



DEGRADAÇÃO DA LEVOFLOXACINA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS – FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR COMPLEXOS DE  
FERRIOXALATO E  $H_2O_2/UVC$

André Almeida Nogueira

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  
Vítor Jorge Pais Vilar

Rio de Janeiro  
Março de 2017

DEGRADAÇÃO DA LEVOFLOXACINA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS – FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR COMPLEXOS DE  
FERRIOXALATO E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC

André Almeida Nogueira

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:

---

Profa. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

---

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

---

Profa. Lidia Yokoyama, D.Sc.

---

Prof. Enrico Mendes Saggiaro, D.Sc.

---

Prof. Renato Falcão Dantas, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Nogueira, André Almeida

Degradação da Levofloxacinã via Processos Oxidativos Avançados – Foto-Fenton Solar mediado por Complexos de Ferrioxalato e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC / André Almeida Nogueira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVIII, 125 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti  
Vítor Jorge Pais Vilar.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 103-124.

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

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Filipenses 4:13

## **Agradecimentos**

Quero agradecer primeiramente a Deus, pois me sustentou até aqui, mesmo nos momentos mais difíceis destes quatro anos de doutorado. Ele nunca me desamparou. Sou grato pelo simples fato de estar respirando ou por viver mais um dia, tudo devo ao amor do Senhor.

Gostaria de agradecer aos meus pais Miguel e Lene e minha irmã Lara, os três me deram um suporte incrível para que eu chegasse até este momento. Sou muito grato por tudo o que eles fizeram e continuam fazendo por mim. Não tenho o que reclamar do suporte familiar que eles me dão, carinho, amor e atenção. Só tenho que agradecer, desde o começo da minha vida, vocês me colocaram no caminho correto, me fizeram estudar sempre, me ensinaram valores, coisas importantes para a vida. Amo vocês mais do que tudo! Vocês são os amores da minha vida!

Agradecer minha namorada Hisraela, que é uma pessoa incrível que o Senhor colocou em minha vida, no momento certo, na hora certa. Agradecer por todo desabafo e conversa fiada que ela teve que aguentar por esse tempo, sempre me tratando com carinho, atenção e respeito. Amo você meu bem!

Aos meus orientadores, professora Márcia Dezotti que tanto me ajudou nestes 6 anos juntando mestrado e doutorado. Ótima orientadora, de grande paciência, conhecimento e sempre preocupada com o bem estar do orientando. Quero muito te agradecer por tudo que me ensinou nesses anos e pelas oportunidades oferecidas, você fez a diferença na minha vida profissional. Ao professor Vítor Vilar, que me acolheu em Portugal, me deu todas as condições para desenvolver o meu trabalho. Com notório conhecimento, me auxiliou demais na minha evolução, sempre disposto a dar uma ideia para melhorar a pesquisa. Muito obrigado pelo acolhimento e orientação! Foi muito bom trabalhar com você.

Agradeço pelos meus amigos de apartamento e de convivência, João, Léo, Elber, Aiany, Manoel, Manoel Vítor, Lígia, Sandra, Paola, Alana, Irwin, sempre dispostos a fazer uma festinha, ouvir reclamações, compartilhar experiências, tornando tudo um pouco mais fácil.

Agradeço aos meus amigos do LabPol: Isabeli, Sandra, Natália, Paula, Dora, Morgana, Maurício, Diego, Francine, companheiros de pesquisa e luta. Bianca, principalmente, certamente uma das pessoas que mais me ajudou nessa reta final da tese, só tenho que

agradecer por todo suporte e paciência comigo, essa tese não seria a mesma coisa sem seu auxílio. Muito obrigado!

Aos meus amigos e colegas de Portugal, onde conheci ótimas pessoas e tive uma experiência ímpar, meu muito obrigado: Petrick, Evelyn, Luciana, Paulo, Belisa, Maria, Bianca, Adriana, Ana, Caio, Renata, João, os André's, Tatiana, Ariana, Francisca, Juan, Lívia, Raquel e muitos outros, que ajudaram de forma direta ou indireta.

Agradeço também aos professores que farão parte da banca, pela disponibilidade de ler a tese e pelas futuras contribuições ao trabalho.

Agradeço a todos que torceram e oraram, que de uma forma ou de outra me ajudaram a finalizar esta etapa na minha vida!

