólise e não houve consumo de peróxido de hidrogênio durante o tempo de exposição à luz solar (energia de aproximadamente 2 kJ L^{-1}) o que mostra que a degradação de HPA não ocorreu devido ao reagente de Fenton.

Acredita-se que a degradação do HPA pela reação de foto-Fenton foi impedida uma vez que alcoóis contendo hidrogênio alfa, como metanol e etanol, reagem prontamente com radicais hidroxila e radicais sulfato. Segundo Zhao e colaboradores (2010), o metanol é amplamente utilizado como eliminador de radical hidroxila. Além

disso, alcoóis sem nenhum hidrogênio alfa, tal como álcool terc-butil (TBA), são agentes eficazes na captura do radical HO[•].

A partir desse resultado alterou-se o cossolvente para acetonitrila e analisou-se três concentrações de ferro (5, 10, 20 mg L⁻¹) a fim de se escolher a melhor concentração para a degradação do HPA. A concentração de peróxido utilizada em todos os experimentos seguiu a mesma relação utilizada para concentração de 20 mg Fe²⁺ L⁻¹ (razão molar de [H₂O₂]₀/[Fe²⁺]₀ = 5), estando em excesso para as demais concentrações. Como esse cossolvente é um composto orgânico, o carbono orgânico será prioritariamente referente a acetonitrila, que está em maior quantidade, e não ao composto que se deseja degradar, e com isso, não condiz com o estudo, por esse motivo, os resultados analisados são referentes apenas a degradação do composto.

5.1.2.1 Avaliação da concentração de ferro

Embora a reação de foto-Fenton seja estudada extensamente, não há um consenso em relação à concentração de ferro que proporcione os melhores resultados (PÉREZ *et al.*, 2002). Porém, há inúmeras evidências de que o principal efeito do ferro é sobre a cinética do processo e que em quantidades excessivas o ferro pode consumir o HO[•] gerado na reação de foto-Fenton e diminuir a eficiência do processo. Por isso, busca-se, sempre, alcançar bons resultados utilizando doses mais baixas de ferro.

A Figura 5.5 apresenta os perfis de degradação do fluoreno e mineralização da solução para três diferentes concentrações iniciais de ferro (5, 10 e 20 mg L⁻¹) e pH 2,8. Cabe ressaltar que durante toda a reação o pH foi controlado e mantido em 2,8. Pode-se verificar um aumento no consumo de peróxido de hidrogênio para concentrações de ferro mais elevadas, além de maior degradação do composto. Para um valor de energia aplicada de, aproximadamente, 0,8 kJ L⁻¹ a maior eficiência de degradação observada foi na reação efetuada com 20 mg L⁻¹ de ferro (90% de degradação), seguido da reação com 10 mg L⁻¹ de ferro (87% de degradação) e por fim a reação com 5 mg L⁻¹ (70% de degradação). Além disso, verificou-se que a concentração de ferro dissolvido se manteve constante ao longo da reação para as três concentrações analisadas, o que

mostra que, para o pH 2,8, o ferro se mantém em solução, participando ativamente da reação.

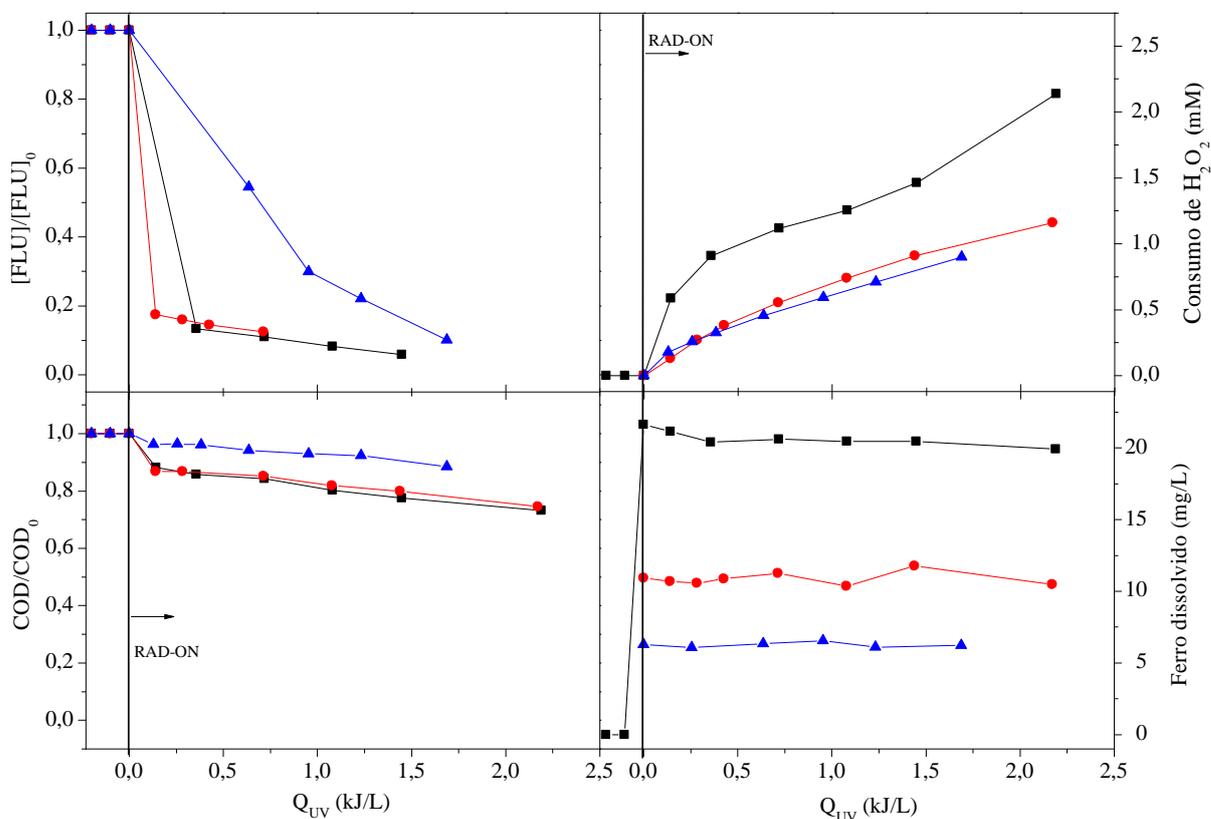


Figura 5.5 Avaliação da concentração de Fe^{2+} na degradação de fluoreno usando processo foto-Fenton mediado por radiação solar natural ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): (\blacktriangle) – $5,0 \text{ mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$, (\bullet) – $10,0 \text{ mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$, (\blacksquare) – $20,0 \text{ mg Fe}^{2+}\text{L}^{-1}$. Condição de Processo: $\text{pH} = 2,8$.

Como pode-se observar na Figura 5.5, ocorre uma queda brusca na concentração de fluoreno na parte inicial da reação, o que aumentou com o incremento da concentração do ferro. Alguns autores reportam que a maior degradação de micropoluentes ocorre no início da reação (TROVÓ *et al.*, 2008; DE LA CRUZ *et al.*, 2012; LUNA *et al.*, 2013; PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013b; CARRA *et al.*, 2014b), uma vez que nessa fase aproximadamente todo radical hidroxila é gerado e uma grande fração do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos é consumida. Na fase posterior, chamada de fase lag, a oxidação do composto ocorre de forma mais lenta, visto que a reação predominante é a de regeneração do Fe^{2+} e não de formação do radical hidroxila.

Apesar da matéria orgânica referente ao cossolvente estar competindo com o fluoreno, podendo ocasionar um decréscimo na degradação, isso não ocorre uma vez que, em compostos acíclicos, o ataque às moléculas por radicais HO[•] não pode ocorrer conjugando duplas ligações, ao contrário de compostos aromáticos, onde o anel é aberto e a degradação ocorre mais facilmente (RUPPER & BAUER, 1993).

A determinação da melhor concentração de ferro para a degradação do fluoreno a partir dos resultados obtidos apresentou uma dificuldade devido à falta de clareza dos perfis obtidos. Embora as curvas de degradação do composto ($[FLU]/[FLU]_0$) sejam diferentes para as concentrações de ferro estudadas atinge-se uma eficiência de degradação bem próxima ao final, $1,8 \text{ kJ L}^{-1}$. Somado a isso, para as diferentes concentrações de ferro utilizadas, os perfis obtidos para mineralização, consumo de H₂O₂ e concentração de ferro dissolvido em solução foram bem semelhantes ao longo da radiação aplicada. Assim, considerando efeitos de reduções de custos, a menor concentração de ferro avaliada neste estudo (5 mg L^{-1}) foi selecionada como a concentração ótima de fotocatalisador para a reação de foto-Fenton em estudos posteriores.

5.1.2.2 Avaliação do Efeito do pH

A determinação do pH ótimo para a reação de foto-Fenton (2,8) está relacionada com a espécie de ferro predominante em solução, FeOH²⁺, que é o complexo mais fotoativo. Além disso, nesse pH consegue-se manter ferro em solução, evitando a precipitação do mesmo (PIGNATELLO *et al.*, 2006). No entanto, a necessidade de acidificação no processo foto-Fenton é, muitas vezes, descrita como um de seus principais inconvenientes, devido ao custo adicional associado a acidificação e subsequente neutralização. Cabe ressaltar que as normas brasileiras para descarte de efluente determinam o pH de descarte entre 5 e 9 (CONAMA, 2011). Por isso, busca-se, cada vez mais, realizar a reação de foto-Fenton a pH mais elevados e próximo da neutralidade, evitando-se os custos inerentes à acidificação e neutralização.

A Figura 5.6 apresenta os perfis de degradação do fluoreno e mineralização para três diferentes valores de pH inicial (2,8; 3,5; 4,0) e com concentração de ferro de 5 mg

$\text{Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$. Observa-se que o aumento do pH levou a um consumo maior de energia para a degradação do composto. Como observado, a redução da concentração de fluoreno foi alcançada após uma dose acumulada de energia UV de 2,0; 3,5 e 4,5 kJ L^{-1} para os pH 2,8; 3,5 e 4,0 respectivamente.

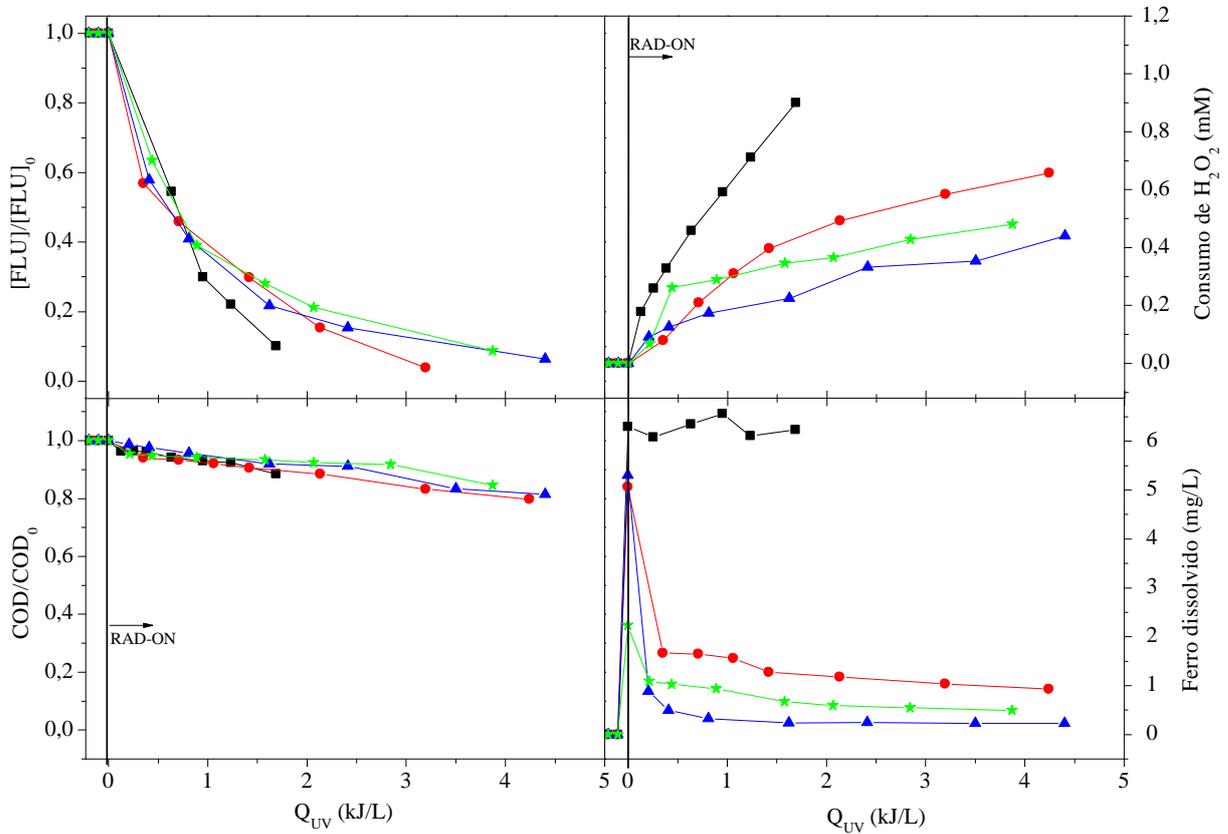


Figura 5.6 Efeito do pH na degradação de fluoreno usando processo foto-Fenton mediado por radiação solar natural ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): (■) – pH 2,8; (●) – pH 3,5; (▲) – pH 4,0. Condições de processo: $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$, e (★) – pH 4,0 com $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$.

O aumento do pH acarretou na diminuição da eficiência de degradação do composto, evidenciada pela diminuição da constante cinética de degradação do fluoreno (Tabela 5.1), uma vez que a presença do complexo de ferro mais fotoativo (FeOH^{2+}) diminui em pH acima de 2,8, enquanto que o complexo $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, menos fotoativo, aumenta, como apresentado na Figura 3.2 (MACHULECK, 2007).

Tabela 5.1 Constantes cinéticas para a degradação de fluoreno por processo foto-Fenton solar.

Fluoreno			
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	k ^a (L kJ ⁻¹)
Luz solar natural			
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	~5,0	2,8	1,56 ± 0,39
		3,5	0,93 ± 0,29
	~2,0	4,0	0,54 ± 0,24
		4,0	0,55 ± 0,13

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do HPA.

Além disso, observa-se uma queda brusca na concentração de ferro dissolvido para pH acima de 3,5, entretanto, ocorre degradação do composto mesmo com concentrações de ferro entre 0,2 e 1,0 mg L⁻¹. Isso se deve à possível formação de um complexo estável de ferro com o fluoreno e este, apesar de não detectado, é fotoativo e permite que a reação ocorra.

Segundo Fim (2007) um metal de transição pode-se ligar a um anel aromático do tipo ciclopentadienila, indenila ou fluorenila formando os catalisadores metalocênicos. O fluoreno é uma molécula quase planar, na qual os hidrogênios do carbono 9 (H-9) apresentam-se mais ácidos que o observado comumente para hidrocarbonetos (pKa 22,6 em DMSO). Após a perda do H-9, ocorre a formação do ânion fluorenila, capaz de se ligar ao ferro e formar um complexo.

Apesar da concentração de ferro utilizada no estudo obedecer às normas brasileira de descarte, com o limite para descarte de ferro de 15 mg L⁻¹ (CONAMA, 2011), esse valor está acima do limite estabelecido em países como Portugal, que exige uma concentração de descarte de ferro de 2 mg L⁻¹, segundo o Decreto-Lei nº 236 (DECRETO-LEI, 1998). Por esse motivo, optou-se por realizar um experimento com concentração de ferro de 2 mg L⁻¹ e pH 4,0 e observou-se que a degradação do composto foi semelhante à verificada no experimento realizado com concentração de ferro 5 mg L⁻¹ no mesmo pH (degradação completa com dose de energia UV de 4,5 kJ L⁻¹) com constante cinética similar (Tabela 5.1). Por esse motivo, optou-se por realizar os experimentos com complexos de ferro com a concentração mais baixa de ferro (2 mg L⁻¹).

5.1.2.3 Avaliação do Complexo de Ferro – Ferrioxalato

O uso de complexos, tais como ferrioxalato, permite trabalhar a valores de pH próximo da neutralidade, evitando a necessidade de acidificação. Diferentes autores (FAUST & ZEPP, 1993; ABRAHAMSON *et al.*, 1994; RODRÍGUEZ *et al.*, 2009) relataram que os complexos ferrioxalato apresentam elevados rendimentos quânticos de foto-redução de íons férricos, quando comparados com outros complexos, tais como tartarato, malato, citrato, isocitrato, succinato e formiato. Normalmente, a razão molar estequiométrica mais eficiente é de $1\text{Fe}^{3+} : 3 \text{oxalato} (\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ (PIGNATELLO *et al.*, 2006; MONTEAGUDO *et al.*, 2010a,b), com a qual os complexos de ferro, com três moléculas de oxalato, conduz à formação do complexo saturado de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

Os perfis de degradação de HPA e mineralização para o processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato a diferentes valores de pH (4,0; 5,0; 6,0) estão apresentados na Figura 5.7. A concentração de ferro utilizada foi de $2 \text{ mg de } \text{Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$. É importante mencionar que o aumento súbito do valor inicial de COD está relacionado com a adição de ácido oxálico (cerca de $2,57 \text{ mg C L}^{-1}$).

Pode-se observar que a degradação do fluoreno foi semelhante em pH 4,0 e 5,0, (dose acumulada de energia de aproximadamente 5 kJ L^{-1} para a degradação do HPA a valores abaixo do limite de detecção do HPLC) consumindo doses de peróxido similares ($0,621 \text{ mM}$ para pH 4,0 e $0,609 \text{ mM}$ para pH 5,0). Já para pH 6,0 a degradação foi, ligeiramente, mais lenta, como pode ser observada pelas constantes cinéticas (Tabela 5.2), necessitando de uma dose de energia maior do que 5 kJ L^{-1} para a degradação do HPA a valores abaixo do limite de detecção do HPLC, entretanto, apesar de mais lenta, esse resultado foi satisfatório, mostrando que é possível realizar degradação de fluoreno a pH próximo da neutralidade quando se trabalha com ferrioxalato.

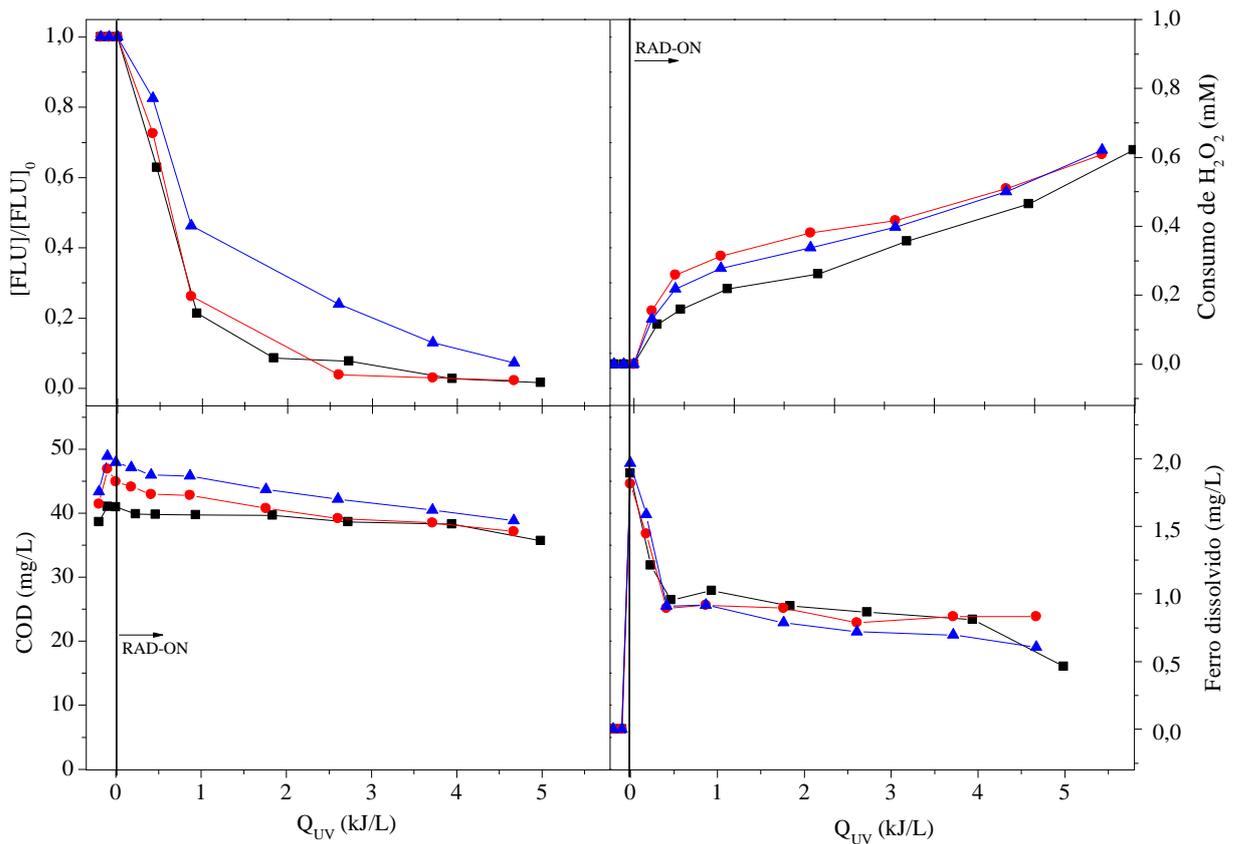


Figura 5.7 Efeitos do pH na degradação de fluoreno usando processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato (1:3 – razão molar de ferro:oxalato) ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UV}$): (■) – pH 4,0; (●) – pH 5,0; (▲) – pH 6,0. Condição de processo $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 5.2 Constantes cinéticas para a degradação de fluoreno por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato.

Fluoreno			
Sistema	[Fe] (mg L^{-1})	pH	k^a (L kJ^{-1})
Luz solar natural			
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UV}$	~2,0	4,0	$0,65 \pm 0,18$
		5,0	$0,48 \pm 0,16$
		6,0	$0,28 \pm 0,09$

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do HPA.

Assim como na reação de foto-Fenton convencional, na reação mediada por ferrioxalato a concentração de ferro em solução caiu bruscamente, o que leva a pensar na possível formação de complexos com o fluoreno, como citado anteriormente, ou a precipitação de ferro devido o consumo de oxalato.

A ligeira queda na degradação de fluoreno com o aumento de pH se dá devido a diminuição do complexo mais fotoativo. Segundo Faust e colaboradores (1993), o

complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ tem um rendimento quântico mais elevado para a formação de Fe^{2+} (regeneração do ferro) do que o complexo $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, que apresenta rendimento de 0,6 a 436 nm. Considerando o diagrama de especiação dos complexos ferri-oxálicos (Figura 5.8), para valores de pH acima de 5,0 a fração molar do $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ é maior do que a de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$. Além disso, para esse valor de pH, o ferro começa a precipitar, explicando, assim, a ligeira queda na eficiência da reação foto-Fenton com ferrioxalato na degradação de fluoreno a pH mais elevado. Entretanto, apesar da ligeira queda na eficiência, o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato foi capaz de degradar o HPA em pH próximo da neutralidade.

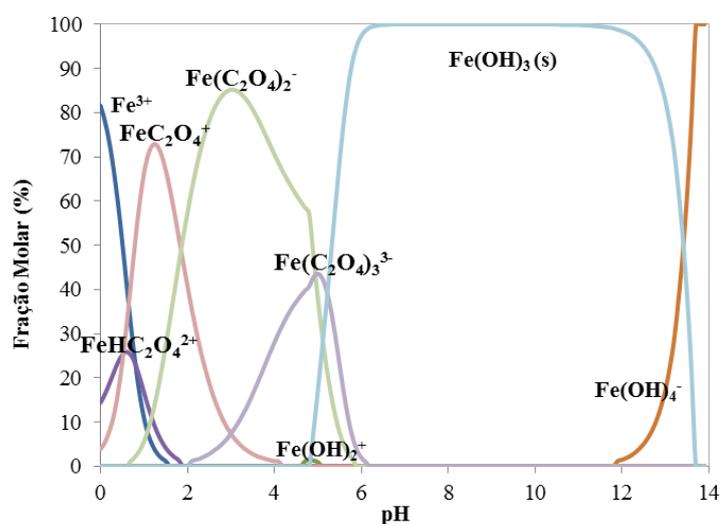


Figura 5.8 Diagrama de especiação dos complexos ferri-oxálicos em função do pH para uma solução contendo 2 mg L⁻¹ de Fe³⁺.

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos no estudo da degradação de HPA por processo oxidativo avançado, pouco pode-se comparar com a literatura, uma vez que existem poucos trabalhos a respeito da remoção desses compostos por POA em solução aquosa, a maioria deles se dá na fase sólida, ou seja, na remediação de solos, sedimentos e lodo (GOI & TRAPIDO, 2004; KANEL *et al.*, 2004; FLOTRON *et al.*, 2005; VENNY *et al.*, 2012).

5.2 Fármacos

A degradação dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima foi estudada utilizando radiação solar natural e artificial. Inicialmente, buscou-se o melhor processo para a remoção desses compostos, neste caso utilizou-se radiação solar natural e um fotoreator em escala piloto. Após definido o melhor processo, realizou-se a avaliação dos diferentes parâmetros, bem como averiguação da influência de cada espécie de oxigênio reativa no mecanismo de degradação dos antibióticos e a remoção dos mesmos em efluente doméstico, utilizando radiação solar artificial e um fotoreator em escala laboratorial.