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

DEGRADAÇÃO DA LEVOFLOXACINA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS – FOTO-FENTON SOLAR MEDIADO POR COMPLEXOS DE  
FERRIOXALATO E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC

André Almeida Nogueira

Março/2017

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Vítor Jorge Pais Vilar

Programa: Engenharia Química

O presente estudo investiga o uso de complexos fotoativos de ferrioxalato como estratégia para conduzir uma reação de foto-Fenton em condições próximas de pH neutro, aplicado à oxidação do antibiótico levofloxacina (LEV) em água pura e em águas residuais urbanas fortificadas com LEV após tratamento secundário. Foi investigado também o uso do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC, para promover o tratamento de águas residuais urbanas fortificadas com LEV. A capacidade de oxidação da reação foto-Fenton solar mediada por complexos de ferrioxalato foi avaliada em diferentes valores de pH (3,0 a 6,0) utilizando baixas concentrações de ferro (1,0 e 2,0 mg de Fe<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup>). Além disso, a eficiência do processo foi avaliada em função da concentração de LEV (2-20 mg L<sup>-1</sup>), relação molar ferro/oxalato (1:3, 1:6 e 1:9), temperatura (15-45 °C), irradiação UVA (27,8-59,9 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup>), presença de íons inorgânicos (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e sequestradores de radicais (azida de sódio, ácido húmico e D-manitol), e tipo de ligante orgânico (oxalato, citrato e malato). A eficiência da reação foto-Fenton na degradação de LEV em solução aquosa, considerando as condições operacionais ótimas obtidas à escala laboratorial, foi também avaliada numa instalação piloto com coletores parabólicos compostos. A eficiência do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC foi avaliada em função da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diferentes lâmpadas e presença de íons férricos.

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 LEVOFLOXACIN BY ADVANCED OXIDATION PROCESS  
– SOLAR PHOTO-FENTON MEDIATED BY FERRIOXALATE COMPLEX AND  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC

André Almeida Nogueira

March/2017

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti  
Vitor Jorge Pais Vilar

Department: Chemical Engineering

The present study investigates the use of photoactive complexes of ferrioxalate as a strategy to conduct a photo-Fenton reaction at conditions close to neutral pH, applied to the oxidation of the antibiotic levofloxacin (LEV) in pure water and in LEV-fortified urban wastewater after secondary treatment. The use of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process was also investigated to promote the treatment of LEV-fortified urban wastewater. The oxidation capacity of the ferrioxalate complex-mediated solar photo-Fenton reaction was evaluated at different pH values (3.0 to 6.0) using low iron concentrations (1.0 and 2.0 mg Fe<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup>). In addition, the process efficiency was evaluated as a function of LEV concentration (2-20 mg L<sup>-1</sup>), iron/oxalate molar ratio (1:3, 1:6 and 1:9), temperature (15-45 °C), UVA irradiation (27.8-59.9 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup>), presence of inorganic ions (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and radical scavengers (sodium azide, humic acid and D-mannitol), organic ligands (oxalate, citrate and malate). The efficiency of the photo-Fenton reaction in the degradation of LEV in aqueous solution, considering the optimal operating conditions obtained at the laboratory scale, was also evaluated in a pilot installation with composite parabolic collectors. The efficiency of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process was evaluated as a function of the initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, different lamps and the presence of ferric ions.

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	6
2.1. Objetivo geral .....	6
2.2. Objetivos específicos.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 Micropoluentes .....	7
3.1.1 Fármacos.....	10
3.1.1.1 Quinolonas.....	14
3.1.1.1.A Levofloxacin.....	18
3.2 Processos Oxidativos Avançados .....	20
3.2.1 Considerações iniciais .....	20
3.2.2 Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton solar.....	23
3.2.3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC .....	29
3.3 Diagramas de especiação química.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Reagentes.....	35
4.2 Efluente doméstico proveniente do decantador secundário .....	35
4.3 Aparato experimental .....	36
4.3.1 Foto reator em escala de laboratório.....	38
4.3.1.1 Reator para os processos: Fenton, Foto-Fenton e UVA .....	38
4.3.1.2 Reator para as reações envolvendo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC.....	41
4.3.2 Procedimento na planta piloto .....	43

4.4 Metodologia analítica .....	46
4.4.1 Concentração de LEV e ácidos carboxílicos .....	46
4.4.2 COD e Nitrogênio Total .....	47
4.4.3 Quantificação de Ânions e Cátions .....	47
4.4.4 Quantificação de Ferro total e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	47
4.5 Determinação das Constantes Cinéticas .....	48
4.6 Diagramas de especiação .....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1 Estudo das características da solução de levofloxacin.....	52
5.2 Efeito de diferentes POAs na degradação da LEV .....	56
5.3 Foto-Fenton Solar Convencional (CSPF).....	59
5.4 Foto-Fenton solar mediado por complexos de ferro-oxalato (SPFF) .....	62
5.4.1 Efeito do pH e da concentração de ferro .....	64
5.4.2 Efeito da razão molar Fe(III):oxalato .....	67
5.4.3 Efeito da concentração inicial de levofloxacin .....	70
5.4.4 Influência da radiação UVA .....	72
5.4.5 Influência da temperatura .....	73
5.4.6 Efeito da presença de íons inorgânicos .....	77
5.4.7 Utilização de sequestrantes seletivos (scavengers) .....	80
5.4.8 Agentes complexantes .....	82
5.4.9 Influência de uma matriz real .....	87
5.5 Degradação da LEV em planta-piloto .....	90
5.6 Degradação da LEV por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC .....	94
6. CONCLUSÃO.....	100
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	102

REFERÊNCIAS .....	103
ANEXO I – Curvas de calibração para Levofloxacin	125

# LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1.** Dados estimados pelo *Review on Antimicrobial Resistance* sobre as mortes causadas por bactérias resistentes aos antibióticos conhecidos, uma projeção para 2050 [53]. ..... 13
- Figura 3.2.** Estrutura química da quinolona Levofloxacinina ..... 19
- Figura 4.1.** Esquema representativo dos experimentos realizados. .... 37
- Figura 4.2.** (a) Detalhes do reator usado na pesquisa e (b) fluxograma do foto-reator de bancada. TC - controlador de temperatura; PP - bomba peristáltica; AP - bomba de ar; C - controlador; O<sub>2</sub>-S - sensor de oxigênio dissolvido; pH - medidor de pH; TM - medidor de temperatura; MSB - uma barra magnética; MS - agitador magnético; CPC - Coletor Parabólico Composto; SS –sistema Suntest; SP - ponto de amostragem. Reproduzido (adaptado) com a permissão de Soares, Silva, Manenti, Souza, Boaventura e Vilar [115]. Copyright<sup>©</sup> 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, License Number: 3219390117722..... 40
- Figura 4.3.** Figura esquemática do reator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC. Reproduzido (adaptado) com a permissão de Soares, Souza, Soler, Silva, Souza,Boaventura, Vilar [117]. Copyright © 2016, Elsevier B.V., License Number: 1383-5866 ..... 42
- Figura 4.4.** (a) Fluxograma: TM - medidor de temperatura; pH - medidor de pH; CPCs - coletores parabólicos compostos; UV-R - radiômetro; RT - tanque de recirculação; CP - bomba centrífuga; R - Rotâmetro; V1 e V2 - válvulas de recirculação/descarga; V3 e V4 - válvulas de controle de vazão; V5 - válvula de ampliação ou restrição do uso dosCPCs; V6 - válvula de alimentação RTs; — caminho principal; ---- Caminho alternativo; NRV - Válvula de retenção. Reproduzido (adaptado) com a permissão de Soares, Silva, Manenti, Souza, Boaventura e Vilar [115]. Copyright<sup>©</sup> 2013, Springer-

Verlag Berlin Heidelberg, License Number: 3219390117722; (b) vista frontal e (c) vista da parte de trás do sistema. .... 45

**Figura 5.1.** a) Diagrama de especiação da LEV em função do pH em solução aquosa; b) Estrutura molecular da LEV; c) Espectro de absorção das soluções de LEV: (—) somente LEV, (—·—) LEV + ácido oxálico, (—) LEV + ácido oxálico + Fe<sup>3+</sup>; (····) espectro solar; (—) espectro de emissão da lâmpada de xenônio. Os valores de pKa da LEV foram obtidos em Sousa, et al. [126]. .... 53

**Figura 5.2.** Diagrama de especiação com espécies de ferro e oxalato em função do pH. Utilizando [Ferro total] = 3,58×10<sup>-2</sup> mM (2 mg L<sup>-1</sup>): a) 1:3 razão molar de ferro/oxalato ([Ácido oxálico] = 1,07×10<sup>-1</sup> mM); b) 1:6 razão molar de ferro/oxalato ([Ácido oxálico] = 2,14×10<sup>-1</sup> mM); c) 1:9 razão molar de ferro/oxalato ([Ácido oxálico] = 3,21×10<sup>-1</sup> mM); d) sem ácido oxálico (apenas ferro e LEV). Utilizando [Ferro total] = 1,79×10<sup>-2</sup> mM (1 mg L<sup>-1</sup>): d) 1:3 razão molar de ferro/oxalato ([Ácido oxálico] = 1,07×10<sup>-1</sup> mM); f) sem ácido oxálico (apenas ferro e LEV) com [Ferro total] = 1 mg L<sup>-1</sup>. Símbolo aberto: complexos de ferro-oxalato, símbolo meio fechado: complexos entre ferro e LEV e símbolos fechados: complexos de ferro e hidróxido. (—■—) Fe<sup>3+</sup>, (—●—) FeOH<sup>2+</sup>, (—▲—) Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, (—▼—) Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, (—◆—) Fe(OH)<sub>3(aq)</sub>, (—◀—) Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, (—▶—) Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>, (—⊙—) Fe(OH)<sub>3(s)</sub>, (—■—) FeHLEV<sup>3+</sup>, (—⊙—) FeH<sub>2</sub>(LEV)<sub>2</sub><sup>3+</sup>, (—▲—) FeH<sub>3</sub>(LEV)<sub>3</sub><sup>3+</sup>, (—▼—) FeH<sub>2</sub>(LEV)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, (—◆—) FEH(LEV)<sub>3</sub><sup>+</sup>, (—◀—) Fe(LEV)<sub>3</sub>, (—▶—) FeLEV<sup>2+</sup>, (—⊙—) FeH(LEV)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, (—★—) Fe(LEV)<sub>2</sub><sup>+</sup>, (—◀—) FeOH(LEV)<sub>2</sub>, (—□—) FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>, (—○—) Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, (—△—) Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-3</sup>, (—▽—) FeHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2+</sup>. ([LEV]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>; T = 25°C). A força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [124] usando as constantes de equilíbrio da Tabela 4.2..... 55