5.2.1 Avaliação dos Processos Oxidativos Avançados na Degradação dos Antibióticos

Estudos iniciais de tratamento em escala piloto foram realizados a fim de comparar a eficiência da energia solar natural para a fotólise e diferentes processos de oxidação avançada (TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e assim escolher o melhor processo para a degradação dos antibióticos. A Figura 5.9 apresenta os perfis de degradação e mineralização para todos os processos avaliados.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que a fotólise direta não foi capaz de degradar, consideravelmente, as moléculas do antibiótico e, com isso, não conseguiu degradá-los durante o período de exposição solar, como foi reportado em outros estudos (ZHOU & MOORE, 1997; DEDOLA *et al.*, 1999; BOREEN *et al.*, 2004; SIRTORI *et al.*, 2010), apresentando menos de 10% de degradação após uma dose acumulada de energia de, aproximadamente, 12 kJ L^{-1} para ambos os antibióticos.

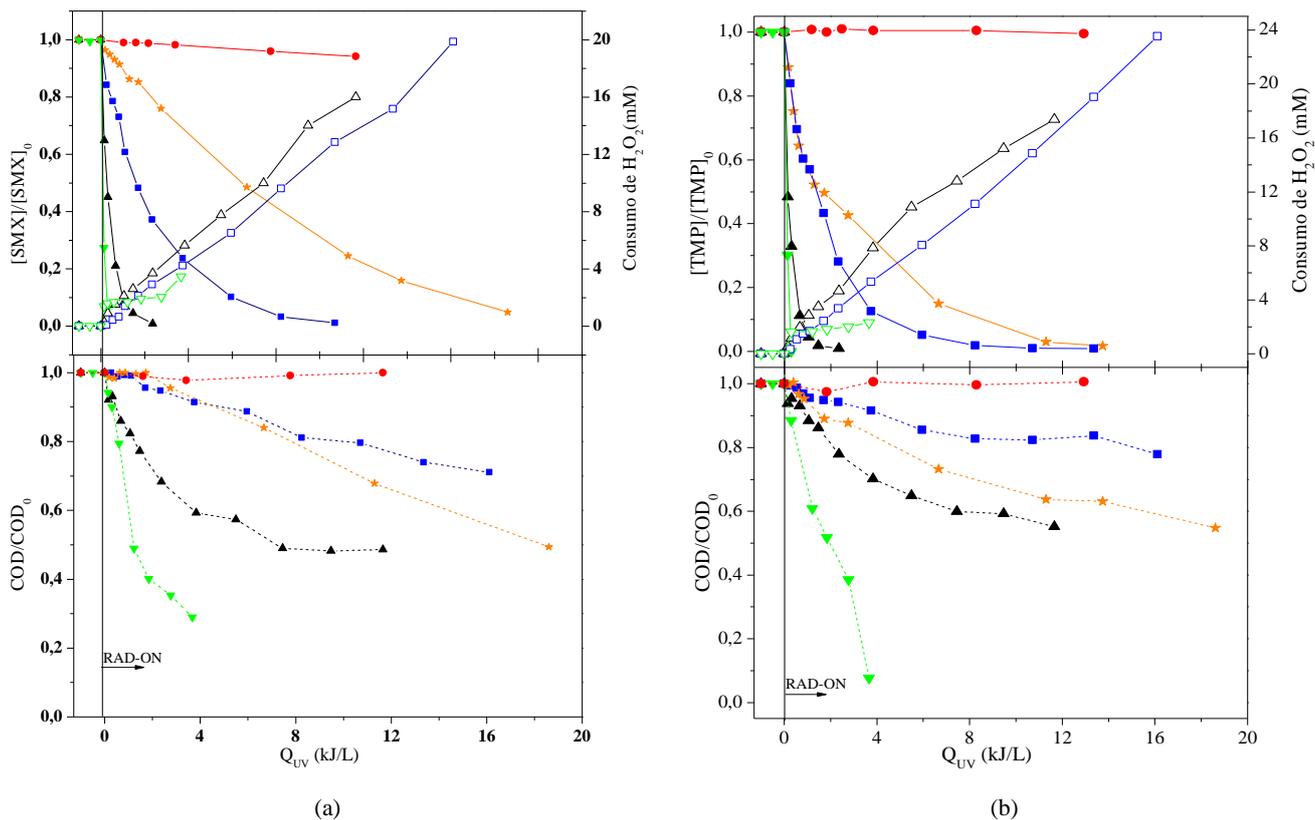


Figura 5.9 Perfis de degradação das soluções de antibióticos SMX (a) e TMP (b): comparação entre os diferentes POA avaliados: (●,○) - UV; (★,☆) - TiO₂/UV a pH₀ 6; (▲,△) - TiO₂/H₂O₂/UV a pH₀ 4,5; (■,□) - TiO₂/H₂O₂/UV a pH₀ 7; (▼,▽) - Fe²⁺/H₂O₂/UV a pH₀ 2,8, mediados por radiação solar natural. Símbolos sólidos: concentração adimensional do antibiótico (linha cheia) e COD/COD₀ (linha pontilhada). Símbolos vazados: Consumo de H₂O₂.

Como esperado, o uso de um POA (TiO₂/UV, pH 6) apresentou resultados de eliminação dos antibióticos bem mais significativos quando comparados à reação de fotólise. Este mesmo processo de fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) em pH próximo do neutro apresentou vantagem quando H₂O₂ foi adicionado ao sistema, melhorando, principalmente, a degradação de SMX. Para uma mesma dose de energia acumulada (6 kJ L⁻¹), o processo empregando TiO₂ na ausência de peróxido de hidrogênio apresentou degradação de 50% para SMX e 80% para TMP, enquanto que a adição do H₂O₂ ao sistema elevou a eficiência de degradação para 90% para ambos os antibióticos. Essa melhora na eficiência do processo se dá devido ao fato do peróxido de hidrogênio atuar como um capturador de elétron, evitando, assim, a recombinação do par elétron/lacuna criada no fotocatalisador, além disso, ocorre formação de radical hidroxila a partir do H₂O₂ intensificando ainda mais as taxas de reação (RODRÍGUEZ *et al.*, 1996).

Como foi observado uma baixa fotoatividade do sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a pH neutro, necessitando de altas doses de energia para a degradação do composto, optou-se por realizar um experimento em pH ácido (pH 4,5). Os resultados obtidos mostraram que a eficiência da reação em pH ácido aumentou mais de 3 vezes quando comparada com a reação em pH neutro, para ambos os antibióticos. Em pH ácido os antibióticos foram completamente degradados com uma dose de energia de aproximadamente 2 kJ L^{-1} , enquanto na reação a pH neutro, para essa mesma quantidade de energia, a degradação foi de 60% para SMX e 70% para TMP. Esse aumento na eficiência pode ser atribuído à modificação na superfície do catalisador devido à mudança do pH (KORMANN *et al.*, 1991; LU *et al.*, 1993). Sabe-se que o pH de carga zero para o TiO_2 encontra-se próximo de 6, nesse pH a espécie predominante é o TiOH . Estudos mostram que, próximo a esse pH, ocorre a agregação das partículas aumentando o diâmetro das mesmas e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da reação (FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ *et al.*, 1999, 2003). Em pH ácido, no qual a espécie predominante é o TiOH^{2+} , o radical hidroxila pode ser formado pela reação entre a lacuna e a molécula de água adsorvida, aumentando, assim, a eficiência do processo (MURUGANADHAN & SWAMINATHAN, 2006).

Além disso, o pH pode afetar, imensamente, a especiação dos antibióticos em solução (SMX/TMP: $\text{p}K_{a1} = 1,85/3,20$ e $\text{p}K_{a2} = 5,60/7,00$), como pode ser visto na Figura 5.10 (QIANG & ADAMS, 2004), e esse fator pode influenciar a degradação fotocatalítica desses compostos.

SMX é uma molécula anfotérica cuja protonação ocorre no grupo amina e a ionização através do grupo sulfonamida. A $\text{pH} = 1,0$, SMX está carregada positivamente, H_2SMX^+ , que representa 87,6% de todas as espécies de SMX. Quando aumenta-se o pH para 4,0, a maioria de SMX (96,9%) é uma molécula neutra (HSMX), devido a perda de um átomo de hidrogênio no grupo amina. Para valores de pH superior a 7,0, SMX existe, principalmente, sob a forma aniônica, SMX^- , e corresponde a 96,2%. Por outro lado, a $\text{pH} = 2,0$ trimetoprima encontra-se na forma diprotonada, $\text{H}_2\text{TMP}^{2+}$, correspondendo a 97,5%, em $\text{pH} = 5,0$ ocorre a perda de um hidrogênio e a TMP passa a ser monoprotônica, HTMP^+ (94,9%), já em $\text{pH} = 10,0$, trimetoprima é representada pela fração neutra espécie TMP (99,9%) (LIN *et al.*, 1997; QIANG & ADAMS, 2004).

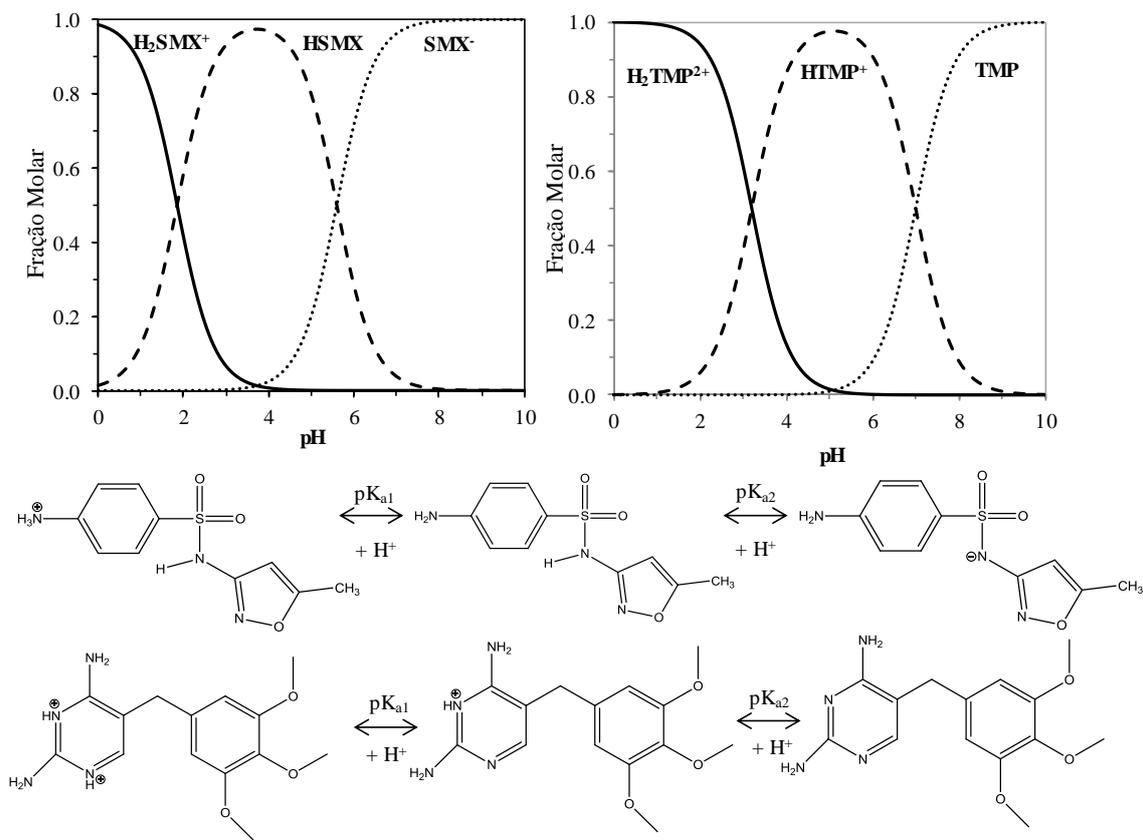


Figura 5.10 Diagrama de especiação e estrutura química dos antibióticos sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP) (Adaptado de LIN *et al.*, 1997; QIANG & ADAMS, 2004).

O incremento na eficiência de degradação em valores de pH ácido para a reação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ também pode ser associado ao fato de que as espécies HSMX, HTMP^+ e $\text{H}_2\text{TMP}^{2+}$, predominantes em pH 4,5, são mais suscetíveis ao ataque de radicais hidroxila. Essa conclusão também foi obtida por Canle e colaboradores (2005) quando estudaram a degradação de substratos com a função amina (como a trimetoprima). Eles relataram maior eficiência de degradação em pH entre 3,5 e 5,5 devido a forte interação da superfície protonada do TiO_2 e o par de elétrons não-ligantes do nitrogênio amina. Enquanto Niu e colaboradores (2013) mostraram que a solução de SMX é mais rapidamente degradada quando se encontra em estado neutro em comparação com as formas catiônicas e aniônicas que, de acordo com estudo realizado por Boreen e colaboradores (2004), são as formas mais estáveis do composto.

Cabe ressaltar que, de acordo com o perfil de concentração de SMX e TMP, a adsorção das espécies de antibióticos sobre a superfície do catalisador foi mínima para os valores de pH testados, uma vez que, a espécie predominante de dióxido de titânio presente em solução é a forma neutra, TiOH, e as espécies de antibióticos encontram-se na forma neutra ou com carga positiva. Resultados semelhantes foram apresentados por Hu e colaboradores (2007) e Xekoukoulotakis e colaboradores (2011) para pH neutro e ácido, considerando tempos de equilíbrio de 120 e 60 min, respectivamente.

Por fim, a reação de foto-Fenton a pH 2,8 conseguiu degradar os antibióticos a valores abaixo do limite de detecção do HPLC após uma dose de energia de 0,3 kJ L⁻¹ mostrando claramente ser o processo mais eficaz dentre os POA investigados. Além disso, quando comparado com o processo TiO₂/H₂O₂/UV em pH ácido, que foi considerado o melhor dentre os de fotocatalise heterogênea, o processo foto-Fenton consumiu 7 vezes menos peróxido de hidrogênio para alcançar o mesmo grau de degradação. Além disso, o processo foto-Fenton apresentou maior redução no carbono orgânico total quando comparado com os outros processos, alcançando redução de ~75% para SMX e de ~95% para TMP.

As constantes cinéticas para os processos avaliados podem ser observadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por POA solar natural.

SMX				
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	k ^a (L kJ ⁻¹)	k ^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar natural				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	~5,0	2,8	9 ± 4	0,35 ± 0,05
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	---	4,3	2,5 ± 0,3	0,07 ± 0,01
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	---	6,1	0,41 ± 0,01	0,020 ± 0,002
TiO ₂ /UV	---	6,4	0,13 ± 0,01	0,035 ± 0,004
TMP				
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	k ^a (L kJ ⁻¹)	k ^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar natural				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	~5,0	2,8	(3 ± 2)×10	0,33 ± 0,09
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	---	4,2	2,0 ± 0,2	0,08 ± 0,01
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	---	6,5	0,44 ± 0,03	0,023 ± 0,003
TiO ₂ /UV	---	6,3	0,28 ± 0,02	0,036 ± 0,004

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do antibiótico; ^b Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD.

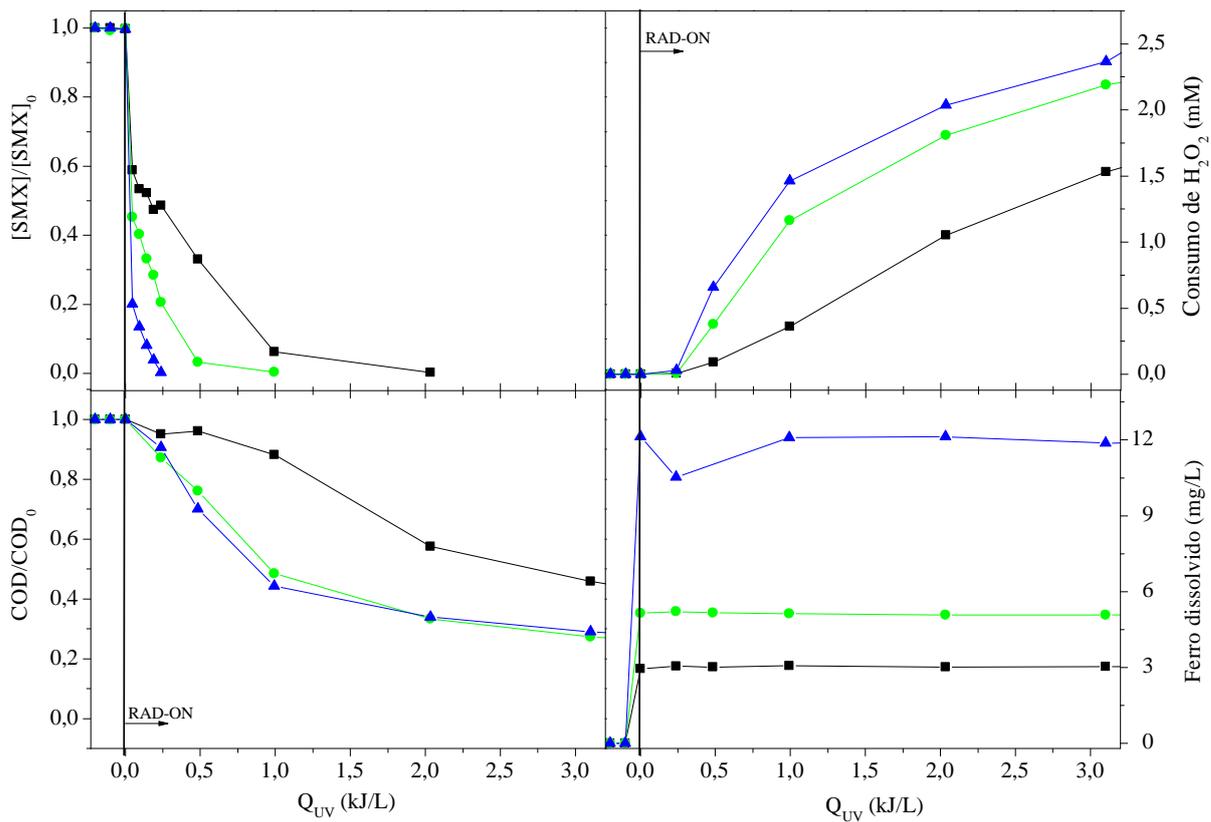
5.2.2 Reação de Foto-Fenton: Variáveis do Processo e sua Influência

Como visto anteriormente, a reação de foto-Fenton apresentou maior eficiência na degradação e mineralização das soluções de SMX e TMP quando comparado com os outros POA avaliados. Por esse motivo, a influência das principais variáveis do processo, tais como concentração de ferro, pH e tipo de fonte de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+} /ácido oxálico), foram avaliadas sob condições controladas em um reator de escala laboratorial (SUNTEST) que simula a luz solar natural em condições de iluminação semelhantes ao do meio-dia, na ausência de nuvens.

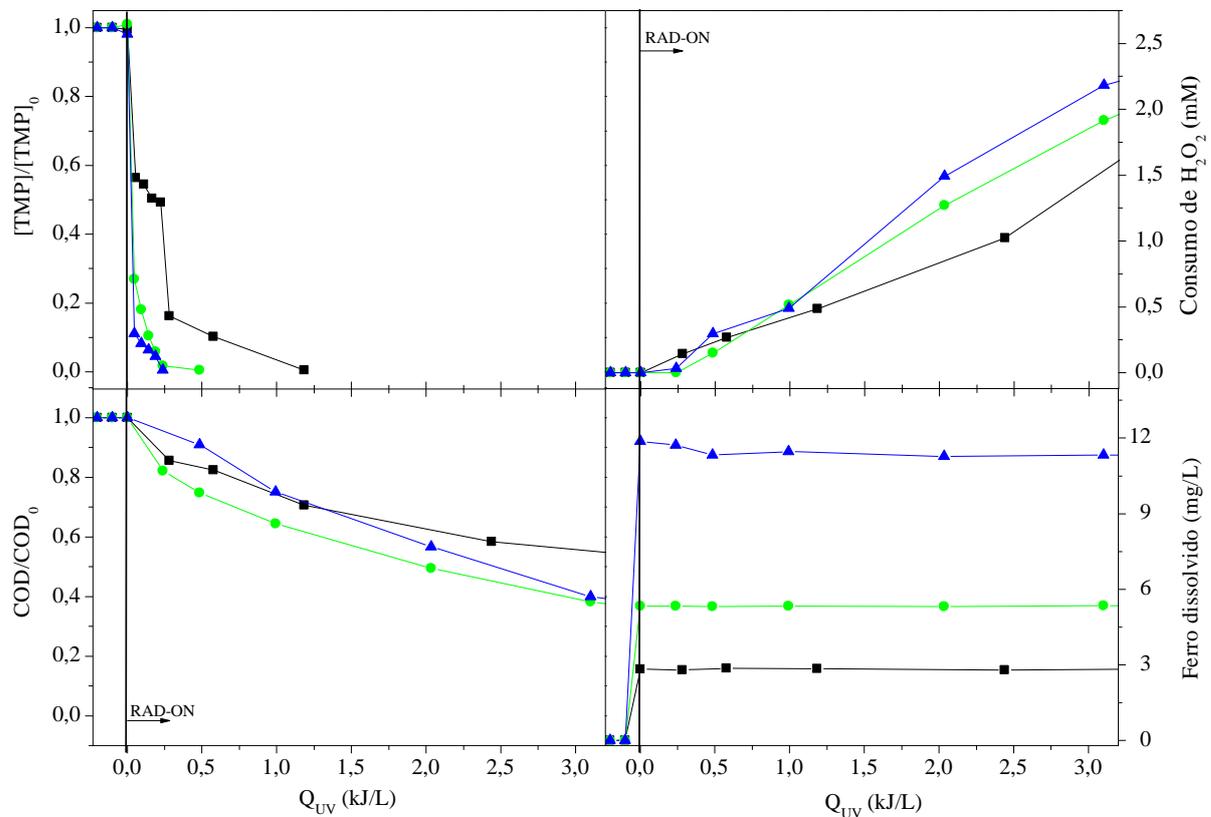
5.2.2.1 Influência da Concentração de Ferro

Considerando o limite de descarte de ferro em corpos receptores determinado por órgãos ambientais nacionais e internacionais, busca-se realizar a reação de foto-Fenton utilizando concentrações baixas de ferro, para evitar a etapa adicional de remoção de ferro, além de permitir trabalhar a valores de pH mais elevados, sem que ocorra a precipitação de ferro, evitando, assim, as necessidades de acidificação e posterior neutralização.

A Figura 5.11 apresenta o perfil de degradação e mineralização dos antibióticos para três diferentes concentrações iniciais de ferro ($\sim 2,5$; $\sim 5,0$ e $\sim 10,0$ mg Fe^{2+} L^{-1}) a uma temperatura constante de 25°C e pH 2,8.



(a)



(b)

Figura 5.11 Efeito da concentração de ferro na degradação das soluções ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar (SUNTEST)($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$): (■) – 2,5 mg Fe^{2+} L $^{-1}$; (●) – 5,0 mg Fe^{2+} L $^{-1}$; (▲) – 10,0 mg Fe^{2+} L $^{-1}$. Condições de processo: $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,8$, adição total de $H_2O_2 = 88 \text{ mg L}^{-1}$ (SMX) e 103 mg L^{-1} (TMP).

Como pode ser observado, ocorre uma queda brusca na concentração de SMX e TMP no início da reação, a qual aumentou com o aumento da concentração de ferro, uma vez que mais radicais hidroxila são formados a partir da primeira oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} na presença de H_2O_2 . Embora esse fenômeno tenha sido reportado por diferentes autores como uma rápida degradação do composto (GONZALEZ *et al.*, 2007; MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2010; MICHAEL *et al.*, 2012a), este pode estar associado ao fato que, depois da oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} na presença de H_2O_2 , SMX e TMP formam complexos estáveis com Fe^{3+} (TELLA & OBALEYE, 2010a,b; DEMIREZEN *et al.*, 2012; BOUCHOUCHA *et al.*, 2013) e a sua concentração não pode ser mais medida por HPLC considerando as mesmas condições analíticas (comprimento de onda, eluentes, entre outros). A formação de complexo limita a foto-redução de Fe^{3+} , diminuindo a decomposição de H_2O_2 na reação de Fenton e a eficiência global do processo foto-Fenton (BATISTA e NOGUEIRA, 2012). Essa conclusão foi consistente com a baixa mineralização e consumo de H_2O_2 observados na parte inicial da reação.

Demirezen e colaboradores (2012) reportam que os complexos Fe(III)-TMP são formados por meio de 2 ligações metal-nitrogênio e assumem que os substituintes (grupos NH_2) agem como ligante dos íons férricos. Tella e Obaleye (2010a) mostram que os complexos são formados na proporção 1 Fe(III) : 2 TMP com constante de estabilidade (Log K) de 10,99 (Figura 5.12). A fim de compreender melhor a formação dos complexos utilizou-se o programa computacional de equilíbrio MINEQL+ (SCHECHER & MCAVOY, 2003), para modelar a formação dos complexos entre TMP e Fe(III). Considerando os resultados obtidos, apenas a espécie HTMP^+ foi considerada na interação com Fe(III), uma vez que é a espécie predominante na gama de pH utilizado ao longo do estudo. A Figura 5.14 exhibe os diagramas de especiação do ferro e TMP considerando as três diferentes concentrações de ferro utilizadas. O complexo de Fe(III)-TMP aparece principalmente no intervalo de pH 0,4 – 4,6, com fração molar máxima a um pH 2,7. A fração molar máxima em relação à concentração total de TMP, para as três concentrações de ferro, foi de 66, 71 e 80% para 2,5, 5,0 e 10 mg Fe L^{-1} , respectivamente.

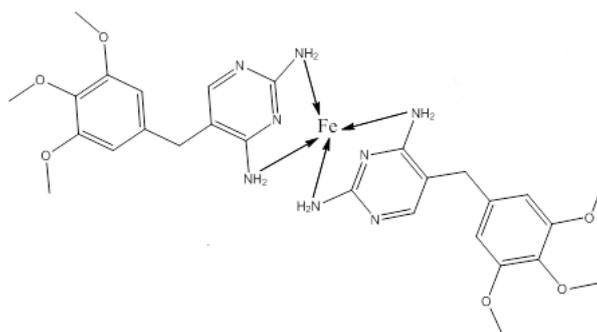


Figura 5.12 Complexo Fe(III)-TMP (Adaptado de DEMIREZEN *et al.*, 2012).