- Figura 5.3.** Degradação da LEV usando diferentes processos de oxidação em pH  $5,0 \pm 0,3$ . (■) UVA-Vis, (●)  $H_2O_2$ , (▲)  $H_2O_2$ /UVA-Vis, (★)  $H_2O_2$ /UVC, (◻)  $Fe^{2+}$ / $H_2O_2$ , (●) CSPF com  $Fe^{2+}$ , e (▲) SPFF (1:3 –  $Fe^{3+}$ /oxalato). ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe]_0 = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ). ..... 58
- Figura 5.4.** Eficiência do CSPF ( $Fe^{2+}$ / $H_2O_2$ /UVA) em diferentes pH e concentrações de ferro na degradação da LEV.  $[Fe^{2+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (●) pH = 3,0, (■) pH = 3,5, (▲) pH = 4,0, (◻) pH = 4,5, (★) pH = 5,0, e (▲) pH = 6,0.  $[Fe^{2+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (★) pH = 3,0, e (●) pH = 5,0. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ). ..... 60
- Figura 5.5.** Esquema das reações desejadas para a oxidação do composto de estudo, a levofloxacina. .... 63
- Figura 5.6.** Eficiência do SPFF ( $Fe^{3+}$ / $H_2O_2$ /ácido oxálico/UVA) em diferentes pH e concentrações de ferro.  $[Fe^{3+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (◻) pH 3,0, (●) pH 4,0, (★) pH 5,0, (●) pH 6,0.  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (▲) pH 5,0, (■) pH 6,0. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , 1:3 –  $Fe^{3+}$ /oxalato,  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ). ..... 65
- Figura 5.7.** Eficiência do SPFF ( $Fe^{3+}$ / $H_2O_2$ /ácido oxálico/UVA) da degradação da LEV com diferentes razões molares de ferro/oxalato,  $[Fe^{3+}]:C_2O_4^{2-}$ . (▲) – 1:3, (★) – 1:6 e (■) – 1:9. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , pH = 5,0,  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ). ..... 68
- Figura 5.8.** Comportamento cinético para concentrações iniciais de LEV. (pH = 5,0,  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 1:6 razão molar de Ferro:oxalato,  $T = 25 \text{ °C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ). Concentrações de LEV utilizadas: (▲)  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; (■)  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; (●)  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; (★)  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . ..... 71

**Figura 5.9.** Influencia da radiação UVA no processo SPFF. (●) 27,8  $W_{UV} m^{-2}$ , (▲) 41,6  $W_{UV} m^{-2}$ , (■) 59,9  $W_{UV} m^{-2}$ . ( $[LEV]_0 = 20 mg L^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0 mg L^{-1}$ , pH = 5,0,  $T = 25 °C$ , razão molar de ferro/oxalato 1:3 e  $[H_2O_2]_0 = 20 mg L^{-1}$ )...... 73

**Figura 5.10.** Efeito da temperatura no processo SPFF. (⊙) 15 °C; (●) 25 °C; (■) 35 °C; (▲) 45 °C. ( $[LEV]_0 = 20 mg L^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0 mg L^{-1}$ , pH = 5,0,  $I = 41,6 W_{UV} m^{-2}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:6, e  $[H_2O_2]_0 = 20 mg L^{-1}$ )...... 74

**Figura 5.11.** Diagrama de especiação com espécies de ferro e oxalato em função do pH para os testes envolvendo diferentes temperaturas: a) 15 °C, b) 25 °C, c) 35 °C e d) 45 °C. Símbolo aberto: complexos de ferro-oxalato, símbolo meio fechado: complexos entre ferro e LEV e símbolos fechados: complexos de ferro e hidróxido. (■)  $Fe^{3+}$ , (●)  $FeOH^{2+}$ , (▲)  $Fe(OH)_2^+$ , (▼)  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ , (◆)  $Fe(OH)_{3(aq)}$ , (◀)  $Fe(OH)_4^-$ , (▶)  $Fe_3(OH)_4^{5+}$ , (⊙)  $Fe(OH)_{3(s)}$ , (◻)  $FeHLEV^{3+}$ , (⊖)  $FeH_2(LEV)_2^{3+}$ , (▲)  $FeH_3(LEV)_3^{3+}$ , (▼)  $FeH_2(LEV)_3^{2+}$ , (◀)  $FEH(LEV)_3^+$ , (▶)  $Fe(LEV)_3$ , (⊖)  $FeLEV^{2+}$ , (◻)  $FeH(LEV)_2^{2+}$ , (★)  $Fe(LEV)_2^+$ , (◻)  $FeOH(LEV)_2$ , (◻)  $FeC_2O_4^+$ , (○)  $Fe(C_2O_4)_2^-$ , (△)  $Fe(C_2O_4)_3^{-3}$ , (▼)  $FeHC_2O_4^{2+}$ . ( $[LEV]_0 = 20 mg L^{-1}$ ,  $[Ferro\ total] = 3,58 \times 10^{-2} mM$  ( $2 mg L^{-1}$ ), 1:3 razão molar de ferro/oxalato ( $[Ácido\ oxálico] = 1,07 \times 10^{-1} mM$ )). A força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [124] usando as constantes de equilíbrio da Tabela 4.2. .... 76

**Figura 5.12.** Aplicação da lei de Arrhenius para obter a energia de ativação ( $E_a$ ) a partir da resposta linear entre  $\ln k$  e  $1/T$ . .... 77

**Figura 5.13.** Influencia de 0,1  $g L^{-1}$  de íons inorgânicos no processo SPFF. (▲) sem íon; (●)  $NH_4^+$ ; (■)  $SO_4^-$ ; (▲)  $HCO_3^-$ ; (★)  $Cl^-$ . ( $[LEV]_0 = 20 mg L^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0 mg L^{-1}$ , pH = 5,0,  $T = 25 °C$ ,  $I = 41,6 W_{UV} m^{-2}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:3, e  $[H_2O_2]_0 = 20 mg L^{-1}$ ). .... 79

**Figura 5.14.** Influencia de sequestradores e interferentes. ( $\blacktriangle$ ) sem interferentes, ( $\star$ ) D-manitol, ( $\bullet$ ) ácidos húmicos e ( $\blacksquare$ ) azida de sódio no processo SPFF. ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ , 1:3 razão molar ferro/oxalato, e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ )..... 81

**Figura 5.15.** Avaliação do processo  $\text{Fe}^{3+}$ /Complexo de ferro/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-Vis usando diferentes agentes complexantes. ( $\blacktriangle$ ) Oxalato (razão molar de ferro/oxalato= 1:3), ( $\blacksquare$ ) Malato (razão molar de ferro/malato= 1:1), e ( $\bullet$ ) Citrato (razão molar de ferro/citrato= 1:1). ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ). ..... 84

**Figura 5.16.** Diagrama de especiação com espécies de ferro e dos ligantes utilizados em função do pH para os testes envolvendo diferentes complexantes: a) Citrato (razão ferro:ligante = 1:1), b) Oxalato (razão ferro:ligante = 1:3), c) Malato (razão ferro:ligante = 1:1). Símbolo aberto: complexos de ferro-ligante, símbolo meio fechado: complexos entre ferro e LEV e símbolos fechados: complexos de ferro e hidróxido. . ( $\blacksquare$ )  $\text{Fe}^{3+}$ , ( $\bullet$ )  $\text{FeOH}^{2+}$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , ( $\blacktriangledown$ )  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , ( $\blacklozenge$ )  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{aq})$ , ( $\blacktriangleleft$ )  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , ( $\blacktriangleright$ )  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ , ( $\bullet$ )  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ , ( $\blacksquare$ )  $\text{FeHLEV}^{3+}$ , ( $\bullet$ )  $\text{FeH}_2(\text{LEV})_2^{3+}$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{FeH}_3(\text{LEV})_3^{3+}$ , ( $\blacktriangledown$ )  $\text{FeH}_2(\text{LEV})_3^{2+}$ , ( $\blacklozenge$ )  $\text{FEH}(\text{LEV})_3^+$ , ( $\blacktriangleleft$ )  $\text{Fe}(\text{LEV})_3$ , ( $\blacktriangleright$ )  $\text{FeLEV}^{2+}$ , ( $\blacklozenge$ )  $\text{FeH}(\text{LEV})_2^{2+}$ , ( $\blackstar$ )  $\text{Fe}(\text{LEV})_2^+$ , ( $\blacklozenge$ )  $\text{FeOH}(\text{LEV})_2$ , ( $\blacklozenge$ )  $\text{FeC}_2\text{O}_4^+$ , ( $\bullet$ )  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ , ( $\blacktriangledown$ )  $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ , ( $\blackstar$ )  $\text{Fe}(\text{MAL})_2^-$ , ( $\bullet$ )  $\text{Fe}(\text{MAL})^+$ , ( $\blacklozenge$ )  $\text{Fe}(\text{CIT})$ , ( $\bullet$ )  $\text{FeH}(\text{CIT})^+$ , ( $\blacktriangle$ )  $\text{FeOH}(\text{CIT})^-$ . ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Ferro total}] = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$ ). A força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [124] usando as constantes de equilíbrio da Tabela 4.2..... 86