De acordo com Kanagaraj & Rao (1992), a ligação do íons férricos ocorre através do nitrogênio da sulfonamida desprotonada e o nitrogênio do grupo sufonila. Hassan e colaboradores (1991) prepararam e caracterizaram os complexos de Fe(III)-SMX e verificaram que a proporção estequiométrica é de 1:2 (metal:ligante) (Figura 5.13).

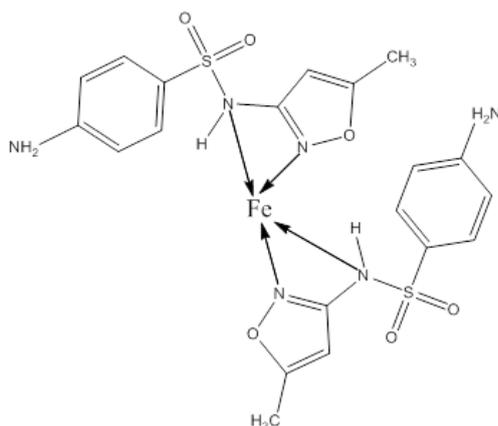


Figura 5.13 Complexo Fe(III)-SMX (Adaptado de KANAGARAJ & RAO, 1992).

Considerando todos os dados disponíveis, realizou-se a modelagem da formação de complexos entre Fe(III)-SMX utilizando o programa computacional de equilíbrio MINEQL+, considerando-se uma constante de estabilidade ($\log K$) de 5,93 (TELLA & OBALEYE, 2010b) e a interação de Fe(III) com a espécie HSMX. De acordo com a Figura 5.15, os complexos de Fe(III)-SMX ocorrem para valores de pH inferiores a 4,2, com máximas frações molares na gama de 1,7-2,1; 1,8-2,0; 1,6-2,2, compreendendo um teor de SMX de 52, 86, 96% para as concentrações de ferro de 2,5; 5,0; 10 mg L⁻¹, respectivamente.

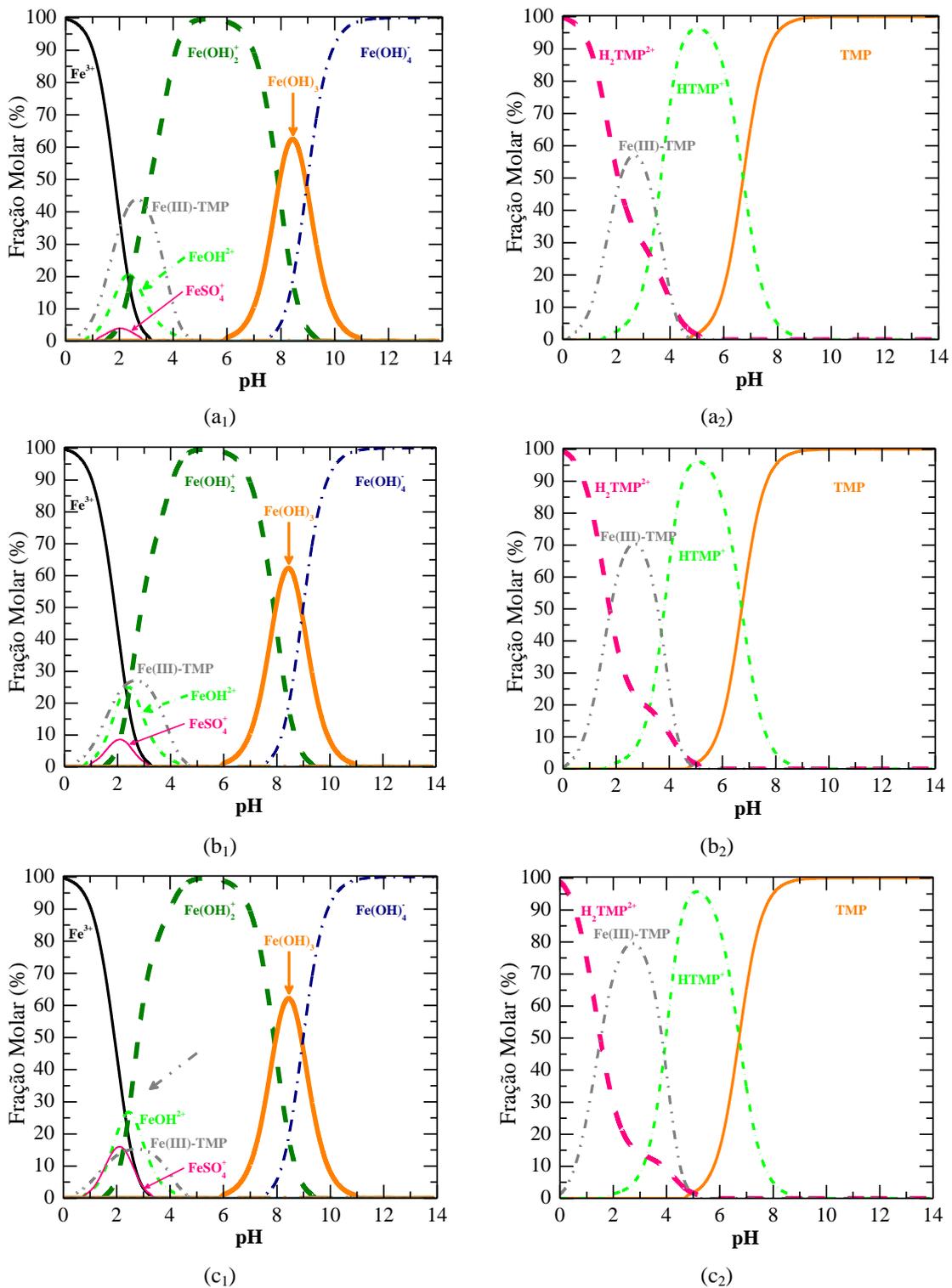


Figura 5.14 Diagramas de especiação de Fe(III) (a₁, b₁, c₁) e TMP (a₂, b₂, c₂) como função do pH da solução calculados a partir do sistema contendo $6,89 \times 10^{-5}$ M HTMP⁺ (20,0 mg L⁻¹), (a) $4,48 \times 10^{-5}$ M Fe(III) (2,5 mg L⁻¹) e $4,48 \times 10^{-5}$ M SO₄²⁻, (b) $8,95 \times 10^{-5}$ M Fe(III) (5,0 mg L⁻¹) e $8,95 \times 10^{-5}$ M SO₄²⁻, (c) $1,79 \times 10^{-4}$ M Fe(III) (10,0 mg L⁻¹) and $1,79 \times 10^{-4}$ M SO₄²⁻. Os dados foram calculados pelo sistema de modelagem de equilíbrio Químico MINEQL+ (Versão 4.6 para Windows), utilizando suas constantes de equilíbrio, com exceção das constantes de dissociação do TMP (QIANG & ADAMS, 2004) e constante de equilíbrio de Fe(III)-TMP (TELLA & OBALEYE, 2010a). A formação de Fe(OH)₃ na fase sólida foi excluída dos cálculos.

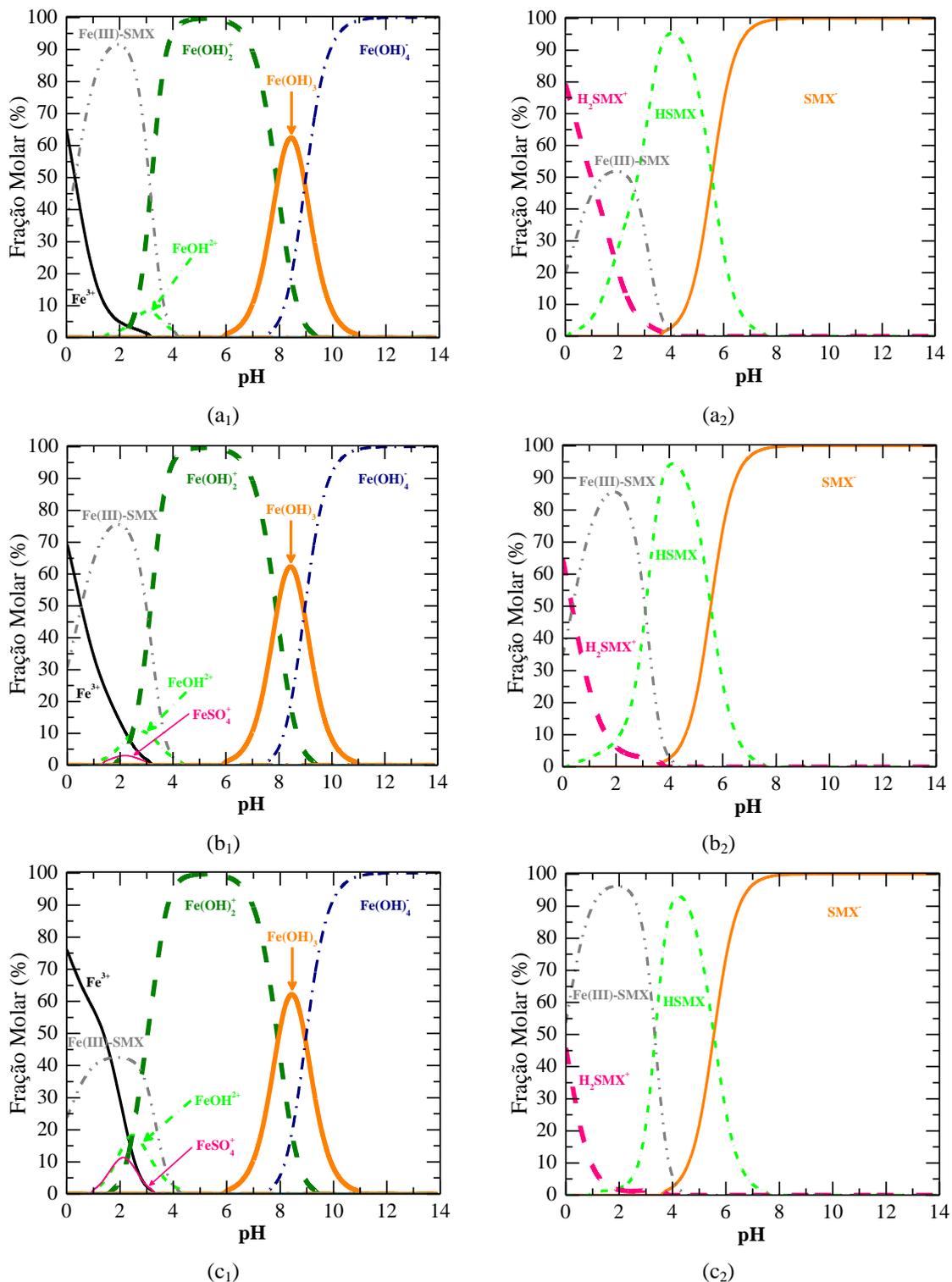


Figura 5.15 Diagrama de especiação de Fe(III) (a₁, b₁, c₁) e SMX (a₂, b₂, c₂) como função do pH da solução calculados a partir do sistema contendo $7,90 \times 10^{-5}$ M HSMX ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$), (a) $4,48 \times 10^{-5}$ M Fe(III) ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$) e $4,48 \times 10^{-5}$ M SO_4^{2-} , (b) $8,95 \times 10^{-5}$ M Fe(III) ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) e $8,95 \times 10^{-5}$ M SO_4^{2-} , (c) $1,79 \times 10^{-4}$ M Fe(III) ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$) e $1,79 \times 10^{-4}$ M SO_4^{2-} . Os dados foram calculados pelo sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL+ (Versão 4.6 para Windows), utilizando suas constantes de equilíbrio, com exceção das constantes de dissociação do SMX (QIANG & ADAMS, 2004) e constante de equilíbrio de Fe(III)-SMX (Considerou-se a constante de equilíbrio de Fe(III)-sulfadiazina em vez de Fe(III)-SMX uma vez que não foram encontrados dados para SMX e sulfadiazina tem uma estrutura muito semelhante) (TELLA & OBALEYE, 2010a). A formação de Fe(OH)₃ na fase sólida foi excluída dos cálculos.

Além da formação dos complexos devido à rápida deterioração inicial da concentração do antibiótico no início da reação, a Figura 5.11 também mostra que, após esse período, um perfil de degradação lento foi atingido e este segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Tabela 5.4). Essa degradação mais lenta tem sido geralmente associada à competição dos radicais hidroxila por produtos gerados a partir da degradação inicial (ABELLÁN *et al.*, 2007). Ao final da reação pode-se verificar que após uma dose de energia acumulada de 3 kJ L^{-1} , os complexos ferro-antibiótico foram destruídos, alcançando uma mineralização superior a 60% para ambos os antibióticos.

Tabela 5.4 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por processo foto-Fenton solar (SUNTEST).

SMX				
Sistema	[Fe] (mg L^{-1})	pH	k^a (L kJ^{-1})	k^b (L kJ^{-1})
Luz solar artificial (SUNTEST)				
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	~2,5		$1,3 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,05$
	~5,0	2,8	7 ± 2	$0,5 \pm 0,3$
	~10,0		11 ± 5	$0,2 \pm 0,1$
TMP				
Sistema	[Fe] (mg L^{-1})	pH	k^a (L kJ^{-1})	k^b (L kJ^{-1})
Luz solar artificial (SUNTEST)				
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	~2,5		$0,9 \pm 0,6$	$0,09 \pm 0,04$
	~5,0	2,8	11 ± 3	$0,25 \pm 0,03$
	~10,0		6 ± 1	$0,27 \pm 0,05$

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do antibiótico; ^b Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD.

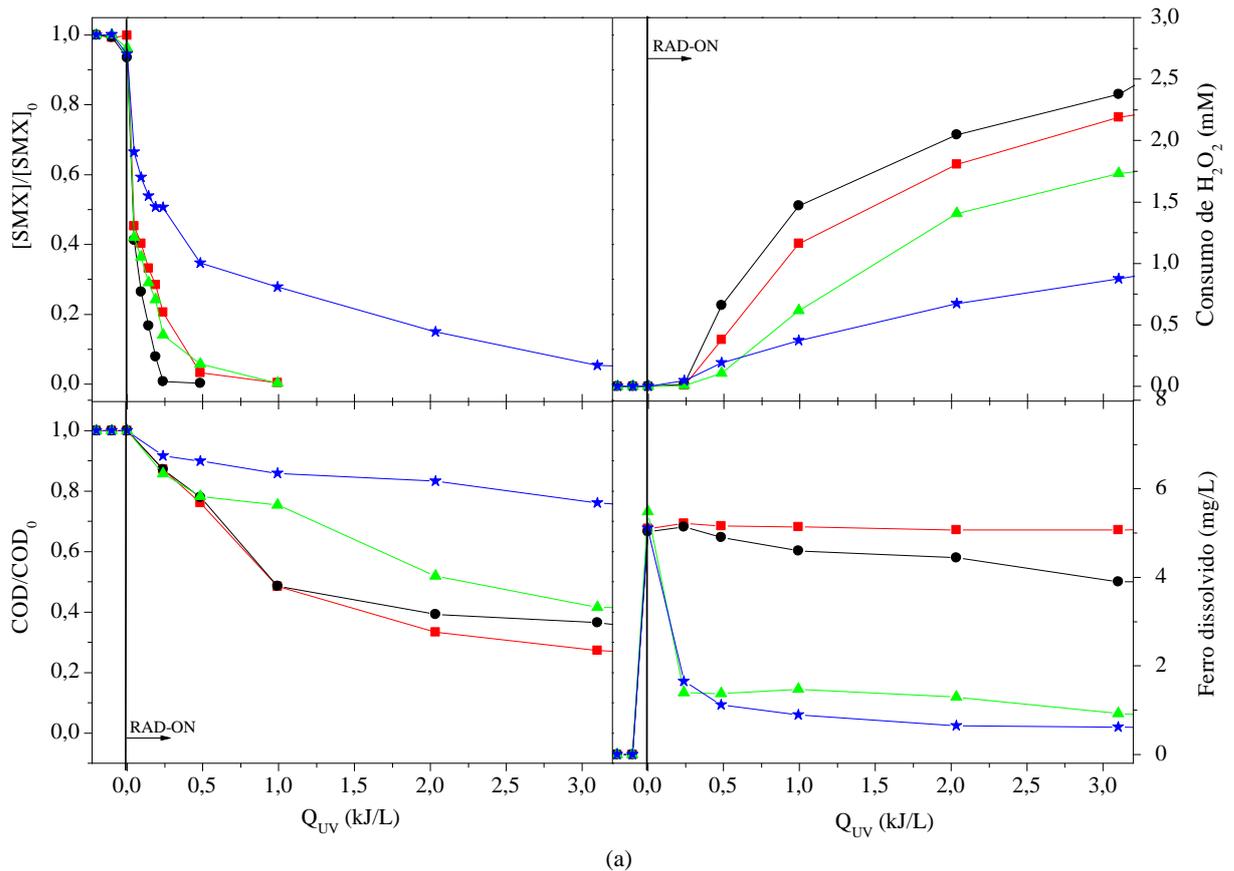
Além disso, observou-se que apesar da degradação dos antibióticos aumentar com a concentração de ferro, o aumento foi muito pequeno ou, até mesmo, insignificante, para concentrações superiores a $5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$. A mesma conclusão pode ser obtida comparando os perfis de mineralização e consumo de peróxido de hidrogênio. Por esse motivo a concentração de $5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ foi considerada a concentração ótima de Fe^{2+} para a realização dos estudos posteriores, pois além de alcançar bom nível de degradação, reduz os custos com reagente.

5.2.2.2 *Influência do pH*

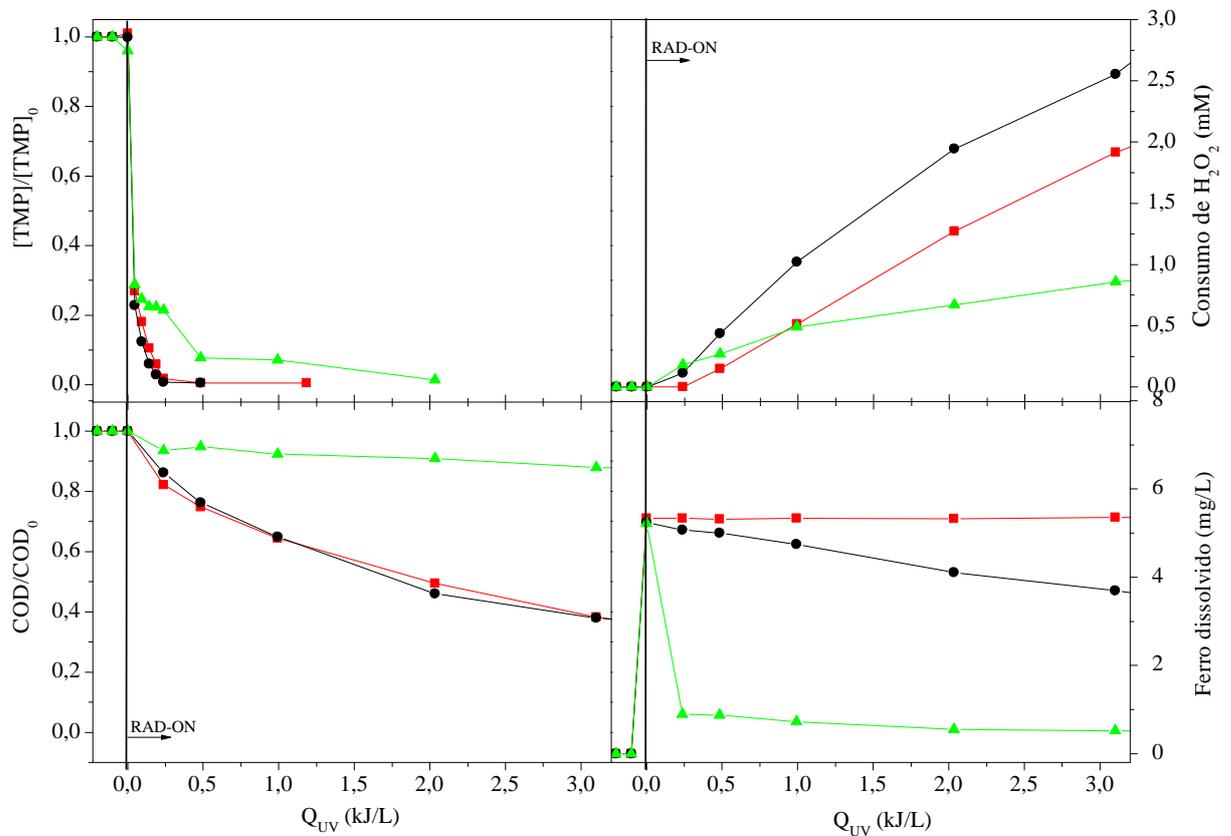
Como citado anteriormente, o pH considerado ótimo para a reação de foto-Fenton é 2,8, entretanto, a necessidade de acidificação e posterior neutralização faz com que busque-se alternativas para trabalhar com esse processo a pH mais elevado (PIGNATELLO *et al.*, 2006). Com isso, analisar a influência do pH na reação é de suma importância. A Figura 5.16 apresenta os perfis de degradação e mineralização dos antibióticos para quatro valores de pH inicial (2,8; 3,5 4,0; 4,5 (somente para SMX), que foram mantidos durante toda reação, a uma temperatura constante (25°C) e utilizando uma concentração de ferro de 5 mg Fe²⁺ L⁻¹. A Tabela 5.5 apresenta as constantes cinéticas para esse processo.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que, para valores de pH inicial de 4,5 (SMX) e 4,0 (TMP), após a primeira oxidação de Fe²⁺ a Fe³⁺ na presença de H₂O₂, ocorreu uma rápida deterioração da concentração de ferro dissolvido para valores inferiores a 1 mg L⁻¹. Apesar da baixa concentração de ferro encontrada nesses valores de pH, a reação de foto-Fenton foi capaz de obter remoção quase completa dos antibióticos, considerando-se o limite de detecção do método analítico. Entretanto, mesmo após longo tempo de reação, a mineralização foi inferior a 10% para TMP (pH 4,0) e de 20% para SMX (pH 4,5). Maiores valores de pH não foram testados devido à precipitação de ferro.

Verificou-se ainda que o abatimento do antibiótico e do COD para os experimentos a pH 3,5 foram semelhantes ao obtido com pH 2,8, apesar da redução da fração molar da espécie mais fotoativa, FeOH²⁺, com o aumento do pH. Isso ocorreu porque a queda da espécie mais fotoativa foi equilibrada pela diminuição da fração molar do complexo Fe(III)-antibiótico.



(a)



(b)

Figura 5.16 Efeito do pH na degradação das soluções ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar (SUNTEST) ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$): (■) – pH 2,8; (●) – pH 3,5; (▲) – pH 4,0; – (★) pH 4,5 (somente SMX). Condições de processo: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$, Total de peróxido de hidrogênio adicionado = 88 mg L^{-1} (SMX) e 103 mg L^{-1} (TMP).

Tabela 5.5 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por processo foto-Fenton solar (SUNTEST) em diferentes pH.

SMX				
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	k ^a (L kJ ⁻¹)	k ^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar artificial (SUNTEST)				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	~5,0	2,8	7 ± 2	0,5 ± 0,3
		3,5	12 ± 5	0,14 ± 0,06
		4,0	4,7 ± 0,4	0,26 ± 0,06
		4,5	0,8 ± 0,1	0,06 ± 0,01
TMP				
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	k ^a (L kJ ⁻¹)	k ^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar artificial (SUNTEST)				
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	~5,0	2,8	11 ± 3	0,25 ± 0,03
		3,5	15 ± 2	0,29 ± 0,07
		4,0	1,5 ± 0,1	0,02 ± 0,01

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do antibiótico; ^b Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD.

5.2.2.3 Influência do Uso de Complexo de Ferro – Ferrioxalato

O complexo de ferro foi utilizado nesse estudo a fim de intensificar a reação de foto-Fenton, tentando evitar a formação de complexos estáveis entre Fe(III) e antibiótico bem como aumentar a eficiência do processo para valores de pH mais elevados. A Figura 5.17 apresenta os perfis de degradação e mineralização dos antibióticos para o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato em diferentes valores de pH, a temperatura constante (25°C) e concentração de ferro de 5 mg Fe³⁺ L⁻¹. É importante mencionar que o aumento súbito inicial no valor de COD está relacionado a adição de ácido oxálico (cerca de 5 mg C L⁻¹).

Podem ser observados que a taxa de degradação de ambos os antibióticos (Tabela 5.6) diminuiu com o aumento do pH de trabalho, de modo que, a remoção completa de antibióticos, tendo em vista o limite de detecção do método analítico, só foi alcançada após uma dose de energia UV acumulada de 0,24/0,24 kJ L⁻¹, 1,0/0,25 kJ L⁻¹, 3,1/0,5 kJ L⁻¹ e 5,0/1,0 kJ L⁻¹ para soluções de SMX/TMP em pH 4,0, 4,5, 5,0 e 5,5, respectivamente.