**Figura 5.17.** Concentração de ácidos carboxílicos durante as reações de oxidação da levofloxacina utilizando diferentes ligantes(Oxalato, Citrato e Malato). ( $\blacksquare$ ) ácido

oxálico, (▲) ácido fórmico, (■) ácido cítrico, (●) ácido acético, (▲) ácido succínico, (★) ácido shikímico, (●) ácido málico ..... 87

**Figura 5.18.** Degradação da LEV em efluente doméstico e adicionando 2,0 mg L<sup>-1</sup> de LEV (■,□) e em água ultrapura (●,○) usando o processo SPFF. Símbolos fechados: eixo da esquerda, símbolo aberto: eixo da direita, (↓) adições de ferro durante a reação. ([LEV]<sub>0</sub> = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, pH = 5,0, [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, razão molar de ferro/oxalato de 1:3, T = 25 °C, I = 41,6 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>). ..... 89

**Figura 5.19.** Comparação entre a escala de bancada (●,○) e planta-piloto (■,□). Escala de bancada: T = 25 °C e I = 27,8 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup>. Planta-piloto: T = 18 ± 2 °C e I = 23,7 ± 1,6 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup>. Símbolos aberto: eixo da esquerda. Símbolo fechado: eixo da direita. ([LEV]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>, pH = 5,0, [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, razão molar de ferro/oxalato de 1:3 e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>). ..... 91

**Figura 5.20.** a) Ácidos carboxílicos identificados no ensaio de planta-piloto: (□) Ácido oxálico, (○) Ácido tartárico, (△) Ácido fórmico, (▽) Ácido cítrico, (☆) COD total, (※) Soma do DOC dos ácidos tartárico, fórmico e cítrico, (●) Levofloxacina. b) Concentrações de nitrogênio, cloreto e flúor em ensaio de planta piloto. (■) Cloreto, (●) Fluoreto, (▲) Nitrato, (▼) Nitrito, (★) Nitrogênio total. Símbolo semipreenchido: eixo direito. Demais símbolos: eixo esquerdo. Linhas de traço: Quantidade teórica. ([LEV]<sub>0</sub> = 20 mg L<sup>-1</sup>, pH = 5, relação molar ferro/oxálico de 1:3, [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mg L<sup>-1</sup>, T = 18,0 ± 2,0 °C e I = 23,7 ± 1,6 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup>). ..... 93

**Figura 5.21.** Avaliação da degradação da LEV com a utilização do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC. (■) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (★) UVC, (●) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 10 mg L<sup>-1</sup>, (▲) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 20 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, (■) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 40 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, (▲) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 40 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> + Fe<sup>2+</sup> = 0,5 mg L<sup>-1</sup>. ..... 96

# LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Ocorrência de fármacos em águas superficiais ao redor do mundo .....	11
<b>Tabela 3.2.</b> Ocorrência de quinolonas em águas superficiais em diferentes países .....	16
<b>Tabela 3.3.</b> Potencial de oxidação de varios oxidantes em água [87] .....	21
<b>Tabela 3.4.</b> Classificação dos POAs em relação as fases físicas na reação e utilização de UV [89].....	22
<b>Tabela 4.1.</b> Características físico-químicas do efluente proveniente do decantador secundário da ETAR.....	36
<b>Tabela 4.2.</b> Reações de equilíbrio e suas respectivas constantes de dissociação ( $T = 25$ °C e $I = 0$ mM*).....	49
<b>Tabela 5.1.</b> Valores das constantes da cinética de primeira ordem das reações de degradação da LEV para várias condições testadas. ....	98
<b>Tabela 5.2.</b> Parâmetros avaliados na análise da eficiência do processo SPFF. ....	63
<b>Tabela 5.3.</b> Constantes cinéticas do processo $H_2O_2/UVC$ .....	97

# 1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea se caracteriza por um rápido crescimento populacional, atrelado ao desenvolvimento das cidades e uma conseqüente demanda por recursos. A preocupação com os impactos causados no meio ambiente por esse desenvolvimento é cada vez mais rápido, já serve, há muitos anos, como base para estudos e pesquisas que visam a remediação ou o equilíbrio entre o desenvolvimento e o meio ambiente.

Pesquisas envolvendo a presença de PCBs (bifenilas policloradas), dioxinas, pesticidas, entre outros contaminantes recalcitrantes em águas residuais tiveram e ainda têm grande importância para a preservação e remediação dos corpos receptores e da biota existente nos mesmos.

Com a evolução das técnicas analíticas é possível detectar substâncias em concentrações residuais presentes em matrizes diversas, trazendo um foco de investigação ambiental diferente, estendendo para além dos poluentes ambientais clássicos. Através deste avanço, foi possível detectar substâncias presentes na água, que antes não era possível, substâncias em nível de micro e nanograma. Emergindo a partir disso, pesquisas envolvendo resíduos farmacêuticos e produtos de uso pessoal, alguns associados a irritações cutâneas, desregulação endócrina e alguns deles considerados carcinogênicos e tóxicos vem sendo desenvolvidas. Esses poluentes são classificados como micropoluentes [1].

Embora o número de estudos que demonstrem os efeitos ambientais dos PPCP (fármacos e produtos de cuidado pessoal) e de outros poluentes polares em concentrações residuais seja escasso até o momento, pode-se esperar que, futuramente mais efeitos adversos no meio ambiente relacionado com a presença de PPCP serão identificados, uma vez que os métodos de avaliação do impacto e os procedimentos de

avaliação existentes sempre sofrem o efeito de desenvolvimento e/ou modificação [2].

De maneira geral, os diversos contaminantes emergentes são substâncias associadas à indústria, à agricultura e ao consumo, diretamente relacionados ao aumento populacional [3].

Muitos destes contaminantes, principalmente os fármacos, entram usualmente no sistema de esgoto sanitário por meio de excreções humanas, visto que não são totalmente metabolizados durante o uso terapêutico [4]. Na década de 70, já existiam pesquisas que atentavam para a presença de fármacos em ambientes aquáticos [5, 6]. O uso de fármacos na atividade pecuária contribui, também, para a sua introdução no meio ambiente, como resultado de processos de manufatura, disposição irregular ou excreção metabólica. Dessa forma, esses compostos são continuamente lançados no ambiente e, considerando sua característica recalcitrante (difícil remoção/degradação), são considerados pseudopersistentes [7].

Os antibióticos são micropoluentes que estão em evidência no momento, principalmente devido à questão da resistência de bactérias aos antibióticos mais fortes conhecidos atualmente. A OMS (Organização Mundial da Saúde), em seu relatório “Resistência antimicrobiana - Relatório Global de Vigilância”, de 2014, classifica essa resistência como uma das maiores ameaças global do século 21. Fazendo ainda prognósticos preocupantes, em que alega que caso não haja uma mudança brusca nos rumos, uma era pós-antibiótica, na qual infecções comuns e pequenas lesões poderão matar, se tornaria uma possibilidade muito real para o século 21 [8].

Assim como a maioria dos fármacos, o que tem impulsionado esse problema está relacionado com duas principais áreas: uso humano sem prescrição médica (auto medicação) e, principalmente, o uso generalizado do mesmo como agente profilático em animais.

O *Center for Disease Dynamics, Economics & Policy* publicou recentemente o *The State of the World's Antibiotics* (2015), um artigo no qual revela tais problemas relacionados com o uso indiscriminado de antibióticos [9].

O uso indiscriminado de antibióticos é um grande problema, principalmente, em países em desenvolvimento, onde os cidadãos podem comprar antibióticos sem receita médica. Esta situação pode resultar em uso excessivo desses medicamentos, uso de doses não ótimas e interrupção do curso do tratamento antes da hora, todas essas situações favorecem o surgimento de resistência antimicrobiana. Igualmente problemático, como um fator que pode promover a resistência aos antibióticos, é o uso de agentes antimicrobianos como substituto de boas normas de higiene. Esta é uma questão particularmente sensível em hospitais onde a combinação de uma alta densidade de pacientes, a fácil circulação de patógenos e normas de higiene subótima podem ser explosivas para surtos de doenças causadas por bactérias resistentes ao tratamento antimicrobiano [9].

Do mesmo modo, o uso de antibióticos no auxílio na criação de animais é reconhecido como uma causa relevante para o aumento da resistência antimicrobiana nos últimos anos. Os animais são frequentemente alojados em grande número e em espaços limitados com más condições de higiene. Os antibióticos são utilizados como agentes profiláticos em alimentos e água durante toda a vida do animal. O uso de antibióticos em baixas doses, neste contexto, não tem justificativa veterinária, mas é uma prática difundida para superar problemas ligados à superlotação e à má higiene [9].