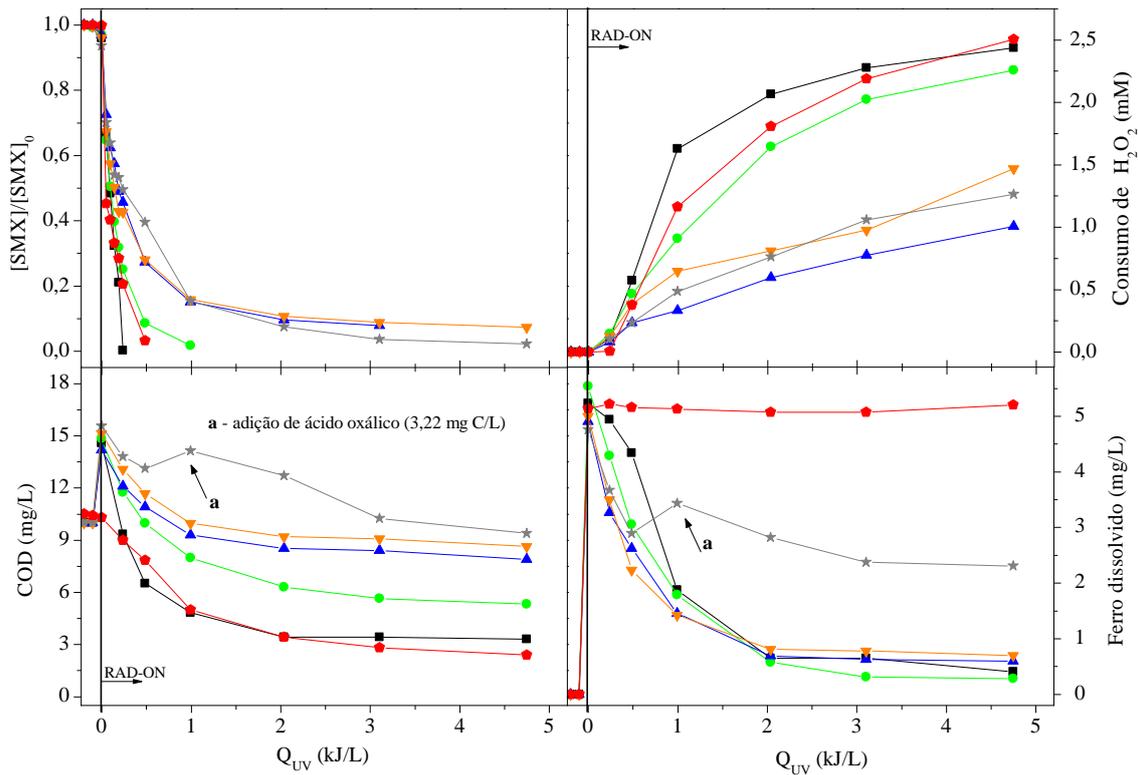
Tabela 5.6 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato (SUNTEST).

SMX				
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	<i>k</i> ^a (L kJ ⁻¹)	<i>k</i> ^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar artificial (SUNTEST)				
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /ácido oxálico/UV	~5,0	4,0	8 ± 1	0,5 ± 0,5
		4,5	3,8 ± 0,4	0,3 ± 0,2
		5,0	2,2 ± 0,2	0,04 ± 0,03
		5,5	1,9 ± 0,5	0,04 ± 0,03
		5,5*	1,0 ± 0,1	---
TMP				
Sistema	[Fe] (mg L ⁻¹)	pH	<i>k</i> ^a (L kJ ⁻¹)	<i>k</i> ^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar artificial (SUNTEST)				
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /ácido oxálico/UV	~5,0	4,0	18 ± 6	0,05 ± 0,04
		4,5	10 ± 4	0,04 ± 0,03
		5,0	10 ± 1	0,04 ± 0,02
		5,5	7,1 ± 0,4	0,05 ± 0,03
		6,5	0,35 ± 0,05	0,02 ± 0,01
		6,5*	3,2 ± 0,2	---

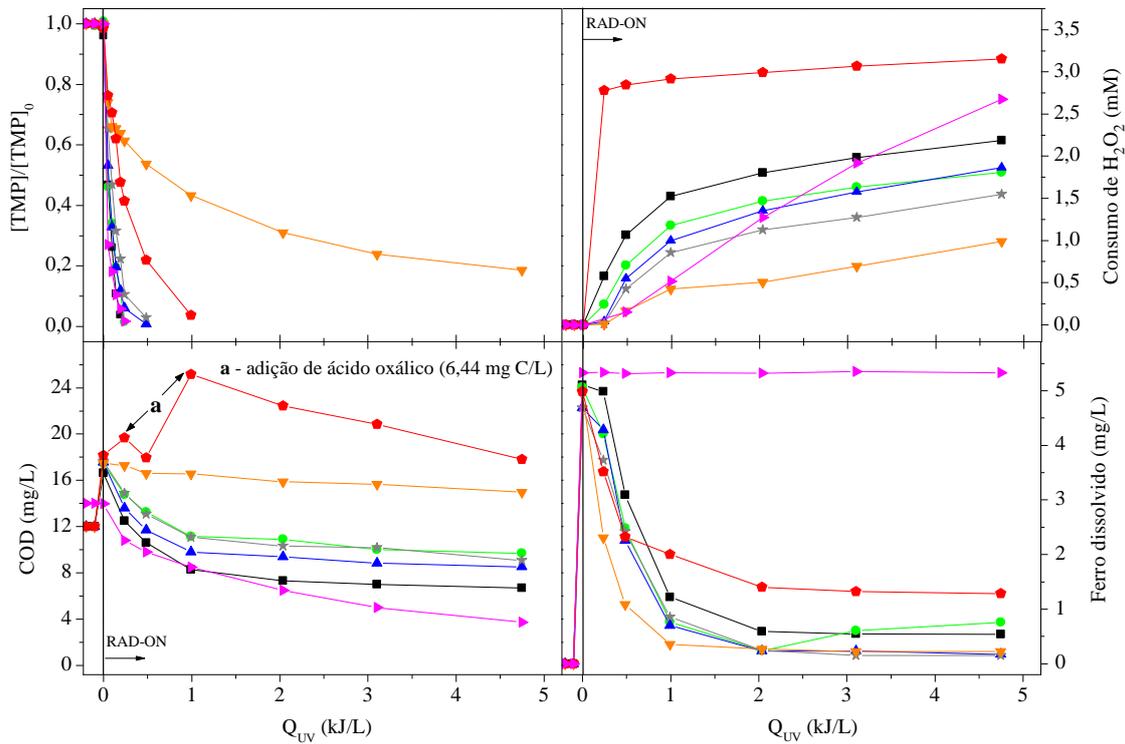
^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do antibiótico; ^b Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD.

Comparando os perfis de degradação entre o processo foto-Fenton clássico (pH 2,8) e o processo de foto-Fenton mediado por ferrioxalato, para a mesma concentração de ferro (5,0 mg de Fe²⁺ ou Fe³⁺ L⁻¹), observou-se que a degradação de SMX e TMP obtidos a pH 2,8 para o processo clássico foi semelhante à degradação obtida para o processo com ferrioxalato a pH 4,0 (SMX) e 5,0 (TMP).

Esse resultado pode ser atribuído à presença de ácido oxálico e a consequente formação de complexos fortes, que são mais solúveis do que os complexos hidróxidos férricos, além de reduzir, significativamente, a formação dos complexos Fe(III)-antibióticos, aumentando a taxa de regeneração de Fe³⁺, o que leva a um maior consumo de H₂O₂ na fase inicial da reação e, conseqüentemente, maior eficiência de degradação do composto.



(a)



(b)

Figura 5.17 Efeito do pH na degradação as soluções ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) de SMX (a) e TMP (b) usando processo foto-Fenton solar (SUNTEST) mediado por complexo ferrioxalato (razão molar de ferro: oxalato de 1:3) ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UV}$): (a) SMX: (●) – pH 2,8 (foto-Fenton clássico com $5,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$); (■) – pH 4,0; (●) – pH 4,5; (▲) – pH 5,0; (▼) – pH 5,5; (★) – pH 5,5*; (b) TMP: (▲) – pH 2,8 (foto-Fenton clássico com $5,0 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$); (■) – pH 4,0; (●) – pH 4,5; (▲) – pH 5,0; (★) – pH 5,5; (▼) – pH 6,5; (●) – pH 6,5*. * Experimento realizado com adição de ácido oxálico em diferentes tempos de reação. Condições de processos: $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] \sim 5 \text{ mg L}^{-1}$.

A Figura 5.18 apresenta os diagramas de especiação do ferro em conjunto com os complexos de ferrioxalato, excluindo (Figura 5.18a e Figura 5.18c) e incluindo (Figura 5.18b e Figura 5.18d) a formação de hidróxido de ferro (III) em fase sólida. De acordo com os diagramas de especiação, na presença de complexos estáveis de ferrioxalato (Hox - HC_2O_4^- , ox - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) não ocorre complexação de ferro com SMX para pH superior a 2, e os complexos de ferro com TMP são completamente eliminados em toda a faixa de pH.

Entretanto, o tempo de vida dos complexos ferrioxalato é curto, sendo facilmente fotod Descarboxilado, fazendo com que os íons férricos livres estejam disponíveis para complexar com as espécies de antibióticos. Além disso, verificou-se que, depois de 2 kJ L^{-1} de energia acumulada a concentração de ferro dissolvido diminuiu de 5 para menos de 1 mg L^{-1} (Figura 5.17), mostrando que o Fe^{3+} nos pH estudados começa a precipitar formando hidróxido de ferro (III). Após essa dose de energia acumulada não houve quase nenhum consumo de H_2O_2 e pouquíssima mineralização devido ao baixo teor de ferro presente em solução, como também à formação de complexos menos fotoativos (ferro-ácido carboxílico de baixa massa molar), como o ferriacetato e ferriformiato (TROVÓ *et al.*, 2009; MICHAEL *et al.*, 2012a) e o caráter recalcitrante promovido pela mineralização com ataque por HO^\bullet (GUINEA *et al.*, 2009; RODRÍGUEZ *et al.*, 2009).

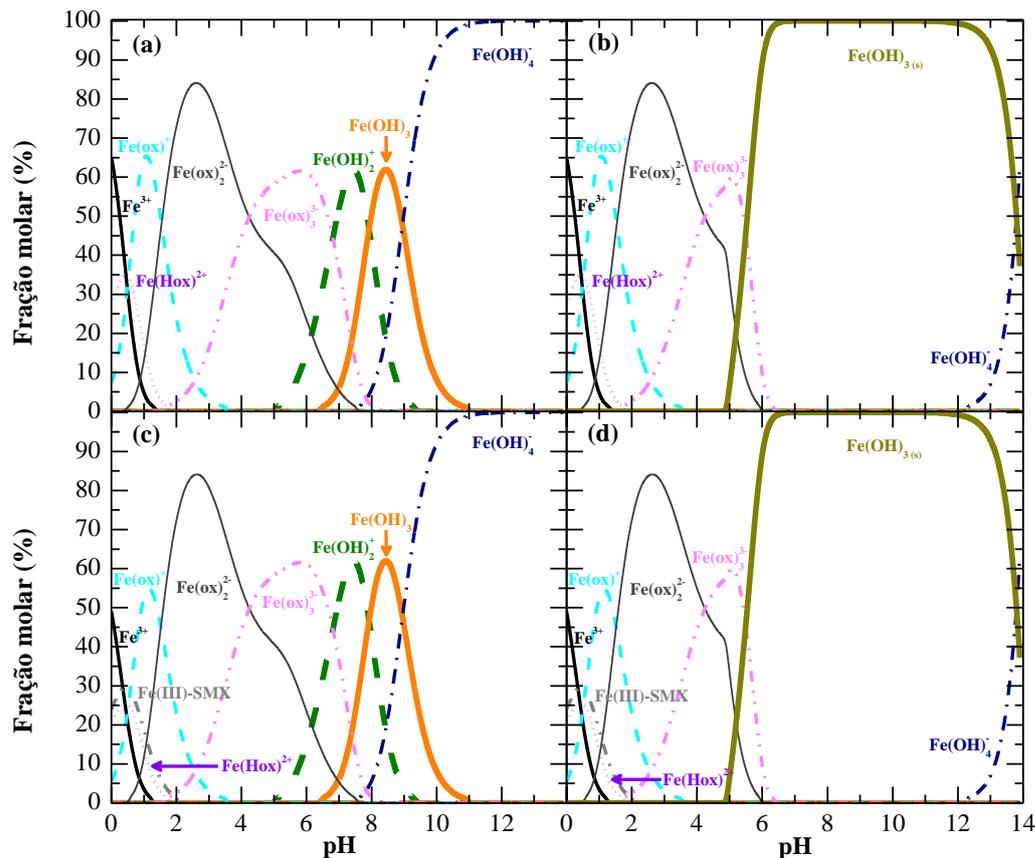


Figura 5.18 Diagrama de especiação do Fe(III) em função do pH da solução calculado em um sistema contendo (a, b) $6,89 \times 10^{-5}$ M HTMP⁺ ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) e (c, d) $7,90 \times 10^{-5}$ M HSMX ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$), $8,95 \times 10^{-5}$ M Fe(III) ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), $2,69 \times 10^{-4}$ M íon oxalato. Dados calculados utilizando o sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL+ (Versão 4.6 para Windows), usando suas constantes de equilíbrio, com exceção das constantes de dissociação do TMP (QIANG & ADAMS, 2004), constante de equilíbrio do Fe(III)-TMP (TELLA & OBALEYE, 2010a), constante de equilíbrio do Fe(III)-SMX ((TELLA & OBALEYE, 2010a) (Considerou-se a constante de equilíbrio de Fe (III)-sulfadiazina em vez de Fe (III)-SMX uma vez que não foram encontrados dados para SMX e sulfadiazina tem uma estrutura muito semelhante), constante de dissociação do ácido oxálico (SMITH & MARTELL, 2004) e constante de equilíbrio do Fe(III)-oxalato (VINCZE & PAPP, 1987). A formação de Fe(OH)₃ na fase sólida foi excluído (a, c) e incluído (b, d) nos cálculos.

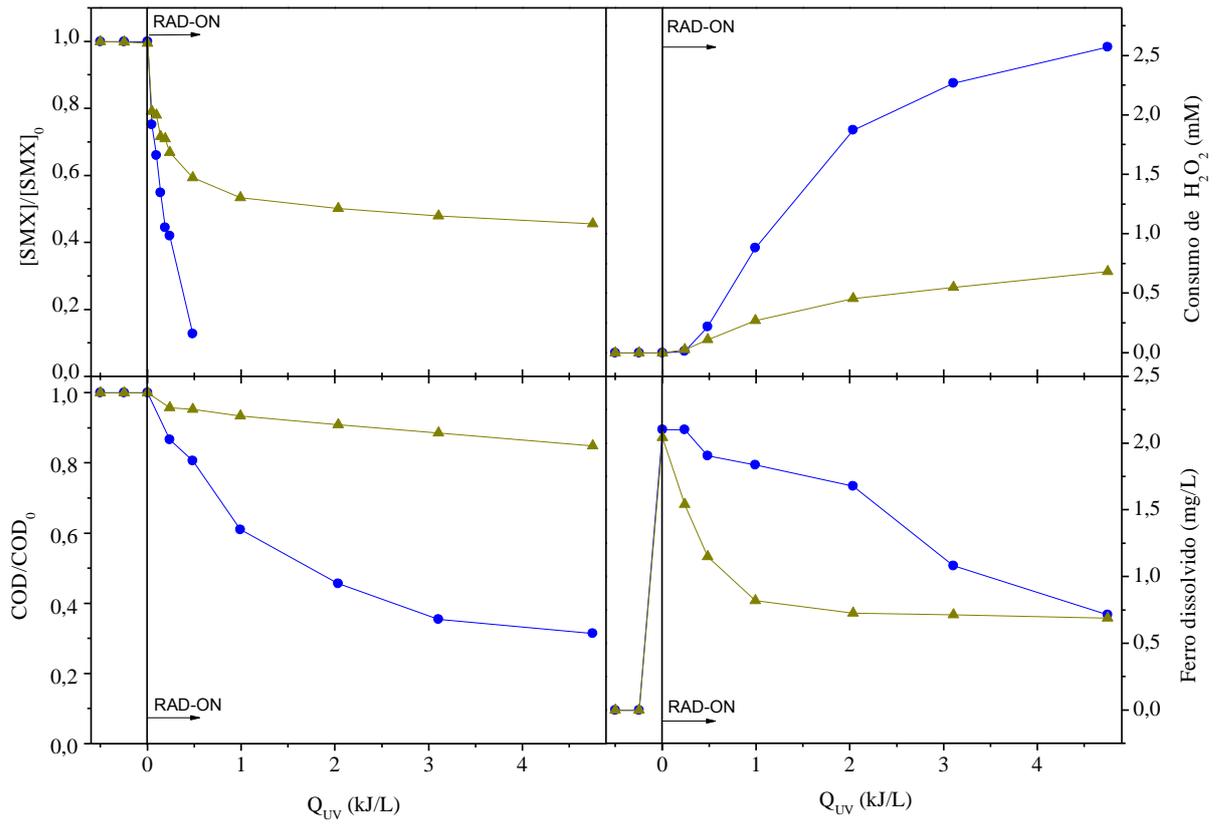
Verificou-se, ainda, que embora a eficiência de degradação para ambos os antibióticos a pH 4,0 tenha sido muito semelhante, a degradação de SMX foi muito mais afetada pelo aumento do pH da solução do que a de TMP. De acordo com o diagrama de especiação dos antibióticos (Figura 5.10), para valores de pH superiores a 4,0 a fração molar da espécie SMX carregada negativamente aumenta significativamente, sendo que esta espécie foi avaliada como a forma mais estável (NIU *et al.*, 2013). Por outro lado, de acordo com o diagrama de especiação do TMP, a espécie predominante na gama de pH estudada foi a espécie protonada (HTMP⁺) e esta espécie apresenta maior reatividade com os radicais hidroxila (GONZÁLEZ *et al.*, 2011).

Dois experimentos adicionais foram realizados fazendo-se mais de uma adição de ácido oxálico ao longo da reação para SMX a pH 5,5 e TMP a pH 6,5. Embora a adição extra de ácido oxálico tenha evitado a precipitação de ferro, aumentando a degradação do antibiótico, principalmente para TMP, a mineralização foi substancialmente reduzida devido à adição de ácido oxálico como fonte de carbono orgânico.

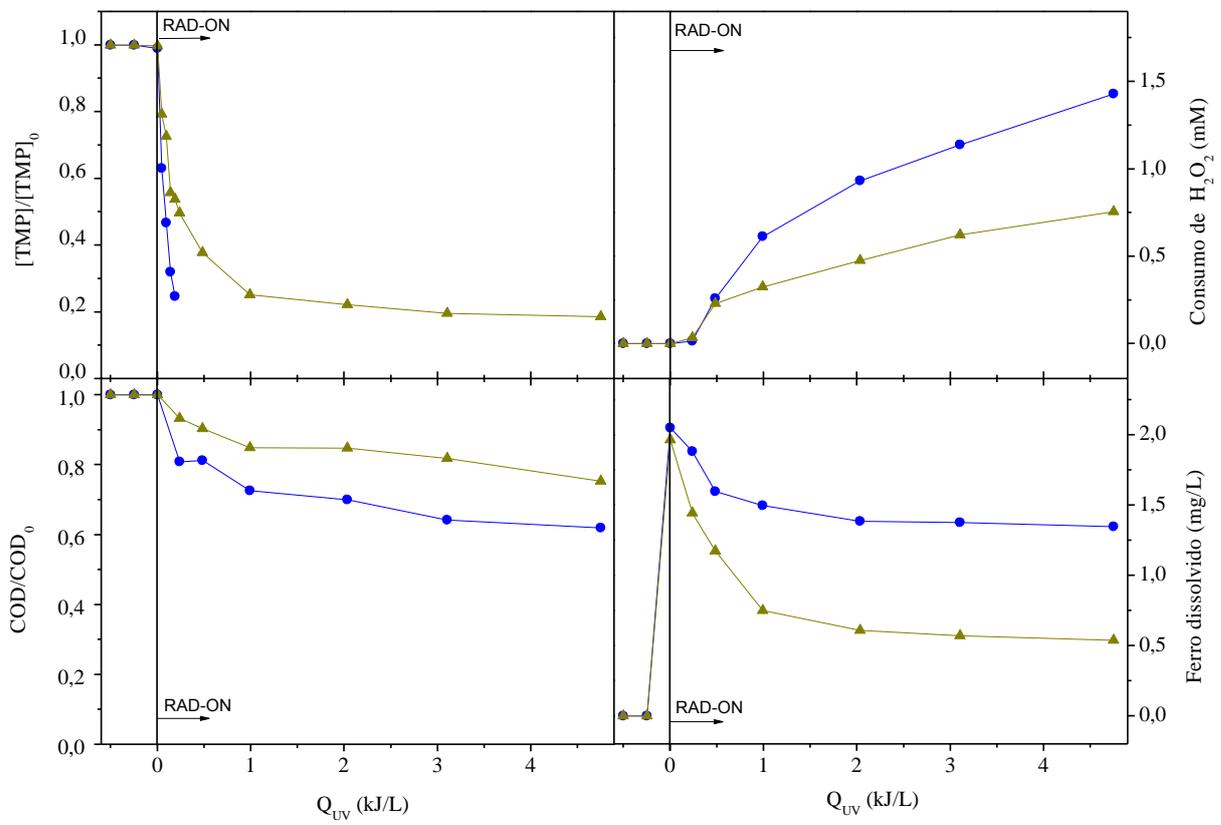
5.2.2.4 Degradação dos Antibióticos em Efluente Doméstico

Os resultados da oxidação por foto-Fenton em água livre de matéria orgânica (água destilada) podem não ser úteis para prever a degradação de contaminantes presentes em matrizes mais complexas, que contenham matéria orgânica e outros compostos. Como a matéria orgânica é um dos principais componentes em amostras de águas residuárias domésticas, seu efeito sobre a degradação dos antibióticos utilizando o processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato foi examinado, a fim de fazer comparação com a degradação realizada em água destilada. Segundo Moncayo-Lasso e colaboradores (2009) e Spuhler e colaboradores (2010), o processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato pode ser realizado em pH próximo da neutralidade em águas contendo matéria orgânica dissolvida, no entanto esta mesma matéria orgânica pode ter efeito inibitório e sinérgico na degradação de SMX e TMP dependendo da sua concentração e suas características. Além disso, a matéria orgânica pode competir com SMX e TMP pelos radicais hidroxilas formados, levando a uma diminuição da velocidade de degradação dos antibióticos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Os experimentos para avaliar a degradação dos antibióticos em efluente doméstico foram realizados utilizando uma concentração mais baixa de ferro (2 mg L^{-1}) uma vez que reduz os custos de reagente além de se enquadrar em normas de limite de descarte de ferro mais restritivas, como as de Portugal (DECRETO-LEI, 1998). A Figura 5.19 apresenta os perfis de degradação dos antibióticos utilizando o processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato, para água destilada e efluente doméstico, nos quais foram adicionados os antibióticos, separadamente, a uma concentração de 20 mg L^{-1} . Cabe ressaltar que nesses experimentos o pH foi ajustado apenas com a adição do ácido oxálico, ficando entre 4-5 para água destilada e 5-6 para o efluente doméstico.



(a)



(b)

Figura 5.19 Processo foto-Fenton (SUNTEST) assistido por ferrioxalato em soluções ($C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) de SMX (a) e TMP (b) utilizando simulador de UV-solar – Suntest, em água destilada, pH 4-5 (●) e efluente doméstico, pH 5-6 (▲).

Comparando-se as duas condições analisadas observou-se que a degradação realizada em efluente doméstico apresentou uma queda em relação à realizada em água destilada. Para uma dose de energia acumulada menor que $0,5 \text{ kJ L}^{-1}$, a degradação dos antibióticos em água destilada chegou, praticamente, aos 100% enquanto que na presença de efluente doméstico, para a mesma dose de energia, a degradação alcançou apenas 40 e 60% para SMX e TMP, respectivamente. Além disso, pode-se observar uma estabilização na degradação dos antibióticos em efluente doméstico após 1 kJ L^{-1} , aproximadamente. Esta estabilização ocorre no momento em que a concentração de ferro atinge o menor valor nas reações de SMX e TMP.

Estudos cinéticos (Tabela 5.7) mostraram que as constantes de degradação dos antibióticos foram muito reduzidas quando se trabalhou com efluente doméstico, em torno de 102 e 85 vezes para SMX e TMP, respectivamente. De acordo com Wenk e colaboradores (2011) a matéria orgânica dissolvida pode afetar negativamente na degradação de micropoluentes, pois ela pode estar envolvida em fenômenos como a extinção das espécies reativas, filtragem/blindagem da luz fotoquimicamente ativa e limitação da oxidação devido à geração de produtos intermediários. Bautitz e Nogueira (2007) sugerem que a matéria orgânica presente no efluente secundário pode atenuar a radiação, impedindo a fotólise e, conseqüentemente, a regeneração de íons ferrosos e a geração de HO^\bullet , impedindo a degradação.

Tabela 5.7 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) em água destilada e água residuária por processo foto-Fenton solar.

SMX			
Sistema	Amostra	k^a (L kJ^{-1})	k^b (L kJ^{-1})
Luz solar artificial (SUNTEST)			
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UV}$	Água destilada	$4,1 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,1$
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UV}$	Água residuária	$0,04 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,01$
TMP			
Sistema	Amostra	k^a (L kJ^{-1})	k^b (L kJ^{-1})
Luz solar artificial (SUNTEST)			
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UV}$	Água destilada	$6,8 \pm 1,4$	$0,05 \pm 0,03$
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{UV}$	Água residuária	$0,08 \pm 0,07$	$0,05 \pm 0,01$

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do antibiótico; ^b Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD.

Apesar da redução nas constantes cinéticas, a degradação de TMP em efluente doméstico apresentou resultados mais expressivos, alcançando 80% de degradação após uma dose de energia acumulada de $3,1 \text{ kJ L}^{-1}$. Esse resultado esteve de acordo com o exigido pela autoridade Suíça para o Meio Ambiente (*Federal Office for the Environment – FOEN*), que estabelece uma percentagem de degradação de poluentes de 80% para garantir a qualidade do efluente (FOEN, 2009). Eles propuseram o monitoramento de cinco micropoluentes: diclofenaco, sulfametoxazol, benzotriazol, carbamazepina e mecoprop. Cabe ressaltar que a FOEN considera esse percentual de eliminação após o tratamento aplicado ao efluente bruto, entretanto, nesse trabalho foi avaliada a remoção do micropoluento após um tratamento terciário, considerando que a eliminação de micropoluentes alcançada em processos de lodos ativados é muito baixa.

Em relação à remoção de SMX, esta apresentou um percentual de 54% após uma dose acumulada de energia de $4,7 \text{ kJ L}^{-1}$. Esse resultado foi um pouco superior ao obtido por Chi e colaboradores (2013), que avaliaram a remoção de compostos farmacêuticos presentes em efluente doméstico utilizando processo foto-Fenton heterogêneo a pH neutro a alcançaram degradações de 40%.

Em termos de mineralização, o tratamento foi modesto. Após uma dose de energia acumulada de $4,7 \text{ kJ L}^{-1}$ ocorreu apenas 15 e 25% de remoção de COD para as amostras de SMX e TMP na presença de efluente doméstico, respectivamente. Klammerth e colaboradores (2010) e Michael e colaboradores (2012b) verificaram que compostos farmacêuticos são degradados sem que haja uma grande redução no COD. Segundo Chi e colaboradores (2011), apesar da remoção de COD ser baixa durante a oxidação de compostos farmacêuticos, a oxidação dos poluentes orgânicos geralmente resulta na formação de ácidos orgânicos de baixa massa molar, que são facilmente biodegradáveis. A baixa remoção de carbono orgânico dissolvido pode ser explicada pela complexidade da matriz da água residuária doméstica, contendo, especialmente, carbono orgânico formado por matéria orgânica natural ou compostos provenientes da oxidação biológica. Essa matriz complexa pode reagir de diferentes maneiras durante o processo foto-Fenton, em alguns casos, ligantes orgânicos quelantes como policarboxilatos (GEORGI *et al.*, 2007; CHAUDHURI & WEI, 2009), citrato ou ácido glucônico (LEWIS *et al.*,

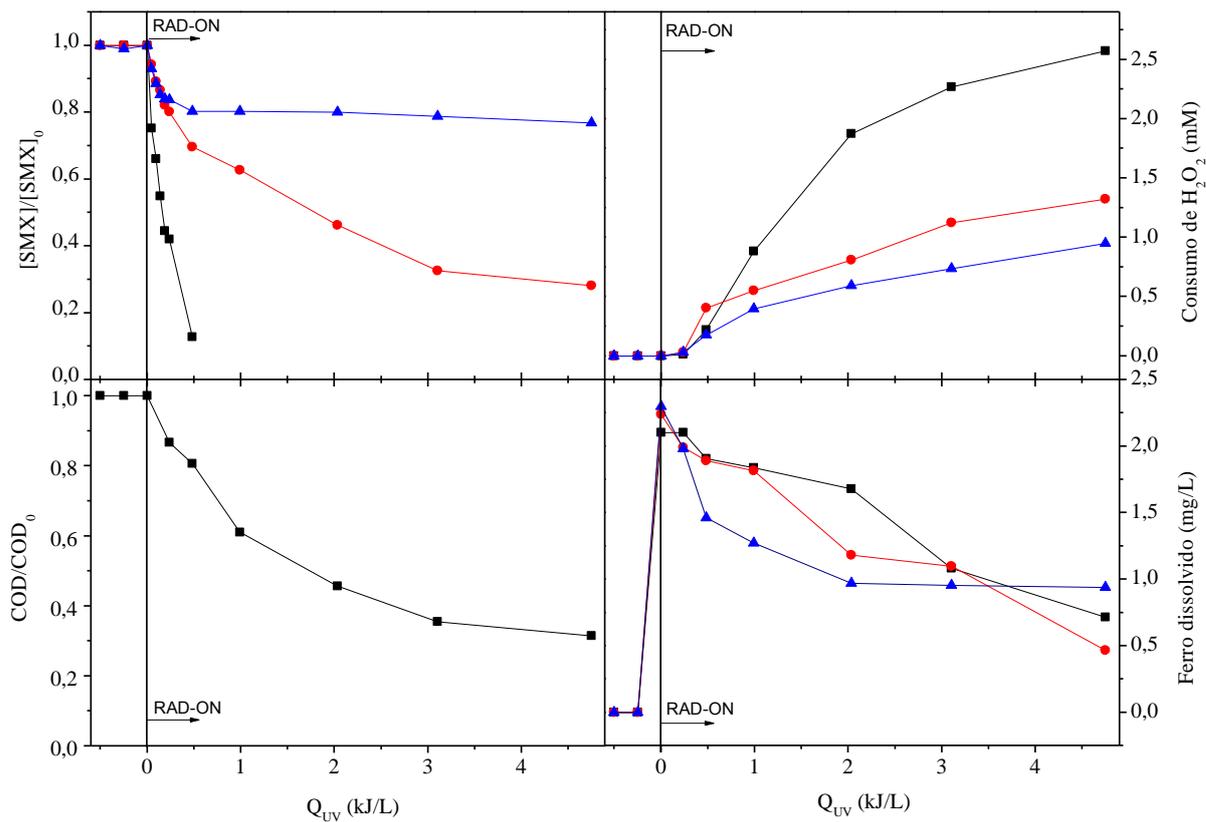
2009) podem complexar com Fe(III) mantendo-o solúvel e reagindo com a luz UV para promover radicais HO•.

Entretanto, observou-se que no tratamento para degradação de ambos os antibióticos ocorreu, depois da adição inicial de ferro, uma queda drástica na concentração de ferro dissolvido, e, após as primeiras doses de energia, a concentração de ferro caiu de 2 para, aproximadamente, 0,6 mg Fe L⁻¹. Michael e colaboradores (2012b), ao estudarem o decaimento de antibióticos de águas residuárias em pH ácido e neutro, também verificaram uma queda na concentração de ferro dissolvido quando se trabalhou com pH neutro. Como o oxalato é degradado durante a reação fotoquímica (MALATO *et al.*, 2009), o complexo se decompõe, ficando Fe³⁺ livre em solução, porém, a pH próximo do neutro, os íons férricos tendem a precipitar, diminuindo, assim, a concentração de ferro dissolvido.

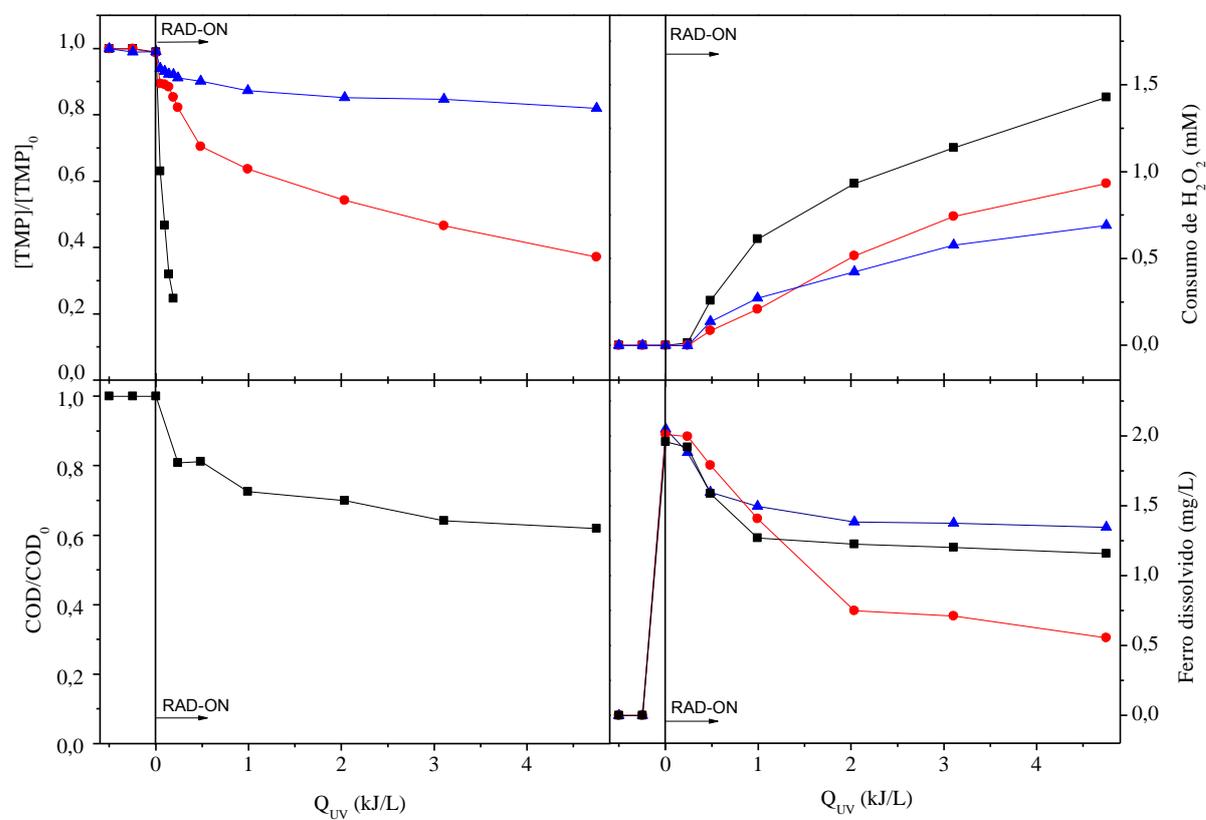
5.2.2.5 *Papel das Diferentes Espécies Oxidantes Intermediárias*

As contribuições de duas espécies oxidantes intermediárias, radical hidroxila (HO•) e oxigênio singlete (¹O₂), na degradação dos antibióticos, utilizando um processo de foto-Fenton solar induzido por ferrioxalato, foram examinadas. Para compreender o papel das espécies oxidativas alguns aditivos podem ser utilizados como eliminador dessas espécies em função da alta constante de reação entre eles (LEE & JEONG, 2009; MONTEAGUDO *et al.*, 2011; SANTOS *et al.*, 2012). Para quantificar os níveis de oxidação das reações dos radicais livres, a eliminação das espécies intermediárias ativas foi realizada com azida de sódio (sequestrador de ¹O₂) e D - manitol (sequestrador de HO•).

A eficiência de degradação de SMX e TMP foi marcadamente reduzida quando os agentes sequestrantes foram utilizados, como pode ser observado na Figura 5.20, mostrando que esses compostos atuam como capturador específico e forte de espécies oxidativas.



(a)



(b)

Figura 5.20 Papel das espécies intermediárias na degradação dos antibióticos SMX (a) e TMP (b) utilizando processo foto-Fenton solar (SUNTEST) mediado por ferrioxalato, empregando (●) – azida de sódio, (▲) – D-manitol e (■) – livre de inibidor. Condições de processo: [antibiótico] = 20 mg L⁻¹, [Fe³⁺] = 2 mg L⁻¹, pH entre 4-4,5.

Observa-se que o efeito negativo na degradação dos antibióticos foi mais proeminente quando se utilizou o D-manitol (sequestrador de HO•). Esse resultado pode ser comprovado pelos parâmetros cinéticos (Tabela 5.8), uma vez que a constante cinética atribuída ao ataque por radical hidroxila é maior do que a constante relacionada ao ataque por oxigênio singlete.

Tabela 5.8 Constantes cinéticas para a degradação de antibióticos (SMX e TMP) em água destilada com e sem sequestradores de radicais por processo foto-Fenton solar.

SMX			
Sistema	Amostra	k^a (L kJ ⁻¹)	k^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar artificial (SUNTEST)			
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ /UV	Água destilada	4,1 ± 0,6	0,3 ± 0,1
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ /UV +	Água destilada	0,02 ± 0,01	-
D-manitol			
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ /UV +	Água destilada	0,32 ± 0,03	-
azida de sódio			
TMP			
Sistema	Amostra	k^a (L kJ ⁻¹)	k^b (L kJ ⁻¹)
Luz solar artificial (SUNTEST)			
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ /UV	Água destilada	6,8 ± 1,4	0,05 ± 0,03
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ /UV +	Água destilada	0,03 ± 0,01	-
D-manitol			
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /C ₂ O ₄ ²⁻ /UV +	Água destilada	0,15 ± 0,01	-
Azida de sódio			

^a Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do antibiótico; ^b Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação do COD.

Analisando a Figura 5.20 verificou-se que a degradação dos antibióticos foi atribuída principalmente ao ataque por radical HO•, enquanto ¹O₂ desempenhou um papel secundário, porém importante no processo, não podendo ser negligenciado. Esse resultado também foi observado por Li e colaboradores (2014) quando analisaram a influência das espécies oxidativas na degradação de catecol por processo foto-Fenton. Outras espécies de oxigênio como hidroperoxila (HO₂•), oxigênio triplete (³O₂) e radical superóxido (O₂^{•-}) também são constituintes do processo foto-Fenton, porém não foram avaliadas nesse estudo.

Cabe ressaltar que apenas a degradação dos antibióticos foi avaliada uma vez que um dos agentes sequestrantes, D-manitol, é um composto orgânico, e agregou carbono orgânico dissolvido ao sistema.

5.3 Considerações Finais

Após esse estudo pode-se verificar o potencial dos processos oxidativos avançados na degradação de micropoluentes e a escolha do melhor processo dentre os avaliados, o processo foto-Fenton. Observou-se a influência dos principais parâmetros de processo, destacando-se o pH como parâmetro crucial da reação de foto-Fenton.

Em relação à degradação de HPA por processo foto-Fenton solar em uma planta piloto, os resultados foram interessantes, entretanto, devido à escassa literatura a respeito da degradação desses compostos por POA, foi impossível realizar uma comparação com outros dados e, com isso, não foi possível afirmar que os resultados foram satisfatórios.

Já o processo foto-Fenton solar para degradação dos antibióticos apresentou ótimos resultados. Além disso, foi verificada a formação de complexos entre ferro e SMX/TMP, entretanto, com o aumento do pH ou o uso de complexos de ferrioxalatos, a fração molar do complexo ferro-antibiótico diminuiu ou, até mesmo, desapareceu.

Para aproximar da realidade, testes avaliando a degradação dos antibióticos em efluente doméstico foram realizados utilizando processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato em um simulador de luz solar. Apesar da competição entre o composto e a matéria orgânica presente no efluente, a degradação ocorreu de forma satisfatória, atingindo bons níveis, principalmente para TMP.

O conhecimento do papel de cada espécie intermediária oxidantes na degradação dos antibióticos foi alcançado utilizando-se agentes sequestrantes e esse estudo comprovou que a espécie mais atuante na degradação é o radical hidroxila.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são destacadas as principais conclusões obtidas no estudo da degradação de micropoluentes por processo oxidativo avançado, bem como são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

6.1.1 HPA

- Os processos oxidativos avançados foram eficientes na degradação de fluoreno;
- A fotólise direta foi capaz de degradar consideravelmente as moléculas de fluoreno, porém necessitou de uma energia acumulada muito alta (11 kJ L^{-1}) quando comparada com a energia utilizada no processo foto-Fenton;
- A reação de foto-Fenton foi impedida quando utilizou-se metanol como cossolvente para o HPA, por ele ser um eliminador de radical hidroxila;
- A degradação do fluoreno aumentou com o aumento da concentração do ferro, porém, esse aumento não foi muito expressivo, e uma concentração mais baixa (5 mg L^{-1}) foi escolhida como ótima;
- O aumento do pH acarretou na diminuição da eficiência de degradação do composto devido à diminuição da presença do complexo mais fotoativo;
- A concentração de ferro caiu com o aumento de pH e, mesmo após essa queda a degradação do composto continuou ocorrendo, devido à possível formação de um complexo fotoativo estável entre o ferro e o fluoreno;

- A reação foto-Fenton mediada por ferrioxalato permitiu trabalhar a pH mais elevado alcançando bons níveis de degradação do fluoreno apesar da queda na eficiência.

6.1.2 Fármacos

- O processo de fotólise direta não foi capaz de degradar consideravelmente as moléculas dos antibióticos;
- A eficiência de degradação do processo de fotocatalise heterogênea foi fortemente afetada pelo pH, apresentando melhores resultados em pH ácido. Essa melhora na eficiência está diretamente relacionada à superfície do catalisador e à especiação dos antibióticos;
- A reação de foto-Fenton mostrou claramente ser o processo mais eficaz dentre os POA investigados para a degradação dos antibióticos SMX e TMP, eliminando completamente os antibióticos e apresentando maior redução no carbono orgânico total quando comparado com os outros processos;
- SMX e TMP podem formar complexos com o ferro, entretanto, com o aumento do pH ou o uso de complexos de ferrioxalatos, a fração molar do complexo ferro-antibiótico diminuiu ou, até mesmo, desapareceu;
- A degradação dos antibióticos aumentou com o aumento da concentração de ferro, porém, o aumento foi muito pequeno ou, até mesmo, insignificante para concentrações superiores $5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$;
- Na reação de foto-Fenton clássica, para valores de pH inicial de 4,5 (SMX) e 4,0 (TMP) ocorreu uma rápida deterioração da concentração de ferro, porém obteve-se remoção quase completa dos antibióticos;
- A diminuição da quantidade da espécie de ferro mais fotoativa em pH 3,5 foi equilibrada pela diminuição da fração molar do complexo Fe(III)-antibiótico fazendo com que o abatimento dos antibióticos e COD para esse pH fosse semelhante ao obtido com pH 2,8;

- A degradação de SMX e TMP obtidos a pH 2,8 para o processo foto-Fenton clássico foi semelhante à degradação obtida para o processo com ferrioxalato a pH 4,0 (SMX) e 5,0 (TMP).
- Na reação de foto-Fenton mediada por ferrioxalato, a eficiência de degradação para ambos os antibióticos a pH 4,0 foi muito semelhante, porém, a degradação de SMX foi muito mais afetada pelo aumento do pH da solução do que a de TMP, devido às espécies desse composto presente em solução;
- A degradação dos antibióticos realizada em efluente doméstico apresentou uma queda em relação à realizada em água destilada, devido à presença de matéria orgânica;
- A eficiência de degradação de SMX e TMP foi reduzida quando utilizou-se agentes sequestrantes;
- A degradação dos antibióticos foi atribuída principalmente ao ataque por radical HO[•] enquanto ¹O₂ desempenhou um papel secundário.

6.2 Sugestões

Os seguintes pontos poderão ser analisados em trabalhos futuros:

- Degradação de SMX e TMP em concentrações na ordem de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$;
- Identificação e quantificação dos intermediários formados durante os processos oxidativos avançados, tanto para o HPA quanto para os antibióticos;
- Remoção de micropoluentes utilizando outros complexos de ferro;
- Avaliação de outras espécies oxidantes no processo foto-Fenton.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELLÁN, M. N., BAYARRI, B., GIMÉNEZ, J., *et al.*, 2007, “Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Aqueous Suspension of TiO₂”, *Applied Catalyst B: Environmental*, v. 74, pp. 233-241.
- ABELLÁN, M. N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S., 2009, “Photocatalytic Degradation of Antibiotics: The Case of Sulfamethoxazole and Trimethoprim”, *Catalysis Today*, v. 144, pp. 131-136.
- ABRAHAMSON, H. B., REZVANI, A. B., BRUSHMILLER, J. G., 1994, “Photochemical and Spectroscopic Studies of Complexes, of Iron(III) with Citric Acid and other Carboxylic Acids”, *Inorganica Chimica Acta*, v. 226, pp. 117-127.
- ACEITUNO, M., STALIKAS, C. D., LUNAR, L., *et al.*, 2002, “H₂O₂/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Metol. Identification of Intermediates and Reaction Pathways”, *Water Research*, v. 36, pp. 3582-3592.
- AGULLÓ-BARCELÓ, M., POLO-LÓPEZ, M. I., LUCENA, F., *et al.*, 2013, “Solar Advanced Oxidation Processes as Disinfection Tertiary Treatments for Real Wastewater: Implications for Water Reclamation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 136, pp. 341-350.
- AFFAM, A. C., CHAUDHURI, M., 2013, “Degradation of Pesticides Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil in Aqueous Solution by TiO₂ Photocatalysis”, *Journal of Environmental Management*, v. 130, pp. 160-165.
- AKAY, C., OZKAN, S. A., 2002, “Simultaneous LC Determination of Trimethoprim and Sulphamethoxazole in Pharmaceutical Formulations”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 30, pp. 1207-1213.
- ALATON, I. A., BALCIOGLU, I. A., BAHNEMANN, D. W., 2002, “Advanced Oxidation of a Reactive Dye Bath Effluente: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A Processes”, *Water Research*, v. 36, pp. 1143-1154.
- ALFANO, O. M., BAHNEMANN, D., CASSANO, A. E., *et al.*, 2000, “Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light”, *Catalysis Today*, v. 58, pp. 199-130.
- ALVES, C. V. P., 2003, *Ampliação de Escala e Avaliação de Um Fotorreator Simplificado de Radiação Ultravioleta na Desinfecção de Esgotos Tratados*, Dissertação M. Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.
- AN, Y., CARRAWAY, E. R., 2002, “PAH Degradation by UV/H₂O₂ in Perfluorinated Surfactant Solutions”, *Water Research*, v. 36, pp. 309-314.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., *et al.*, 1999, “Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery”, *Catalysis Today*, v. 53, pp. 51-59
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., *et al.*, 2000, “Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Mineral Oil-Contaminated Wastewater”, *Water Research*, v. 34, pp. 620-628.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., *et al.*, 2003, “Paracetamol Oxidation from Aqueous Solutions by Means of Ozonation and H₂O₂/UV System”, *Water Research*, v. 37, pp. 993-1004.

- APHA, AWWA, WEF, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington DC, USA.
- AQUINO NETO, S., MAGRI, T. C., SILVA, G. M., *et al.*, 2011, "Treatment of Waste Dye by Electroflocculation: an Experiment for Undergraduate in Chemistry", *Química Nova*, v. 34, n. 8, pp. 1468-1471.
- ARAKI, N., OHNO, K., NAKAI, M., *et al.*, 2005, "Screening for Androgen Receptor Activities in 253 Industrial Chemicals by In Vitro Reportee Gene Assays Using AR-Ecoscreen™ Cells", *Toxicology in Vitro*, v. 19, pp. 831-842.
- ARSLAN, I., BALCIOĞLU, A., 1999, "Oxidative Treatment of Simulated Dyehouse Effluent by UV and Near-UV Light Assisted Fenton's Reagent", *Chemosphere*, v. 39, pp. 2767-2783.
- ASSALIN, M. R., ALAMEIDA, E. S., DURÁN, N., 2009, "Combined System of Activated Sludge and Ozonation for the Treatment of Kraft E1 Effluent", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 6, pp. 1145-1154.
- AYODELE, O. B., TOGUNWA, O. S., 2014, "Catalytic Activity of Copper Modified Bentonite Supported Ferrioxalate on the Aqueous Degradation and Kinetics of Mineralization of Direct Blue 71, Acid Green 25 and Reactive Blue 4 in Photo-Fenton Process", *Applied Catalysis A: General*, v. 470, pp. 285-293.
- AZBAR, N., YONAR, T., KESTIOĞLU, K., 2004. "Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent", *Chemosphere*, v. 55, pp. 35-43.
- BADAWY, M. I., GHALY, M. Y., GAD-ALLAH, T. A., 2006, "Advanced Oxidation Processes for the Removal of Organophosphorus Pesticides from Wastewater", *Desalination*, v.194, pp. 166-175.
- BAHNEMANN, D., 2004, "Photocatalytic Water Treatment: Solar Energy Applications", *Solar Energy*, v. 77, pp. 445-459.
- BAIRD C., 2002, *Química Ambiental*, 2ª Edição, Bookman, Porto Alegre, RS, Brasil.
- BALMER, M. E., SULZBERGER, B., 1999, "Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate", *Environmental Science and Technology*, v. 33, pp. 2418-2424.
- BANDARA, J., NADTOCHENKO, V., KIWI, J., *et al.*, 1997, "Dynamics of Oxidant addition as a Parameter in the Modelling of Dye Mineralization (Orange II) Via Advanced Oxidation Technologies", *Water Science and Technology*, v. 35 (4), pp. 87-93.
- BARAN, W., SOCHACKA, J., WARDAS, W., 2006, "Toxicity and Biodegradability of Sulfonamides and Products of Their Photocatalytic Degradation in Aqueous Solutions", *Chemosphere*, v. 65, pp. 1295-1299.
- BARBENI, M., MINERO, C., PELIZZETTI, E., *et al.*, 1987, "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)", *Chemosphere*, v. 16, pp. 2225-2237.
- BATISTA, A. P., COTTRELL, B. A., NOGUEIRA, R. F. P., 2014, "Photochemical Transformation of Antibiotics by Excitation of Fe(III)-Complexes in Aqueous

- Medium”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 274, pp. 50-56.
- BATISTA, A. P. S., NOGUEIRA, R. F. P., 2012, “Parameters Affecting Sulfonamide Photo-Fenton Degradation – Iron Complexation and Substituent Group”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 232, pp. 8-13.
- BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R. F. P., 2007, “Degradation of Tetracycline by Photo-Fenton Process – Solar Irradiation and Matrix Effects”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 187, pp. 33-39.
- BEARD, J., 2006, “DDT and Human Health”, *Science of the Total Environment*, v. 355, pp. 78-89.
- BEAUSSE, J., 2004, “Selected Drugs in Solid Matrices: a Review of Environmental Determination, Occurrence and Properties of Principal Substances”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, pp. 753-761
- BELTRÁN, F. J., OVEJERO, G., ENCINAR, J. M., *et al.*, 1995a, “Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water, 1 – Ozonation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp.1596-1606.
- BELTRÁN, F. J., OVEJERO, G., GARCIA-ARAYA, J. F., *et al.*, 1995b, “Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water, 2 – UV Radiation and Ozonation in The Presence of UV Radiation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp. 1607-1615.
- BELTRÁN, F. J., OVEJERO, G., RIVAS J., 1996a, “Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water, 3 – UV Radiation Combined with Hydrogen Peroxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 883-890.
- BELTRÁN, F. J., OVEJERO, G., RIVAS J., 1996b, “Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water, 4 – Ozone Combined with Hydrogen Peroxide”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 891-898.
- BELTRÁN, F. J., GONZÁLEZ, M., RIVAS, F. J., *et al.*, 1998, “Fenton Reagent Advanced Oxidation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water”, *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 105, pp. 685–700.
- BILA, D. M., DEZOTTI, M., 2007, “Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências”, *Química Nova*, v. 30, pp. 651-666.
- BIRKETT, J. W., LESTER, J. N., 2003, *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, 1 Edition, IWA Publishing, Lewis Publisher CRC Press LLC, USA.
- BLANCO, J., TORRADES, F., MORÓN, M., *et al.*, 2014, “Photo-Fenton and Sequencing Batch Reactor Coupled to Photo-Fenton Processes for Textile Wastewater Reclamation: Feasibility of Reuse in Dyeing Processes”, *Chemical Engineering Journal*, v. 240, pp. 469-475.
- BOREEN, A. L., ARNOLD, W. A., MCNEILL, K., 2004, “Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups”, *Environmental Science & Technology*, v. 38, pp. 3933-3940.
- BOUCHOUCHA, A., TERBOUCHE, A., ZAOUANI, M., *et al.*, 2013, “Iron and Nickel Complexes with Heterocyclic Ligands: Stability, Synthesis, Spectral Characterization, Antimicrobial Activity, Acute and Subacute Toxicity”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 27, pp. 191-202.

- BOXALL, A. B. A., 2004, "The Environmental Side Effects of Medication", *EMBO Reports*, v. 5, pp. 1110-1116.
- BOXALL, A. B. A., KAY, P., BLACKWELL, P. A., *et al.*, 2004, "Fate of veterinary medicines applied to soils", In: Kümmerer, K., (ed.), *Pharmaceuticals in the environment*, 2.ed. Berlin, Springer-Verlag.
- BRAUN, A., MAURETTE, M. T., OLIVEROS, E., 1991, *Photochemical Technology*, Wiley.
- BURBANO, A. A., DIONYSION, D. D., SUIDAN, M. T., *et al.*, 2005, "Oxidation Kinetics and Effect of pH on the Degradation of MTBE with Fenton Reagent", *Water Research*, v. 39, pp. 107-118.
- BUSCH, M., MICKOLS, W. E., 2004, "Reducing Energy Consumption in Seawater Desalination", *Desalination*, v. 165, pp. 299-312.
- CAMPOS, J., PIZZIRANI, J. A., 1977, "Desinfecção com Radiação Ultravioleta", *Congresso de Engenharia Sanitária*, São Carlos, SP.
- CANLE, M., SANTABALLA, J. A., VULLIET, E., 2005, "On the Mechanism of TiO₂-photocatalyzed Degradation of Aniline Derivatives", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 175, pp. 192-200.
- CAPLETON, A. C., COURAGE, C., RUMSBY, P., *et al.*, 2006, "Prioritising Veterinary Medicines According to their Potencial Indirect Human Exposure and Toxicity Profile", *Toxicology Letters*, v. 163, pp. 213-223.
- CARABINEIRO, S. A. C., THAVORN-AMORNSRI, T., PEREIRA, M. F. R., 2012, "Comparison Between Activated Carbon, Carbon Xerogel and Carbon Nanotubes for the Adsorption of the Antibiotic Ciprofloxacin", *Catalysis Today*, v. 186, pp. 29-34.
- CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A., 2004, "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33-177.
- CARRA, I., MALATO, S., JIMÉNEZ, M., *et al.*, 2014a, "Microcontaminat Removal by Solar Photo-Fenton at Natural pH Run with Sequential and Continuous Iron Additions", *Chemical Engineering Journal*, v. 235, pp. 132-140.
- CARRA, I., SÁNCHEZ, J. L. G., LÓPEZ, J. L. C., *et al.*, 2014b, "Phenomenological Study and Application of the Combined Influence of Iron Concentrations and Irradiance on the Photo-Fenton Process to Remove Micropollutants", *Science of the Total Environmental*, v. 478, pp. 123-132.
- CARSON, R., 1962, *Silent Spring*, Editora Houghton Mifflin, Boston, EUA.
- CASTRO, A. V. S., 2004, *Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Águas Ácidas de Refinaria de Petróleo*, Dissertação M. Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CAVALCANTE, A. M., 2005, *Técnicas Oxidativas para a Remoção de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo*, Dissertação M.Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- CAVALCANTE, R. M., FILHO, N. S. M., VIANA, R. B., *et al.*, 2007, "Utilização da Extração em Fase Sólida (SPE) na Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Matrizes Aquosas Ambientais", *Química Nova*, v. 30, n. 3, pp. 560-564.

- CELINO, J. J., CORSEUIL, H. X., FERNANDES, M., *et al.*, 2010, “Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment: A Multivariate Analysis”, *Revista Escola de Minas*, v. 63, n. 2, pp. 211-218.
- CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S., 2001, “Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability”, *Water Research*, v. 35, pp. 1047-1051.
- CHANG, M., CHUNG, C., CHERN, J., *et al.*, 2010, “Dye Decomposition Kinetics by UV/H₂O₂: Initial Rate Analysis by Effective Kinetic Modelling Methodology”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 1, pp. 135-140.
- CHAUDHURI, M., WAHAP, B. A., ZULHASRI, M., *et al.*, 2013a, “Treatment of aqueous Solution of Antibiotic Amoxicillin and Cloxacillin by Modified Photo-Fenton Process”, *Desalination and Water Treatment*, v. 51, pp. 7255-7268.
- CHAUDHURI, M., ZUHALI, H., AFFAM, A. C., 2013b, “Degradation of Pesticide Chlorothalonil by Visible Light-responsive Photocatalyst Ferrioxalate and H₂O₂ Under Solar Irradiation”, *International Journal of Photoenergy*, Article ID 435017.
- CHAUDHURI, M., WEI, T. Y., 2009, “Decolourisation of Reactive Dyes by Modified Photo-Fenton Process under Irradiation with Sunlight”, *Nature Environmental and Pollution Technology*, v. 8, pp. 359-363.
- CHENG, H., HUANG, Y., LEE, C., 2011, “Decolorization of Reactive Dye Using a Photo-ferrioxalate System with Brick Grain-supported iron Oxide”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, pp. 357-362.
- CHI, G. T., CHURCHLEY, J., HUDDERSMAN, K. D., 2013, “Pilot-Scale Removal of Trace Steroid Hormones and Pharmaceuticals and Personal Care Products from Municipal Wastewater Using a Heterogeneous Fenton’s Catalytic Process”, *International Journal of Chemical Engineering*, v. 2013, Article ID 760915.
- CHI, G. T., CHURCHLEY, J., HUDDERSMAN, K. D., 2011, “Maleic Acid Oxidation using a Heterogeneous Modified Polyacrylonitrile (PAN) Fibrous Catalyst”, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 14, pp. 235-243.
- CHIDAMBARA RAJ, C. B., QUEN, H. L., 2005, “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Optimization of UV/H₂O₂ Process Through a Statistical Technique”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 5305-5311.
- CHOI, K. J., KIM, S. G., KIM, C. W., *et al.*, 2006, “Removal Efficiencies of Endocrine Disrupting Chemical by Coagulation/flocculation, Ozonation, Powdered/granular activated carbon Adsorption and chlorination”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, pp. 399-408.
- CHONG, M. N., JIN, B., CHOW, C. W. K., *et al.*, 2010, “Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review”, *Water Research*, v. 44, pp. 2997-3027.
- CHU, W., KWAN, C. Y., CHAN, K. H., *et al.*, 2004, “An Unconventional Approach to Studying the Reaction Kinetics of the Fenton’s Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid”, *Chemosphere*, v. 57, pp. 1165-1171.
- CIOLA, R., 2003, *Fundamentos de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho: HPLC*, Edgard Blucher, São Paulo.
- COLINA-MÁRQUEZ, J., MACHUCA-MARTÍNEZ, F., PUMA, G. L., 2010, “Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for

- Environmental Applications”, *Environmental Science and Technology*, v. 44, pp. 5112-5120.
- COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., PIERNINA, S. B., 2006, *Fundamentos de Cromatografia*, Editora da UNICAMP, Campinas.
- COM – Committee on the Environmental, Public Health and Consumer Policy of the European Parliament on the Commission Communication to the Council and European Parliament on the Community Strategy for Endocrine Disrupters, 2003, “Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu e ao Comitê Econômico e Social Europeu – uma Estratégia Europeia de Ambiente e Saúde”, (*Report 52003DC0338, 0338*).
- COMERTON, A. M., ANDREWS, R. C., BAGLEY, D. M., *et al.*, 2008, “The Rejection of Endocrine Disrupting and Pharmaceutically Active Compounds by NF And RO Membranes as a Function of Compound and Water Matrix Properties”, *Journal of Membrane Science*, v. 313, pp. 323-335.
- COMNINELLIS, C., KAPALKA, A., MALATO, S., *et al.*, 2008, “Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Advances and Trends for R&D”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, pp. 769- 776.
- COMPREHEND – Community Programme of Research on Endocrine Disrupters and Environmental Hormones, 2002, ENV4-CT98-0798, Report, United Kingdom.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011, *Resolução CONAMA nº 430*, Ministério do Meio Ambiente, Brasil.
- CÓRDOVA, M. L. F., BARRALES, P. O., TORNÉ, G. R., *et al.*, 2003, “A Flow Injection Sensor for Simultaneous Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim by Using Sephadex SP C-25 for Continuous On-Line Separation and Solid Phase UV Transduction”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 31, pp. 669-677.
- CORLESS, C. E., REYNOLDS, G. L., GRAHAM, M. J., *et al.*, 1990, “Ozonation of Pyrene in Aqueous Solution”, *Water Research*, v. 24, pp. 1119-1123.
- COUBORN, T., DUMANOSKI, D., MYERS, J. P., 1996, *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival? A Scientific Detective Story*, Dutton, New York, EUA.
- CRAIN, D. A., JANSSEN, S. J., EDWARDS T. M., *et al.*, 2008, “Female Reproductive Disorders: The Roles of Endocrine-Disrupting Compounds and Developmental Timing”, *Fertility and Sterility*, v. 90, n. 4, pp. 911-940.
- CRUZ, L. H., HENNING, F. G., SANTOS, A. B., *et al.*, 2010, “Degradação Fotocatalítica de Sulfametoxazol, Trimetoprima e Diclofenaco em Solução Aquosa”, *Química Nova*, v. 33, pp. 1270-1274.
- CRUZ, R. M., 2000, *Reativo de Fenton e Foto-Fenton em Efluente de Alta Salinidade*, Tese de D. Sc., PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DANESHVAR, N., RABBANI, M., MODIRSHAHLA, N., *et al.*, 2004, “Critical Effect of Hydrogen Peroxide Concentration in Photochemical Oxidative Degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27)”, *Chemosphere*, v. 56, pp. 895-900.
- DANTAS, R. F., CONTRERAS, S., SANS, C., *et al.*, 2008, “Sulfamethoxazole Abatement by Means of Ozonation”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, pp. 790-794.

- DE LA CRUZ, N., DANTAS, R. F., GIMÉNEZ, J., *et al.*, 2013, “Photolysis and TiO₂ Photocatalysis of the Pharmaceutical Propranolol: Solar and Artificial Light”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130-131, pp. 249-256.
- DE LA CRUZ, N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S., *et al.*, 2012, “Degradation of 32 Emergent Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge”, *Water Research*, v. 46, pp. 1947-1957.
- DEBLONDE, T., COSSU-LEGUILLE, C., HARTEMANN, P., 2011, “Emerging Pollutants in Wastewater: A Review of the Literature”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 214, pp. 442-448.
- DECRETO-LEI, 1998, Decreto-Lei nº 236, Ministério do Ambiente, Diário da República – I série A, Portugal.
- DEDOLA, G., FASANI, E., ALBINI, A., 1999, “The Photoreactions of Trimethoprim in Solution”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 123, pp. 47-51.
- DEMIREZEN, N., TARINÇ, D. POLAT, D., *et al.*, 2012, “Synthesis of Trimethoprim Metal Complexes: Spectral, Electrochemical, Thermal, DNA-Binding and Surface Morphology Studies”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 94, pp. 243-255.
- DÍAZ-SALAZAR, M. A., 2010, *Degradación Catalítica de Contaminantes Orgánicos Mediante Processos Foto-Fenton UV-A/C/solar Asistidos com Ferrioxalato*, Tese D. Sc., Universidad de Castilla-La Mancha, Espanha.
- DILLERT, R., CASSANO, A. E., GOSLICH, R., *et al.*, 1999, “Large Scale Studies in Solar Catalytic Wastewater Treatment”, *Catalysis Today*, v. 54, pp. 267-282.
- DOMÉNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I., 2001, “Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes”. In: CYTED. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, cap. 1. La Plata.
- DRILLIA, P., DOKIANAKIS, S. N., FOUNTOULAKIS, M. S., *et al.*, 2005, “On the Occasional Biodegradation of Pharmaceuticals in the Activated Sludge Process: the Example of the Antibiotic Sulfamethoxazole”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, pp. 259-265.
- EDSTROM INDUSTRIES, 2003, “Ultraviolet Disinfection”, *Edstrom Industries, Inc.*, Waterford, Wisconsin.
- EERTMANS, F., DHOOGHE, W., STUYVAERT, S., *et al.*, 2003, “Endocrine Disruptors: Effects on Male Fertility and Screening Tools for their Assessment. *Toxicology in Vitro*, v. 17, pp. 515-524.
- EISENHAUER, H. R., 1964, “Oxidation of Phenolic Wastes”, *Journal Water Pollution Control Federation*, v. 36, pp. 1116-1128.
- ENGWALL, M. A., PIGNATELLO, J. J., GRASSO, D., 1999, “Degradation and Detoxification of the Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Water by the Photo-Fenton Reaction”, *Water Research*, v. 33, pp. 1158-1158.
- FAKHOURI, H., PULPYTEL, J., SMITH, W., *et al.*, 2014, “Control of the Visible and UV Light Water Splitting and Photocatalysis of Nitrogen Doped TiO₂ thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, pp. 12-21.

- FAUST, B. C., ZEPP, R. G., 1993, "Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes: Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters", *Environmental Science & Technology*, v. 27, pp. 2517-2522.
- FELTRIN, C. W., 2010, *Síntese e Propriedades do Zno: Correlação Entre Propriedades Estruturais e Atividade Fotocatalítica*, Dissertação M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2010.
- FENTON, H. J. H., 1894, "Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron", *Journal of the Chemical Society*, v. 65, pp. 899-910.
- FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., BLANCO, J., MALATO, S., *et al.*, 2003, "Application of the Colloidal Stability of TiO₂ Particles for Recovery and Reuse in Solar Photocatalysis", *Water Research*, v. 37, pp. 3180-3188.
- FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALATO, S., DE LAS NIEVES, F. J., 1999, "Relationship Between TiO₂ Particle Size and Reactor Diameter in Solar Photoreactors Efficiency", *Catalysis Today*, v. 54, pp. 195-204.
- FERREIRA, J. C. R., 2011, *Remoção de Micropoluentes Emergentes em Efluentes Sanitários através de Carvão Ativado*, Dissertação M. Sc., Universidade Federal do Paraná, PR, Brasil.
- FIM, F. C., 2007, *Novo Catalisador de Zircônio para a Polimerização de Olefinas*, Dissertação M. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- FLOTTRON, V., DELTEIL, C., PADELLEC, Y., *et al.*, 2005, "Removal of Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, Sludge and Sediment Samples Using the Fenton's Reagent Process", *Chemosphere*, v. 59, pp. 1427-1437.
- FOEN – Federal Office for the Environment, 2009, *Deversement de substances organiques en traces dans les eaux. Rapport explicatif relatif à la modification de l'ordonnance sur la protection des eaux* (OEaux), France.
- FRACASSO, M. E., FRANCESCHETTI, P., MOSSINI, E., *et al.*, 1999, "Exposure to Mutagenic Airborne Particulate in a Rubber Manufacturing Plant", *Mutation Research*, v. 441, pp. 43-51.
- FREITAS, A. M., 2008, *Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias*. Tese D. Sc., UFP, Curitiba, PR, Brasil.
- FUJISHIMA, A., XINTONG, Z., 2009, "Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches (Account / Revue)", *Comptes Rendus Chimie*, v. 9, pp. 750 – 760.
- GÁLVEZ, J. B., RODRÍGUEZ, S. M., GASCA, C. A. E., *et al.*, 2001, "Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogênea: Estado Del Arte". In: CYTED. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*.
- GARCÍA-MONTAÑO, J., RUIZ, N., MUÑOZ, I., *et al.*, 2006, "Environmental Assessment of Different Photo-Fenton Approaches for Commercial Reactive Dye Removal", *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, pp. 218-225.
- GAYA, U. I., ABDULLAH, A. H., 2008, "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, pp. 1-12.

- GEORGI, A., SCHIERZ, A., TROMMLER, U., *et al.*, 2007, "Humic Acid Modified Fenton Reagent for Enhancement of the Working pH Range", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 26-36.
- GHALY, M. Y., HARTEL, G., MAYER, R., *et al.*, 2001, "Photochemical Oxidation of P-Chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton Process. A Comparative Study", *Waste Management*, v. 21, pp. 41-47.
- GHISELLI, G., JARDIM, W. F., 2007, "Endocrine Disruptors in the Environment", *Química Nova*, v. 30, pp. 695-706.
- GIMÉNEZ, J., CURCÓ, D., MARCO, P., 1997, "Reactor Modelling in the Photocatalytic Oxidation of Wastewater", *Water Science and Technology*, v. 35, pp. 207-213.
- GIRALDO, A. L., PEÑUELA, G. A., TORRES-PALMA, R. A., *et al.*, 2010, "Degradation of the Antibiotic Oxolinic Acid by Photocatalysis with TiO₂ in Suspension", *Water Research*, v. 44, pp. 5158-5167.
- GÖBEL, A., MCCARDELL, C. S., JOSS, A., *et al.*, 2007, "Fate of Sulfonamides, Macrolides and Trimethoprim in Different Wastewater Treatment Technologies", *Science of the Total Environment*, v. 372, pp. 361-371.
- GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., 2004a, "A Review of Imperative Technology for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions", *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 501-551.
- GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., 2004b, "A Review of Imperative Technology for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods", *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 553-597.
- GOI, A., TRAPIDO, M., 2002, "Hydrogen Peroxide Photolysis, Fenton Reagent and Photo-Fenton for Degradation of Nitrophenols: A Comparative Study", *Chemosphere*, v. 46, pp. 913-922.
- GOI, A., TRAPIDO, M., 2004, "Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil: the Fenton Reagent versus Ozonation", *Environmental Technology*, v. 25, n. 2, pp. 155-164.
- GOLLNICK, K., FRANKEN, T., SCHADE, G., *et al.*, 1970, "Quantum Yields of Singlete Oxygen Formation", *International Conference on Singlet Oxygen and its Role in Environmental Science*, v. 171, pp. 89-107.
- GÓMEZ, M. J., GÓMEZ-RAMOS, M. M., MALATO, O., *et al.*, 2010, "Rapid Automated Screening, Identification and Quantification of Organic Micro-Contaminants and Their Main Transformation Products in Wastewater and River Waters Using Liquid Chromatography-Quadrupole-time-of-flight Mass Spectrometry with an Accurate-mass Database", *Journal of Chromatography A*, v. 1217, pp. 7038-7054.
- GOMÉZ-RAMOS, M. M., MEZCUA, M., AGUERA, A., *et al.*, 2011, "Chemical and Toxicological Evolution of the Antibiotic Sulfamethoxazole under Ozone Treatment in Water Solution", *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, pp. 18-25.
- GONZÁLEZ, O., ESPLUGAS, M., SANS, C., *et al.*, 2009, "Performance of a Sequencing Batch Biofilm Reactor for the Treatment of Pre-Oxized Sulfamethoxazole Solutions", *Water Research*, v. 43, pp. 2149-2158.

- GONZÁLEZ, O., SANS, C., ESPLUGAS, S., 2007, "Sulfamethoxazole Abatement by Photo-Fenton: Toxicity, Inhibition and Biodegradability Assessment of Intermediates", *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, pp. 459-464.
- GONZÁLEZ, T., DOMÍNGUEZ, J. R., PALO, P., *et al.*, 2011, "Development and Optimization of the BDD-Electrochemical Oxidation of the Antibiotic Trimethoprim in Aqueous Solution", *Desalination*, v. 280, pp. 197-202.
- GONZALEZ-OLMOS, R., MARTIN, M. J., GEORGI, A., *et al.*, 2012, "Fe-zeolites as Heterogeneous Catalysis in Solar Fenton-like Reactions at Neutral pH", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, pp. 51-58.
- GOSWAMI, D. Y., 1997, "A Review of Engineering Developments of Aqueous Phase Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes", *Journal of Solar Energy Engineering*, v. 119, pp. 101-107.
- GRABOWSKA, E., RESZCZYŃSKA, J., ZALESKA, A., 2012, "Mechanism of Phenol Photodegradation in the Presence of Pure and Modified-TiO₂: A Review", *Water Research*, v. 46, pp. 5453-5471.
- GUARATINI, T., CALLEJON, D. R., PIRES, D. C., *et al.*, 2009, "Fotoprotetores Derivados de Produtos Naturais: Perspectiva de Mercado e Interações entre o Setor Produtivo e Centros de Pesquisa", *Química Nova*, v. 32, pp. 717-721.
- GUILLIARD, C., DISDIER, J., MONNET, C., *et al.*, 2003, "Solar Efficiency of a New Deposited Titania Photocatalyst: Chlorophenol, Pesticide and Dye Removal Applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 46, pp. 319-332.
- GUIMARÃES, J. R., SANTOS, L. U., ASSALIN, M. R., *et al.*, 2010, "Inativação de *Escherichia coli* por Fotólise e Fotocatálise Heterogênea", *Revista DAE*, v. 184, pp. 35-42.
- GUINEA, E., CENTELLAS, F., GARRIDO, J. A., *et al.*, 2009, "Solar Photoassisted Anodic Oxidation of Carboxylic Acids in Presence of Fe³⁺ Using a Boron-Doped Diamond Electrode", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, pp. 459-468.
- HABER, F., WEISS, J., 1934, "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts", *Proceedings of the Royal Society*, v. 147, pp. 332-351.
- HAN, S. K., HWANG, T., YOON, Y., *et al.*, 2011, "Evidence of Singlet Oxygen and Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Goethite Suspension using Spin-trapping Electron Paramagnetic Resonance (EPR)", *Chemosphere*, v. 84, pp. 1095-1101.
- HANSCH, C., HOEKMAN, D., LEO, A., *et al.*, 1995, "The Expanding Role of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Toxicology", *Toxicology Letters*, v. 79, pp. 45-53.
- HASSAN, M. K., HASSAN, R. M., ABD-ALLA, M. A., 1991, "Synthesis and Characterization of High-Spin Iron(III)-Sulpha Drug Complexes and Their Biological Activity", *Monatshefte für Chemie*, v. 122, pp. 829-839.
- HATCHARD, C. G., PARKER, C. A., 1956, "A New Sensitive Chemical Actinometer. II Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer", *Proceedings of the Royal Society A*, v. 235, pp. 528-536.
- HAUTANIEMI, M., KALLAS, J., MUNTER, R., *et al.*, 1997, "Ozonation and Advanced Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - Mathematical Modeling", *Julkaisu*, v. 82, pp. 1-37.

- HEBERER, T., 2002, "Occurrence, Fate and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environmental: a Review of Recent Research Data", *Toxicology Letters*, v. 131, pp. 5-17.
- HELALI, S., POLO-LÓPEZ, M. I., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., *et al.*, 2013, "Solar Photocatalysis: A Green Technology for *E. coli* Contaminated Water Disinfection. Effect of Concentration and Different Types of Suspended Catalyst", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 276, pp. 31-40.
- HERRMANN, J., 1999, "Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants", *Catalysis Today*, v. 53, pp. 115-129.
- HERRMANN, J. M., 2010, "Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, pp. 461-468.
- HERRMANN, J. M., GUILLARD, C., PICHAT, P., 1993, "Heterogeneous Photocatalysis - An Emerging Technology for Water-Treatment", *Catalysis Today*, v. 17, pp. 7-20.
- HILSDORF, A. S., 2002, "Reuso de Efluentes", *I Seminário Internacional de Tecnologias para Resíduos Sólidos e Saneamento*, Recife, PE, Brasil.
- HISLOP, K. A., BOLTON, J. R., 1999, "The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis/ferrioxalate H₂O₂ system", *Environmental Science and Technology*, v. 33, pp. 3119-3126.
- HOCHSTEIN, C., GOSHORN, J., CHANG, F., 2012, "United States National Library of Medicine", *Drug Information Portal, Toxicology Data Network – TOXNET*, Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov>, Acesso em: 10 de janeiro de 2014
- HOFFMAN, D. J., RATTNER, B. A., BURTON JR., G. A., *et al.*, 2003, *Handbook of Ecotoxicology*, 2 Edition, Lewis Publishers CRC Press LLC, USA.
- HÖFL, C., SIGL, G., SPRECHT, O., *et al.*, 1997, "Oxidative Degradation of AOX and COD by Different Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study with Two Samples of a Pharmaceutical Wastewater", *Water Science Technology*, v. 35, pp. 257-264.
- HOIGNE, J., 1998, *Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes*, J. Hrubec, Springer-Verlag, Berlin.
- HOJVAT, S.A., 2008, "VITEK 2® Gram Negative Trimethoprim/sulfamethoxazole", In: *SERVICES DOHH*, , MO 63042, USA, pp. 67 - 68.
- HOMEM, V., SANTOS, L., 2011, "Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices. A Review", *Journal of Environmental Management*, v. 92, pp. 2304-2347.
- HU, L., FLANDERS, P. M., MILLER, P. L., *et al.*, 2007, "Oxidation of Sulfamethoxazole and Related Antimicrobial Agents by TiO₂ Photocatalysis", *Water Research*, v. 41, pp. 2612-2626.
- HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z., 1993, "Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment", *Waste Manage*, v.13, pp.361-377.
- HUANG, W., BRIGANTE, M., WU, F., *et al.*, 2012, "Development of a New Homogeneous Photo-Fenton Process Using Fe(III)-EDDS Complexes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 239, pp. 17-23.

- HUSTON, P. L., PIGNATELLO, J. J., 1996, "Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalate-Generated Carboxylate Radical Preceding Mineralization by the Photo-Fenton Reaction", *Environmental Science and Technology*, v. 30, pp. 3457-3463.
- ICNIRP – International Commission On Non-Ionizing Radiation Protection, 2007, *Guide protecting workers from ultraviolet radiation*, Oberschleibheim.
- IPCS – International Programme on Chemical Safety, 1998, *Environmental Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAH's*, World Health Organization, Geneva.
- IPCS – International Programme on Chemical Safety, 2002, *Global Assessment of the State-of-the-science of Endocrines Interferents*, World Health Organization, Geneva.
- JOHNSEN, A. R., WICK, L.Y., HARMS, H., 2005, "Principles of Microbial PAH-Degradation in Soil", *Environmental. Pollution*, v. 133, pp. 71-84.
- JØRGENSEN, S., HALLING-SØRENSEN, B., 2000, "Drugs in the Environment", *Chemosphere*, v. 40, pp. 691-699.
- KANAGARAJ, G., RAO, G. N., 1992, "Synthesis and Characterization of Some First Row Transition Metal Complexes of 4-Amino-N-(5-methyl-3-isoxazolyl-benzenesulfonamide (Sulfamethoxazole)", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, v. 22, pp. 559-574.
- KANEL, S. R., NEPPOLIAN, B., JUNG, H., *et al.*, 2004, "Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries", *Environmental Engineering Science*, v. 21, n. 6, pp. 741-751.
- KARCI, A., ARSLAN-ALATON, I., BEKBOLET, M., *et al.*, 2014, "H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton Treatment of a Nonylphenol Polyethoxylate in Synthetic Freshwater: Follow-up of Degradation Products, Acute Toxicity and Genotoxicity", *Chemical Engineering Journal*, v. 241, pp. 43-51.
- KATSUMATA, H., OKADA, T., KANECO, S., *et al.*, 2010, "Degradation of Fenitrothion by Ultrasound/ferrioxalate/UV System", *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, pp. 200-206.
- KAVITHA, V., PALANIVELU, K., 2004, "The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol", *Chemosphere*, v. 55, pp. 1235-1243.
- KHAN, U., BENABDERRAZIK, N., BOURDELAIS, A. J., *et al.*, 2010, "UV and Solar TiO₂ Photocatalysis of Brevetoxins (PbTxS)", *Toxicon*, v. 55, pp. 1008-1016.
- KHANNA, A., SHETTY, V. K., 2014, "Solar Light Induced Photocatalytic Degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) Dye with Highly Efficient Ag@TiO₂ Core-shell Nanoparticles: A Comparison with UV Photocatalysis", *Solar Energy*, v. 99, pp. 67-76.
- KHATAEE, A. R., ZAREI, M., 2011, "Photocatalysis of a Dye Solution Using Immobilized ZnO Nanoparticles Combined with Photoelectrochemical Process", *Desalination*, v. 273, pp. 453-460.
- KHATEE, A. R., ZAREI, M., ORDIKHANI-SEYEDLAR, R., 2011, "Heterogeneous Photocatalysis of a Dye Solution Using Supported TiO₂ Nanoparticles Combined with Homogeneous Photoelectrochemical Process: Molecular Degradation Products", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 338, pp. 84-91.

- KIM, J. H., PARK, P. K., LEE, C. H., *et al.*, 2008, "Surface Modification of Nanofiltration Membrane to Improve the Removal of Organic Micro-pollutants (EDCs and PhACs) in Drinking Water Treatment: Graft Polymerization and Cross-linking Followed by Functional Group Substitution", *Journal of Membrane Science*, v. 321, n. 2, pp. 190-198.
- KIM, S. H., SHON, H. K., NGO, H. H., 2010, "Adsorption Characteristics of Antibiotics Trimethoprim on Powdered and Granular Activated Carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, pp. 344-349.
- KLAMERTH, N., MALATO, S., MALDONADO, M. I., *et al.*, 2011, "Modified Photo-Fenton for Degradation of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater Effluents", *Catalysis Today*, v. 161, pp. 241-246.
- KLAMERTH, N., RIZZO, L., MALATO, S., *et al.*, 2010, "Degradation of Fifteen Emerging Contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ Initial Concentration by Mild Solar Photo-Fenton in MWTP Effluents", *Water Research*, v. 44, pp. 545-554.
- KOLÁR, M., URBÁNEX, K., LÁTAL, T., 2001, "Antibiotic Selective Pressure and Development of Bacterial Resistance", *International Journal of Antimicrobial Agents*, v. 15, pp. 357-363.
- KORMANN, C., BAHNEMANN, D. W., HOFFMANN, M. R., 1991, "Photolysis of Chloroform and other Organic Molecules in Aqueous TiO_2 Suspensions", *Environmental Science and Technology*, v. 25, pp. 494-500.
- KORNMÜLLER, A., CUNO, M., WIESMANN, U., 1997, "Selective Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Oil/Water-emulsions", *Water Science and Technology*, v. 35, pp. 57-64.
- KORZENIEWSKA, E., KORZENIEWSKA, A., HARNISZ, M., 2013, "Antibiotic Resistant *Escherichia coli* in Hospital and Municipal Sewage and Their Emission to the Environment", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 91, pp. 96-102.
- KOSMULSKI, M., 2006, "pH-dependent Surface Charging and Points of Zero Charge: III update", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 298, pp. 730-741.
- KRALIK, P., KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., *et al.*, 2010, "Degradation of Chlorinated Hydrocarbons by UV/ H_2O_2 : The Application of Experimental Design and Kinetic Modeling Approach", *Chemical Engineering Journal*, v. 158, n. 2, pp. 154-166.
- KSIBI, M., AMOR, S. B., CHERIF, S., *et al.*, 2003, "Photodegradation of Lignin from Black Liquor Using a UV/ TiO_2 System", *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, v. 154, n. 2-3, pp. 211-218.
- KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L., 2006, "Minimization of Organic Pollutant Content in Aqueous Solution by Means of AOPs: UV - and Ozone - Based Technologies", *Chemical Engineering Journal*, v. 123, pp. 127-137.
- KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L., 2011a, "Treatment of Chlorophenols in Water Matrix by UV/ferrioxalate system: Part I: Key Process Parameter Evaluation by Response Surface Methodology", *Desalination*, v. 279, pp. 258-268.
- KUSIC, H., KOPRIVANAC, N., BOZIC, A. L., 2011b, "Treatment of Chlorophenols in Water Matrix by UV/ferrioxalate system: Part II: Degradation Mechanisms and Ecological Parameters Evaluation", *Desalination*, v. 280, pp. 208-216.

- KWAN, C. Y., CHU, W., 2003, "Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Various Iron-mediated Oxidation System", *Water Research*, v. 37, pp. 4405-4412.
- L'AMOUR, R. J. A., AZEVEDO, E. B., LEITE, S. G. F., *et al.*, 2008, "Removal of Phenol in High Salinity Media by a Hybrid Process (Activated Sludge + Photocatalysis)", *Separation and Purification Technology*, v. 60, pp. 142-146.
- LANGE, L., ALVES, J. F., AMARAL, M. C. S., *et al.*, 2006, "Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente de Fenton", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, pp. 175-183.
- LAPERTOT, M., PULGARÍN, C., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., *et al.*, 2006, "Enhancing Biodegradability of Priority Substances (Pesticides) by Solar Photo-Fenton", *Water Research*, v. 40, pp. 1086-1094.
- LEE, B., JEONG, S. W., 2009, "Effects of Additives on 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) Removal and its Mineralization in Aqueous Solution by Gamma Irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, pp. 435-440.
- LEE, C. S., KIM, J., SON, J. Y., *et al.*, 2009, "Photocatalytic Functional Coatings of TiO₂ thin Films on Polymer Substrate by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 91, pp. 628-633.
- LEE, Y. H., JEONG, J. S., LEE, C. H., *et al.*, 2003, "Influence of Various Reaction Parameters on 2,4-D Removal in Photo/Ferrioxalate/H₂O₂ Process", *Chemosphere*, v. 51, pp. 901-912.
- LEITE, G. S., AFONSO, R. J. C. F., AQUINO, S. F., 2010, "Caracterização de Contaminantes Presentes em Sistemas de Tratamento de Esgotos, por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas Tandem em Alta Resolução", *Química Nova*, v. 33, n. 3, pp. 734-738.
- LEME, P. C., 2010, *Filmes de Nanopartículas de Dióxido de Titânio com Undecatungstosfosfatomanganês (Melamina) e Sua Reatividade Frente à Atrazina*, Dissertação M. Sc., Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.
- LE-MINH, N., KHAN, S., DREWES, J., *et al.*, 2010, "Fate of Antibiotics During Municipal Water Recycling Treatment Processes", *Water Research*, v. 44, pp. 4295-4323.
- LEWIS, S., LYNCH, A., BACHAS, L., *et al.*, 2009, "Chelate-Modified Fenton Reaction for the Degradation of Trichloroethylene in Aqueous and Two-Phase Systems", *Environmental Engineering Science*, v. 26, pp. 849-859.
- LI, G., PARK, S., RITTMANN, B. E., 2012, "Developing an Efficient TiO₂-coated Biofilm Carrier for Intimate Coupling of Photocatalysis and Biodegradation", *Water Research*, v. 46, pp. 6489-6496.
- LI, W., WANG, Y., IRINI, A., 2014, "Effect of pH and H₂O₂ Dosage on Catechol Oxidation in Nano-Fe₃O₄ Catalyzing UV-Fenton and Identification of Reactive Oxygen Species", *Chemical Engineering Journal*, v. 244, pp. 1-8.
- LIN, C. E., CHANG, C. C., LIN, W. C., 1997, "Migration Behavior and Separation of Sulfonamides in Capillary Zone Electrophoresis: III. Citrate Buffer as a Background Electrolyte", *Journal of Chromatography A*, v. 768, pp. 105-112.
- LINDEN, K. G., ROSENFELDT, E. J., CHEN, P. J., *et al.*, 2007, "Destruction of Estrogenic Activity in Water Using UV Advanced Oxidation", *Science of the Total Environment*, v. 377, n. 1, pp. 105-113.

- LINTELMANN, J., KATAYAMA, A., KURIHARA, N., *et al.*, 2003, “Endocrine Disruptors in the Environment”, *Pure Applied Chemical*, v. 75, pp. 631-681.
- LITTER, M. I., 2005, “Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment”, *The Handbook of Environmental*, v. 2, pp. 325-366.
- LOPES, P. R. M., MONTAGNOLLI, R. N., BIDOIA, E. D., 2012, “Photocatalytic Degradation of Phenol by Thermal Titanium Dioxide Thin Layer Electrodes”. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 223, n. 7, pp. 3673-3688.
- LU, M. C., CHEN, J. N., CHANG, C. P., 1997, “Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent”, *Chemosphere*, v. 35, pp. 2285-2293.
- LU, M. C., ROAM, G. D., CHEN, J. N., *et al.*, 1993, “Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Dichlorvos Over Titanium Dioxide Supported on Glass”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 76, pp. 103-110.
- LUNA, M. D. G., VECIANA, M. L., COLADES, J. I., *et al.*, 2013, “Factors that Influence Degradation of Acetaminophen by Fenton Processes”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.45, pp. 565-570.
- MA, T., WAN, X., HUANG, Q., *et al.*, 2005, “Biomarker Responses and Reproductive Toxicity of the Effluent from a Chinese Large Sewage Treatment Plant in Japanese medaka (*Oryzias latipes*)”, *Chemosphere*, v. 59, pp. 281-288.
- MACHULECK, J. A., 2007, *Estudos Mecanísticos da Origem da Inibição da Reação Foto-Fenton por Íons Cloreto*, Tese D. Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- MAIER, M., MAIER, D., LLOYD, B. J., 2000, “Factors Influencing the Mobilisation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Coal-Tar Lining of Water Mains”, *Water Research*, v. 34, pp.773–786.
- MALATO, S., BLANCO, J., ALARCÓN, D. C., *et al.*, 2007, “Photocatalytic Decontamination and Disinfection of Water with Solar Collectors”, *Catalysis Today*, v. 122, pp. 137-149.
- MALATO, S., BLANCO, J., MALDONADO, M.I., *et al.*, 2004, “Engineering of Solar Photocatalytic Collectors”, *Solar Energy*, v. 77, pp. 513-524.
- MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M. I., *et al.*, 2009, “Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends”, *Catalysis Today*, v. 147, pp. 1-59.
- MALETZKY, P., BAUER, R., 1998, “The Photo-Fenton Method – Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds”. *Chemosphere*, v. 74, pp. 899-909.
- MALIK, P., SAHA, S., 2003, “Oxidation of Direct Dyes with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst”. *Separation and Purification Technology*, v. 31, pp. 241-250.
- MARANGHI, F., RESCIA, M., MACRÌC, C., *et al.*, 2007, “Lindane May Modulate the Female Reproductive Development Through the Interaction with EB-β: an In Vivo – In Vitro Approach”, *Chemical-Biol Interactions*, v.169, pp. 1-14.
- MARCO, A., ESPLUGAS, S., SAUM, G., 1997, “How and Why Combine Chemical and Biological Processes for Wastewater Treatment”, *Water Science*, v. 35, pp. 321-327.

- MARINHO, B. A., 2012, *Estudo da Potencialidade da Fotocatálise Heterogênea e dos Processos Fenton para Degradação de Micropoluentes em Águas Residuárias (Esgoto Tratado)*, Dissertação de M. Sc., Universidade Federal do Paraná, PR, Brasil.
- MARTINS, A. C. O., 2009, *Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ na Oxidação da Carbamazepina: Avaliação por Ensaio Respirométricos e Ecotoxicológicos*, Dissertação M. Sc., UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- MARTIN-SKILTON, R., COUGHTRIE, M. W. H., PORTE, C., 2006, “Sulfotransferase Activities Towards Xenobiotic and Estradiol in Two Marine Fish Species (*Mullus barbatus* and *Lepidorhombus bosci*): Characterization and Inhibition by Endocrine Disrupters”, *Aquatic Toxicology*, v. 79, pp. 24-30.
- MASCOLO, G., LAERA, G., POLLICE, A., *et al.*, 2010, “Effective Organics Degradation from Pharmaceutical Wastewater by An Integrated Process Including Membrane Bioreactor and Ozonation”, *Chemosphere*, v. 78, pp. 1100-1109.
- McKEON, D. M., CALABRESE, J. P., BISSONNETTE, G. K., 1995, “Antibiotic Resistant Gram-negative Bacteria in Rural Groundwater Supplies”, *Water Research*, v. 29, pp. 1902-1908.
- McLOUGHLI, O. A., IBÁÑEZ, P. F., GERNJAK, W., *et al.*, 2004, “Photocatalytic Disinfection of Water Using Low Cost Compound Parabolic Collectors”, *Solar Energy*, v. 77, pp. 625-633.
- MEDEIROS, D. R., PIRES, E. C., MOHSENI, M., 2008, “Ozone Oxidation of Pulp and Paper Wastewater and its Impact on Molecular Weight Distribution of Organic Matter”, *Ozone Science & Engineering*, v. 30, n. 1, pp. 105-110.
- MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., *et al.*, 2009, “Degradation of Residual Pharmaceuticals by Advanced Oxidation Processes”, *Química Nova*, v. 32, n. 1, pp. 188-197.
- MÉNDEZ-ARRIAGA, F., ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., 2010, “Degradation of the Emerging Contaminant Ibuprofen in Water by Photo-Fenton”, *Water Research*, v. 44, pp. 589-595.
- MESQUITA, A. N., 2004, *Uso das Técnicas de Oxidação Química e Biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes*. Tese D. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MICHAEL, I., HAPESHI, E., MICHAEL, C., *et al.*, 2012a, “Solar Photo-Fenton Process on the Abatement of Antibiotics at a Pilot Scale: Degradation Kinetics, Ecotoxicity and Phytotoxicity Assessment and Removal of Antibiotic Resistant Enterococci”, *Water Research*, v. 46, pp. 5621-5634.
- MICHAEL, I., HAPESHI, E., OSORIO, V., *et al.*, 2012b, “Solar Photocatalytic Treatment of Trimethoprim in Four Environmental Matrices at a Pilot Scale: Transformation Products and Ecotoxicity Evaluation”, *Science of the Total Environment*, v. 430, pp. 167-173.
- MICHAEL, I., RIZZO, L., MCADELL, C. S., *et al.*, 2013, “Urban Wastewater Treatment Plants as Hotspots for the Release of Antibiotics in the Environment: A Review”, *Water Research*, v. 47, pp. 957-995.
- MILL, T., MABEY, W. R., LAN, B. Y., *et al.*, 1981, “Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water”, *Chemosphere*, v. 10, pp. 1281-1290.

- MILANO, J. C., TALLONE-MAESANO, E., VERNET, J. L., 1999, "Elimination of Polyaromatic Hydrocarbons with Methylene Group in Water by Photochemical Oxidation", *Environmental Technology*, v. 20, pp. 1019-1032.
- MILLER, J. S., OLEJNIK, D., 2000, "Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water", *Water Research*, v. 35, pp. 233-243.
- MILLER, J. S., OLEJNIK, D., 2004, "Ozonation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Solution", *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, v. 26, n. 5, pp. 453-464.
- MIRALLES-CUEVAS, S., AUDINO, F., OLLER, I., *et al.*, 2014, "Pharmaceutical Removal from Natural Water by Nanofiltration Combined with Advanced Tertiary Treatments (Solar Photo-Fenton, Photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and Ozonation)", *Separation and Purification Technology*, v. 122, pp. 515-522.
- MITRE, T. K., LEO, M. M. D., ALVARENGA, M. C. N., 2012, "Treatment of Water Contaminated by Diesel/Biodiesel Using Fenton Process", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, pp. 129-136.
- MOLINA, G. C., CAYO, C. H., RODRIGUES, M. A. S., *et al.*, 2013, "Sodium Isopropyl Xanthate Degradation by Advanced Oxidation Process", *Minerals Engineering*, v. 45, pp. 88-93.
- MONARCA, S., FERETTI, D., ZANARDINI, A., *et al.*, 2001, "Monitoring Airborne Genotoxicants in the Rubber Industry Using Genotoxicity Tests and Chemical Analyses", *Mutation Research*, v. 490, pp. 159-169.
- MONCAYO-LASSO, A., SANABRIA, J., PULGARIN, C., *et al.*, 2009, "Simultaneous *E. coli* Inactivation and NOM Degradation in River Water via Photo-Fenton Process at Natural pH in Solar CPC Reactor. A New Way for Enhancing Solar Disinfection of Natural Water", *Chemosphere*, v. 77, pp. 296-300.
- MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., AGUIRRE, M., *et al.*, 2010a, "Optimization of the Mineralization of a Mixture of Phenolic Pollutants Under a Ferrioxalate-Induced Solar Photo-Fenton Process", *Journal Hazardous Materials*, v. 185, pp. 131-139.
- MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., AGUIRRE, M., *et al.*, 2010b, "Effect of Light Source on the Catalytic Degradation of Protocatechuic Acid in a Ferrioxalate-Assisted Photo-Fenton Process", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 96, pp. 486-495.
- MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., AGUIRRE, M., *et al.*, 2010c, "Photodegradation of Reactive Blue 4 Solutions Under Ferrioxalate-Assisted UV/Solar Photo-Fenton System with Continuous Addition of H₂O₂ and Air Injection", *Chemical Engineering Journal*, v. 162, pp. 702-709.
- MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., CORRAL, J. M., *et al.*, 2012, "Ferrioxalate-Induced Solar Photo-Fenton System for the Treatment of Winery Wastewaters", *Chemical Engineering Journal*, v. 181-182, pp. 281-288.
- MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., CULEBRADAS, R., *et al.*, 2013, "Optimization of Pharmaceutical Wastewater Treatment by Solar/ferrioxalate Photo-catalysis", *Journal of Environmental Management*, v. 128, pp. 210-219
- MONTEAGUDO, J. M., DURÁN, A., SAN MARTIN, I., *et al.*, 2011, "Roles of Different Intermediate Active Species in the Mineralization Reactions of Phenolic

- Pollutants under a UV-A/C Photo-Fenton Process”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, pp. 242-249.
- MORAIS, J. L., 2005, *Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário*, Tese D. Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.
- MORAVIA, W. G., AMARAL, M. C. S., LANGE, L. C., 2013, “Evaluation of Landfill Leachate Treatment by Advanced Oxidative Process by Fenton’s Reagent Combined with Membrane Separation System”, *Waste Management*, v. 33, pp. 89-101.
- MOTA, A. L. N., 2010, *Desenvolvimento de um Sistema Foto-oxidativo Visando Aplicação no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo*, Tese D. Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil.
- MUÑOZ, R., GUIEYSEE, B., 2006, “Algal–bacterial Processes for the Treatment of Hazardous Contaminants: A Review”, *Water Research*, v. 40, pp. 2799–815.
- MURUGANADHAN, M., SWAMINATHAN, M., 2006, “Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂/UV Process”, *Dyes Pigments*, v. 68, pp. 133-142.
- NAKAMURA, L. K. O., VAZ, J. M., 2011, “Influência do Tipo de Ácido e Tempo de Envelhecimento na Atividade Fotocatalítica de Filmes Finos de TiO₂”, *Química Nova*, v. 34, n. 7, pp. 1173-1176.
- NEYENS, E., BAEYENS, J., 2003, “A Review of Classic Fenton’s Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, pp. 33-50.
- NIU, J., ZHANG, L., LI, Y., *et al.*, 2013, “Effects of Environmental Factors on Sulfamethoxazole Photodegradation Under Simulated Sunlight Irradiation: Kinetics and Mechanism”, *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, pp. 1098-1106.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F., 1998, “Heterogeneous Photocatalysis and its Environmental Applications”, *Química Nova*, v. 21, pp. 69-72.
- NOGUEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C., 2005, “Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions using Metavanadate”, *Talanta*, v. 66, pp.86-91.
- NOGUEIRA, R. F. P., TROVÓ, A. G., SILVA, M. R. A., *et al.*, 2007, “Fundamentals and Environmental Applications of Fenton and Photo-Fenton Processes”, *Química Nova*, v. 30, pp. 400-407.
- OHTANI, B., 2010, “Photocatalysis A to Z – What we Know and What we Do Not Know in a Scientific Sense”, *Journal of Photochemistry and Photobiology: Photochemistry Reviews*, v. 11, pp. 157-178.
- OLIVER, B. G., COSGROVE, E. G., 1975, “The Disinfection Of Sewage Treatment Plant Effluents Using Ultraviolet Light”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 53, n. 2, pp. 170-174.
- OLIVEIRA, A. G., 2011, *Remoção do Agrotóxico Organofosforado Clorpirifós Usando Processo Oxidativo Avançado*, Dissertação M. Sc., Universidade Federal do Ceará, CE, Brasil.

- OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A., 2011, "Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination – A Review", *Science of the Total Environment*, v. 409, pp. 4141-4166.
- OPPENLÄNDER, T., 2007, *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley-VCH.
- ORBECI, C., UNTEA, I., NECHIFOR, G., *et al.*, 2014, "Effect of a Modified Photo-Fenton Procedure on the Oxidative Degradation of Antibiotics in Aqueous Solutions", *Separation and Purification Technology*, v. 122, pp. 290-296.
- PALMROTH, M. R. T., LANGWALDT, J. H., AUNOLA, T. A., *et al.*, 2006, "Effect of Modified Fenton's Reaction on Microbial Activity and Removal of PAHs in Creosote Oil Contaminated Soil", *Biodegradation*, v. 17, pp. 29-39.
- PARSONS, S., 2004, *Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment*, 1 ed., IWA Publishing, London.
- PEAKE, B. M., BRAUND, R., 2009, "Environmental Aspects of the Disposal of Pharmaceuticals in New Zealand", *Chemistry in New Zealand*, v. 73, n. 2, pp. 58-63.
- PEREIRA, E. B., MARTINS, F. R., ABREU, S. L., *et al.*, 2006, *Atlas Brasileiro de Energia Solar*, INPE, São José dos Campos, SP, Brasil.
- PEREIRA, J. H. O. S., REIS, A. C., QUEIRÓS, D., *et al.*, 2013, "Insights Into Solar TiO₂-assisted Photocatalytic Oxidation of Two Antibiotics Employed in Aquatic Animal Production, Oxolinic Acid and Oxytetracycline", *Science of the Total Environment*, v. 463-464, pp. 274-283.
- PEREIRA, J. H. O. S., VILAR, V. J. P., BORGES, M. T., *et al.*, 2011, "Photocatalytic Degradation of Oxytetracycline using TiO₂ under Natural and Simulated Solar Radiation", *Solar Energy*, v. 85, pp. 2732-2740.
- PÉREZ, M., TORRADES, F., GARCIA, H. J. A., *et al.*, 2002, "Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents Under Fenton and Photo-Fenton Conditions", *Applied of Catalysis B: Environmental*, v. 36, pp. 63-74.
- PERIN, M., 2010, *Estudo da Fotodegradação de Pireno e Fenantreno*, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- PETROVIC, M., GROS, M., BARCELÓ, D., 2006, "Multi-residue Analysis of Pharmaceutical in Wastewater by Ultra-performance Liquid Chromatography-quadrupole-time-of-flight Mass Spectrometry", *Journal of Chromatography A*, v. 1124, pp. 68-81.
- PIGNATELLO, J. J., LIU, D., HUSTON, P., 1999, "Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction", *Environmental Science and Technology*, v. 33, pp. 1832-1839.
- PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A., 2006, "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry". *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 1, pp. 1-84.
- PRATO-GARCIA, D., BUITRÓN, G., 2013, "Improvement of the Robustness of Solar Photo-Fenton Processes Using Chemometric techniques for the Decolorization of Azo Dye Mixture", *Journal of Environmental Management*, v. 131, pp. 66-73.

- PRIETO-RODRÍGUEZ, L., OLLER, I., KLAMERTH, N., *et al.*, 2013a, “Application of Solar AOPs and Ozonation for Elimination of Micropollutants in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents”, *Water Research*, v. 47, pp. 1521-1528.
- PRIETO-RODRÍGUEZ, L., SPASIANO, D., OLLER, I., *et al.*, 2013b, “Solar Photo-Fenton Optimization for the Treatment of MWTP Effluents Containing Emerging Contaminants”, *Catalysis Today*, v. 209, pp. 188-194.
- PUNZI, M., MATTIASSON, B., JONSTRUP, M., 2012 “Treatment of Synthetic Textile Wastewater by Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Oxidation”, v. 248, pp. 30-35.
- QIANG, Z., ADAMS, C., 2004, “Potentiometric Determination of Acid Dissociation Constants (pKa) for Human and Veterinary Antibiotics”, *Water Research*, v. 38, pp. 2874-2890.
- RAHIM, S., RADIMAN, S., HAMZAH, A., 2012, “Inactivation of *Escherichia coli* Under Fluorescent Lamp Using TiO₂ Nanoparticles Synthesized Via Sol Gel Method”, *Sains Malaysiana*, v. 41, n. 2, pp. 219–224.
- RIBEIRO, R. P., 2004, *Desenvolvimento e Validação da Metodologia de Análise do Teor de Filtros Solares e Determinação do FPS in Vitro em Formulações Fotoprotetoras Comerciais*, Dissertação M. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- RIQUELME BREAZEAL, M. V., NOVAK, J. T., VIKESLAND, P. J., *et al.*, 2013, “Effect of Wastewater Colloids on Membrane Removal of Antibiotic Resistance Genes”, *Water Research*, v. 47, pp. 130-140.
- RIZZO, L., SALA, A. D., FIORENTINO, A., *et al.*, 2014, “Disinfection of Urban Wastewater by Solar Driven and UV Lamp – TiO₂ Photocatalysis: Effect on a Multi Drug Resistant *Escherichia coli* Strain”, *Water Research*, v. 53, pp. 145-152.
- ROBERT, D., MALATO, S., 2002, “Solar Photocatalysis: a Clean Process for Water Detoxification”, *Science of the Total Environment*, v. 291, pp. 85-97.
- RODRÍGUEZ, E. M., NÚÑEZ, B., FERNÁNDEZ, G., *et al.*, 2009, “Effects of Some Carboxylic Acids on the Fe(III)/UVA Photocatalytic Oxidation of Muconic Acid in Water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, pp. 214-222.
- RODRÍGUEZ, J., CANDAL, R. J., SOLÍS, J., *et al.*, 2006, “El Fotocatalizador: Síntesis, Propiedades y Limitaciones”, *Solar Safe Water*, pp. 135-152.
- RODRÍGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., *et al.*, 2002, “Photo-Fenton Treatment of a Biorecalcitrant Wastewater Generated in Textile Activities: Biodegradability of the Photo-Treated Solution”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 151, p. 129-135.
- RODRÍGUEZ, S. M., RICHTER, C., GÁLVEZ, J. B., *et al.*, 1996, “Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters”, *Solar Energy*, v. 56, pp. 401-410.
- ROSA, G. A. B., 2008, *Estudos dos Efeitos do Fármaco Propranolol para Ceriodaphnia silvestrii (Cladocera, crustácea) com Ênfase em Efeitos nas Populações*, Dissertação M. Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.
- ROSAL, R., RODRIGUEZ, A., MELON, J. A. P., *et al.*, 2009, “Oxidation of Dissolved Organic Matter in the Effluent of a Sewage Treatment Plant Using Ozone Combined with Hydrogen Peroxide (O₃/H₂O₂)”, *Chemical Engineering Journal*, v. 149, pp. 311- 318.

- ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A., PERDIGÓN-MELÓN, J. Á., *et al.*, 2010, “Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and Their Removal Through Biological Treatment Followed by Ozonation”, *Water Research*, v. 44, pp. 578-588.
- RUBIO, D., CASANUEVA, J. F., NEBOR, E., 2013, “Improving UV Seawater Disinfection with Immobilized TiO₂: Study of the Viability of Photocatalysis (UV₂₅₄/TiO₂) as Seawater Disinfection Technology”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 271, pp. 16-23.
- SABATÉ, J., BAYONA, J. M., SOLANAS, A. M., 2001, “Photolysis of PAHs in Aqueous Phase by UV Irradiation”, *Chemosphere*, v. 44, pp. 119-124.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., 1996a, “The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes”, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, v. 1, pp. 18-26.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., 1996b, “Ferrioxalate-mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water”, *Solar Energy*, v. 56, pp. 439-443.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., 1997, “Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water”, *Water Research*, v. 31, pp. 787-798.
- SAHOO, K. C., TAMHANKAR, A. J., JOHANSSON, E., *et al.*, 2010, “Antibiotic Use, Resistance Development and Environmental Factors: a Qualitative Study Among Healthcare Professionals in Orissa”, *BMC Public Health*, v. 10, pp. 629-639.
- SAIEN, J., MORADI, V., SOLEYMANI, A., 2012, “Investigation of a Jet Mixing Photo-reactor Device for Rapid Dye Discoloration and Aromatic Degradation via UV/H₂O₂ Process”, *Chemical Engineering Journal*, v. 183, pp. 135-140.
- SAIEN, J., NEJATI, H., 2007, “Enhanced Photocatalytic Degradation of Pollutants in Petroleum Refinery Wastewater under Mild Conditions”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, pp. 491-495.
- SANCHES, S., LEITÃO, A., PENETRA, V. V., *et al.*, 2011, “Direct Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water Sources”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, n 3, pp. 1458-1465.
- SANTANA, H., BONANCÊA, C. E., TAKASHIMA, K., 2003, “Fotocatálise Eletroquímica de Atrazina sobre Dióxido de Titânio: Efeito de Diferentes Parâmetros Experimentais”, *Química Nova*, v. 26, pp. 807-811.
- SANTOS, A. L., GOMES, N. C. M., HENRIQUES, I., *et al.*, 2012, “Contribution of Reactive Oxygen Species to UV-B-induced Damage in Bacteria”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 117, pp. 40-46.
- SANTOS, L. H., ARAUJO, A. N., FACHINI, A., *et al.*, 2010, “Ecotoxicological Aspects Related to the Presence of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, pp. 45-95.
- SARMAH, A. K., MEYER, M. T., BOXALL, A. B. A., 2006, “A Global Perspective on the Use, Sales, Exposure Pathways, Occurrence, Fate and Effects of Veterinary Antibiotics (Vas) in the Environmental”, *Chemosphere*, v. 65, pp. 725-759.
- SARRIA, V., PARRA, S., ADLER, N., *et al.*, 2002, “Recent Developments in the Coupling of Photoassisted and Aerobic Biological Processes for the Treatment of Biorecalcitrant Compounds”. *Catalysis Today*, v. 76, pp. 301-315.

- SARRIA, V., PÉRINGER, P., CÁCERES, J., *et al.*, 2004, “Solar Degradation of 5-amino-6methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and Iron (III) Catalyst with H₂O₂ and O₂ as Electron Acceptors”, *Energy*, v. 29, pp. 853-860.
- SAUER, T., 2002, *Degradação Fotocatalítica de Corante e Efluente Têxtil*. Dissertação M. Sc., Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, Brasil.
- SCHECHER, W. D., MCAVOY, D. C., 2003, *MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System, Version 4.5 for Windows*, Environmental Research Software, Hallowell, Maine.
- SCHEIBLE, O. K., BASSELL, C. D., 1981, “Ultraviolet Disinfection of a Secondary Wastewater Treatment Plant Effluent”. In: *EPA 600/2-81-152, PB 81-242125*, USEPA, – United States Environmental Protection Agency, pp. 247.
- SHEMER, H., LINDEN, K. G., 2007, “Aqueous Photodegradation and Toxicity of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Fluorene, Dibenzofuran, and Dibenzothiophene”, *Water Research*, v. 41, pp. 853-861.
- SILVA, T. F. C. V., SILVA, M. E. F., CUNHA-QUEDA, A. C., *et al.*, 2013, “Multistage Treatment System for Raw Leachate from Sanitary Landfill Combining Biological Nitrification-denitrification/solar Photo-Fenton/Biological Processes, at a Scale Close to Industrial – Biodegradability Enhancement and Evolution Profile of Trace Pollutants”, *Water Research*, v. 47, pp. 6167-6186.
- SIRTORI, C., AGÜERA, A., GERNJAK, W., *et al.*, 2010, “Effect of Water-matrix Composition on Trimethoprim Solar Photodegradation Kinetics and Pathways”, *Water Research*, v. 44, pp. 2735-2744.
- SLADKOVA, A. A., LISOVSKAYA, A. G., SOSNOVSKAYA, A. A., *et al.*, 2014, “Destruction of Amino Alcohols and Their Derivatives on Radiolysis and Photolysis in Aqueous Solutions”, *Radiation Physics and Chemistry*, v. 96, pp. 229-237.
- SMITH, R. M., MARTELL, A. E., 2004, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, Version 8.0 for Windows*, Texas A&M University, United States.
- SOARES, P., SILVA, T. C. V., MANENTI, D., *et al.*, 2014, “Insights Into Real Cotton-Textile Dyeing Wastewater Treatment Using Solar Advanced Oxidation Processes”, *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, pp. 932-945.
- SOLÉ, M., RALDUA, F., PIFERRER, F., *et al.*, 2003a, “Feminization of Wild Carp, *Cyprinus carpio*, in a Polluted Environment: Plasma Steroid Hormones, Gonadal Morphology and Xenobiotic Metabolizing System”, *Comparative Biochemistry and Physiology*, v. 136, pp. 145-156.
- SOLÉ, M., RALDUA, F., BARCELÓ, D., *et al.*, 2003b, “Long-term Exposure Effects in Vitellogenin, Sex Hormones, and Biotransformation Enzymes in Female Carp in Relation to a Sewage Treatment Work”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, pp. 373-380.
- SONG, N., WANG, D., SHAN, Z., *et al.*, 2013, “Influence of pH and Dissolved Organic Matter on Photolysis of Metsulfuron-Methyl”, *Procedia Environmental Sciences*, v. 18, pp. 585-591.
- SOUSA, M. A., GONÇALVES, C., PEREIRA, J. H. O. S., *et al.*, 2013, “Photolytic and TiO₂-assisted Photocatalytic Oxidation of the Anxiolytic Drug Lorazepam (Lorenin

- ®pills) under Artificial UV Light and Natural Sunlight: A Comparative and Comprehensive Study”, *Solar Energy*, v. 87, pp. 219-228.
- SPUHLER, D., RENGIFO-HERRERA, A. J., PULGARIN, C., 2010, “The Effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the Photo-Fenton Reagent at Near Neutral pH on the Solar Disinfection (SODIS) at Low Temperatures of Water Containing *Escherichia coli* K12”, *Applied Catalysis B:Environmental*, v. 96, pp. 126-141.
- STUMPF, M., TERNES, T. A., WILKEN, R., *et al.*, 1999, “Polar Drug in Sewage and Natural Waters in the State of Rio de Janeiro, Brazil”, *Scienc of the Total Environmental*, v. 225, pp. 135-141.
- SUNDSTROM, D. W., WEIR, B. A., KLEI, H. E., 1989, “Destruction of Aromatic Pollutants by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide”, *Environmental Progress*, v. 8, pp. 6-11.
- SURI, R. P. S., LIU, J., HAND, D. W., *et al.*, 1993, “Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water”, *Water Environmental Research*, v.65, pp. 665-673.
- SWAN, S. H., 2008, “Environmental Phthalate Exposure in Relation to Reproductive Outcomes and other Health Endpoints in Humans”, *Environmental Research*, v. 108, pp. 177-184.
- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., 2004, “Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos”. In: *Caderno Temático*, volume 3. UNICAMP, Campinas, São Paulo.
- TELLA, A. C., OBALEYE, J. A., 2010a, “Metal - Chelator Therapy: Stability Constants of Transition Metal Complexes of Pyrimidine and Sulphonamide Drugs”, *International Journal of Chemical Sciences*, v.8, pp. 1675-1683.
- TELLA, A. C., OBALEYE, J. A., 2010b, “Metal Complexes as Antibacterial Agents: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Some 3d Metal Complexes of Sulphadimidine”, *Orbital The Electronic Journal of Chemistry*, v. 2, pp. 11-26.
- THIELE-BRUHN, S., 2003, “Pharmaceutical Antibiotic Compounds in Soils – A Review”, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 166, n. 2, pp. 145-167.
- TIAN, L., ZHAO, Y., HE, S., *et al.*, 2012, “Immobilized Cu-Cr Layered Double Hydroxide Films with Visible-Light Responsive Photocatalysis for Organic Pollutants”, *Chemical Engineering Journal*, v. 184, pp. 261-267.
- TIBURTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., LEAL, E. A., *et al.*, 2005, “Degradação de BTXS Via Processos Oxidativos Avançados”, *Química Nova*, v. 28, n. 1, pp. 61-64.
- TRAPIDO, M., VERESSININA, Y., MUNTER, R., 1995, “Ozonation and Advanced Oxidation Processes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solutions - a Kinetic Study”, *Environmental Technology*, v. 16, pp. 729-740.
- TROVÓ, A. G., MELO, S. A. S., NOGUEIRA, R. F. P., 2008, “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, pp. 215-220.
- TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., *et al.*, 2009, “Degradation of Sulfamethoxazole in Water by Solar Foto-Fenton. Chemical and Toxicological Evaluation”, *Water Research*, v. 43, pp. 3922-3931.

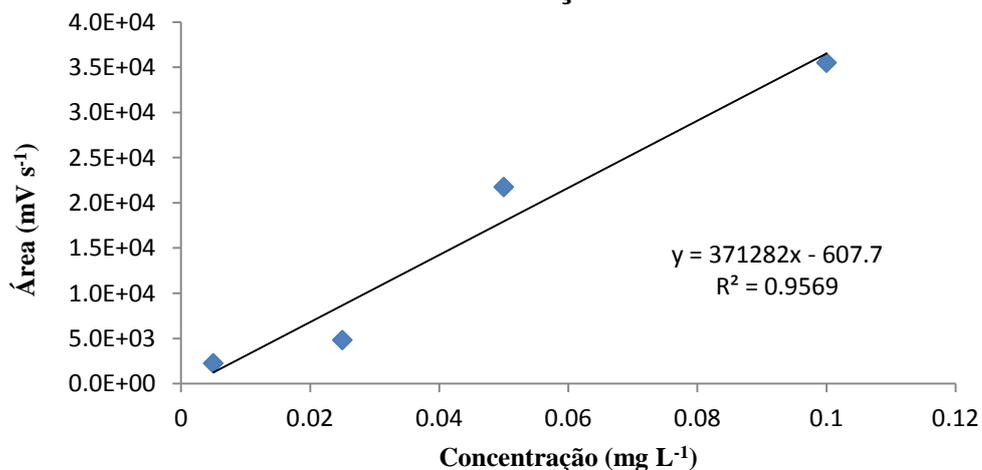
- TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGUEERA, A., *et al.*, 2012, “Paracetamol Degradation Intermediates and Toxicity During Photo-Fenton Treatment using Different Iron Species”, *Water Research*, v. 46, pp. 5374-5380.
- UMAR, M., AZIZ, H. A., YUSOFF, M. S., 2010, “Trends in the Use of Fenton, Electro-Fenton and Photo-Fenton for the Treatment of Landfill Leachate”, *Waste Management*, v. 30, pp. 2113-2121.
- VALCÁRCEL, Y., GONZÁLEZ ALONSO, S., RODRÍGUEZ-GIL, J., *et al.*, 2011, “Detection of Pharmaceutically Active Compounds in the Rivers and Tap Water of the Madrid Region (Spain) and Potential Ecotoxicological Risk”, *Chemosphere*, v. 84, pp. 1336-1348.
- VALERO-NAVARRO, A., FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, J. F., MEDINA-CASTILHO, A. L., *et al.*, 2007, “A Rapid, Sensitive Screening Test for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Applied to Antarctic Water”, *Chemosphere*, v. 67, pp. 903-910.
- VASCONCELOS, D. V., GOMES, A., 2009, “Tratamento de Efluente de Postos de Combustíveis para Reuso Usando Processo Oxidativo Avançado”, *Caderno UNIFOA*, v. 11, pp. 35-46.
- VELA, N., MARTÍNEZ-MENCHÓN, M., NAVARRO, G., *et al.*, 2012, “Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Groundwater by Heterogeneous Photocatalysis Under Natural Sunlight”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 232, pp. 32–40.
- VENNY, GAN, S., NG, H. K., 2012, “Modified Fenton Oxidation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH)-Contaminated Soils And The Potential Of Bioremediation As Post-Treatment”, *Science of the Total Environment*, v. 419, pp. 240–249.
- VILAR, V. J. P., BOAVENTURA, R. A. R., 2008, “Detoxificação Solar de Águas e Efluentes Contaminados com Poluentes Recalcitrantes”, *Revista Indústria e Ambiente*, v. 49, pp. 24-28.
- VILAR, V. J. P., GOMES, A. I. E., RAMOS, V. M., *et al.*, 2009, “Solar Photocatalysis of a Recalcitrant Coloured Effluent from a Wastewater Treatment Plant”, *Photochemical and Photobiological Sciences*, v. 8, pp. 691-698.
- VILAR, V. J. P., MOREIRA, F. C., FERREIRA, A. C. C., *et al.*, 2012, “Biodegradability Enhancement of a Pesticide-containing Bio-treated Wastewater Using a Solar Photo-Fenton Treatment Step Followed by a Biological Oxidation Process”, *Water Research*, v. 46, pp. 4599-4613.
- VILELA, W. F. D., MINILLO, A., ROCHA, O., *et al.*, 2012, “Degradation of [D-Leu]-Microcystin-LR by Solar Heterogeneous Photocatalysis (TiO₂)”, *Solar Energy*, v. 86, pp. 2746-2752.
- VINCZE, L., PAPP, S., 1987, “Individual Quantum Yields of Fe³⁺OX_n²⁻H_m⁺ Complexes in Aqueous Acidic Solutions (OX_n²⁻ ≡ C₂O₄²⁻, n = 1 – 3, m = 0,1)”, *Journal of Photochemistry*, v. 36, pp. 289-296.
- VIRTANEN, H. E., MEYTS, E. R., MAIN, K. M., *et al.*, 2005, “Review: Testicular Dysgenesis Syndrome and the Development and Occurrence of Male Reproductive Disorders”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 207, pp. 501-505.
- WANG, R., YU, C., 2013, “Phenol Degradation Under Visible Light Irradiation in the Continuous System os Photocatalysis and Sonolysis”, *Ultrasonics Sonochemical*, v. 20, pp. 553-564.

- WELLER, C., HORN, S., HERRMANN, H., 2013, "Effects of Fe(III)-concentration, Speciation, Excitation-Wavelength and Lightintensity on the Quantum Yield of Iron(III)-Oxalato Complex Photolysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 255, pp. 41-49.
- WENK, J., VON GUNTEN, U., CANONICA, S., 2011, "Effect of Dissolved Organic Matter on the Transformation of Contaminants Induced by Excited Triplet States and the Hydroxyl Radical", *Environmental Science and Technology*, v. 45, pp. 1334-1340.
- WILL, I. B. S., MORAES, J. E. F., TEIXEIRA, A. C. S. C., *et al.*, 2004, "Photo-Fenton Degradation of Wastewater Containing Organic Compounds in Solar Reactors". *Separation and Purification Technology*, v. 34, pp. 51-57.
- WOLS, B. A., HOFMAN-CARIS, C. H. M., HARMSSEN, D. J. H., *et al.*, 2013, "Degradation of 40 Selected Pharmaceuticals by UV/H₂O₂", *Water Research*, v. 47, n. 15, pp. 5876-5888.
- WOLSTENHOLME, J. T., RISSMAN, E. F., CONNELLY, J. J., 2011, "The Role Bisphenol-A in Shapping the Brain, Epigenome and Behavior", *Hormones and Behavior*, v. 59, pp. 296-305.
- WU, R. S. S., 1995, "The Environmental Impact of Marine Fish Culture: Towards a Sustainable Future", *Pollution Bulletin*, v. 31, pp. 159-166.
- XEKOUKOULOTAKIS, N. P., DROSOU, C., BREBOU, C., *et al.*, 2011, "Kinetics of UV-A/TiO₂ Photocatalytic Degradation and Mineralization of the Antibiotic Sulfamethoxazole in Aqueous Matrices", *Catalysis Today*, v. 161, pp. 163-168.
- YAMAL-TURBAY, E., JAÉN, E., GRAELLS, M., *et al.*, 2013, "Enhanced Photo-Fenton Process for Tetracycline Degradation Using Hydrogen Peroxide Dosage", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 267, pp. 11-16.
- YIN, Y., JIA, H., SUN, Y., *et al.*, 2007, "Bioaccumulation and ROS Generation in Liver of *Carassius Auratus*, Exposed to Phenanthrene", *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 145, pp. 288-293.
- YOON, Y., WESTERHOFF, P., SNYDER, S.A., *et al.*, 2007, "Removal of Endocrine Disrupting Compounds and Pharmaceuticals by Nanofiltration and Ultrafiltration Membranes", *Desalination*, v. 202, pp. 16-23.
- ZABAR, R., KOMEL, T., FABJAN, J., *et al.*, 2012, "Photocatalytic Degradation with Immobilized TiO₂ of Three Selected Neonicotinoid Inseticides: Imidaclorip, Thiamethoxam and Clothianidin", *Chemosphere*, v. 89, pp. 293-301.
- ZALAZAR, C. S., SATUF, M. L., ALFANO, O. M., *et al.*, 2008, "Comparison of H₂O₂/UV and Heterogeneous Photocatalytic Processes for the Degradation of Dichloroacetic Acid in Water", *Environmental Science and Technology*, v. 42, pp. 6198-6204.
- ZAPATA, A., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A., *et al.*, 2010, "Scale-up Strategy for a Combined Solar Photo-Fenton/Biological System for Remediation of Pesticide – Contaminated Water", *Catalysis Today*, v. 151, pp. 100-106.
- ZEEP, R. G., FAUST, B.C., HOIGNÉ, J., 1992, "Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction", *Environmental Science and Technology*, v. 26, pp. 313-319.

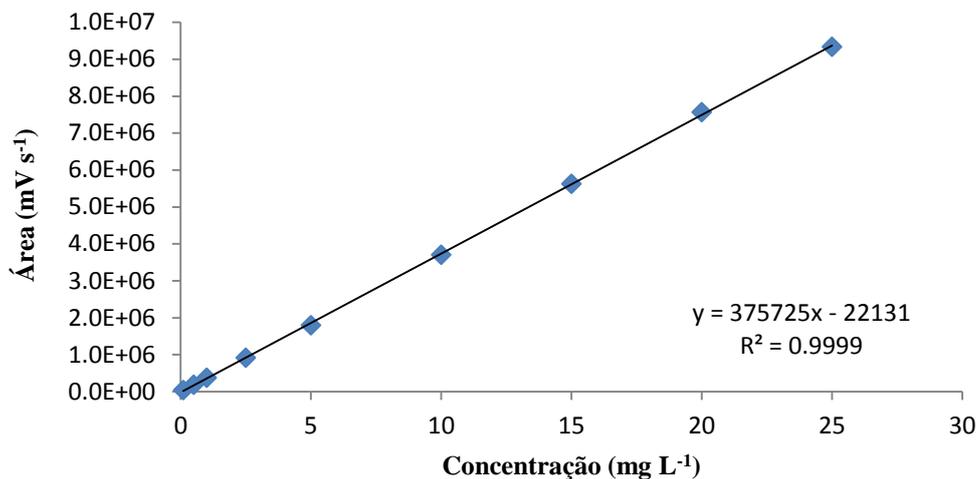
- ZHANG, X., SONG, L., ZENG, X., *et al.*, 2012, "Effects of Electron Donors on the TiO₂ Photocatalysis Reduction of Heavy Metals Ions under Visible Light", *Energy Procedia*, v. 17, pp. 422-428.
- ZHANG, Y., ZHOU, J. L., 2008, "Occurrence and Removal of Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater", *Chemosphere*, v. 73, n.5, pp.848-853.
- ZHAO, J., ZHANG, Y., QUAN, X., *et al.*, 2010, "Enhanced Oxidation of 4-chlorophenol Using Sulfate Radicals Generated from Zero-valent Iron and Peroxydisulfate at Ambient Temperature", *Separation and Purification Technology*, v. 71, pp. 302-307.
- ZHOU, W., MOORE, D. E., 1997, "Photosensitizing Activity of the Anti-Bacterial Drugs Sulfamethoxazole and Trimethoprim", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 39, pp. 63-72.
- ZHU, C., WANG, L., KONG, L., *et al.*, 2000, "Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Supported TiO₂+UV in Aqueous Solution", *Chemosphere*, v. 41, pp. 303-309.

APÊNDICE A – Curva de calibração do fluoreno e dos antibióticos (SMX e TMP).

Curva de calibração Fluoreno



Curva de calibração SMX



Curva de calibração TMP