A proibição dos antibióticos como auxiliar na criação de animais foi introduzida pela União Européia há mais ou menos uma década e não causou danos econômicos substanciais aos agricultores, especialmente quando estes já tinham boas normas de higiene. Embora poucos países tenham seguido este exemplo, a situação pode mudar

muito em breve: a Califórnia foi o primeiro estado dos EUA a aprovar uma lei semelhante (outubro de 2015), que proíbe o uso de antibióticos para promover o crescimento de animais. Há esperança de que a mesma legislação seja aprovada por outros estados dos EUA, o país com o maior consumo de antibióticos no mundo, 80% dos quais são usados para animais [9]. Além disso, a proibição do uso de antibióticos como promotores de crescimento na pecuária será crucial nos países em desenvolvimento que são os principais produtores de carne, ovos e peixes, como a China, a Índia, a África do Sul e o Brasil, onde atualmente o controle sobre o uso de antibióticos não é tão rígido. Nestes países, a busca por melhores condições (separação de animais em grupos etários, utilização de vacinas, aumento nos padrões de higiene) deve ser promovida paralelamente a utilização mais racional dos antibióticos, além de alternativas para um descarte mais adequado para os efluentes e esgotos domésticos.

Um dado que reforça essa preocupação está no estudo levantado por Van Boeckel et al. (2014) [10], que indica que entre os anos de 2000 e 2010, o consumo de antibióticos aumentou 36% (de 54.083.964.813 unidades padrão para 73.620.748.816 unidades padrão). Os países do BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) foram responsáveis por 76% desse aumento. O que torna mais grave o caso é o aumento do consumo de carbapenemos (45%) e polimixinas (13%), que são duas potentes classes de antibióticos.

Pesquisas científicas têm reportado que as estações de tratamento de esgoto convencionais apenas permitem reduzir parcialmente a concentração de compostos farmacêuticos [11]. Além disso, a diminuição da concentração de fármacos durante as etapas da ETE não indicam a degradação dos mesmos, uma vez que o lodo da ETE pode apresentar elevada concentração desses poluentes [11, 12, 13].

Tecnologias para reduzir o impacto dos micropoluentes, bem como estratégias para minimizar a sua introdução no meio ambiente, exigem ainda um maior desenvolvimento. Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido apontados como uma tecnologia eficiente para o tratamento de efluentes contendo fármacos, inclusive os pertencentes à classe das quinolonas [14, 15, 16, 17].

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. *Objetivo geral*

Estudar a degradação do antibiótico levofloxacina, da classe das quinolonas, via diferentes processos oxidativos avançados e em diferentes situações que possam alterar sua eficiência.

### 2.2. *Objetivos específicos*

- Comparar diferentes processos oxidativos avançados na degradação do antibiótico (com ênfase no Foto-Fenton solar) em água ultrapura e em efluente real;
- Avaliar a influência de diferentes fatores na reação de Foto-Fenton solar (concentração de ferro, proporção molar do ligante em relação ao ferro, pH, temperatura, presença de sequestradores de radicais, íons inorgânicos, e outros fatores relevantes);
- Avaliar os complexos formados com o ferro na presença do antibiótico, do ligante (oxalato, citrato, malato) e de íons inorgânicos;
- Identificar os produtos intermediários gerados na oxidação dos fármacos e quantificar os mesmos (ácidos carboxílicos de baixa massa molecular e compostos inorgânicos);
- Avaliar a eficiência da reação foto-Fenton em planta piloto e comparar com os resultados obtidos à escala laboratorial.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo desse capítulo é apresentar conceitos básicos relacionados com o tema da tese, além de uma compilação de trabalhos realizados na área (atuais e relevantes) e um panorama geral e específico da problemática. Apresenta ainda informações e estatísticas disponíveis, sempre que necessário, atentando sempre para a relevância que é o estudo envolvendo água, micropoluentes e saúde humana.

Muitos destes problemas envolvidos com micropoluentes em corpos hídricos ainda não estão completamente esclarecidos, o que torna o assunto ainda mais preocupante.

#### 3.1. *Micropoluentes*

Durante as últimas décadas, as pesquisas sobre o impacto da poluição química e estratégias para a sua remediação tem-se focado quase exclusivamente sobre os poluentes convencionais, especialmente aqueles altamente tóxicos e que apresentam persistência no meio ambiente. Porém, com o desenvolvimento de novas técnicas analíticas, outro grupo diversificado de produtos químicos começou a receber mais atenção da comunidade científica e das agências reguladoras, os chamados micropoluentes [1].

Micropoluentes são substâncias que incluem, mas não estão limitados a, compostos farmacologicamente ativos, desreguladores endócrinos, subprodutos de desinfecção e de pesticidas, produtos de uso pessoal, que estão presentes no meio ambiente em concentrações residuais ( $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$ ). Embora a maioria destes compostos esteja presentes em concentrações residuais, muitos deles levantam preocupações toxicológicas consideráveis, em particular quando presentes como componentes de misturas complexas [1, 18, 19].

As fontes de contaminação com micropoluentes em águas naturais são diversas. Cerca de 30% da água doce renovável e acessível no mundo é utilizada ou pelas indústrias ou pelos municípios [20], gerando uma enorme quantidade de águas residuais que podem conter numerosos produtos químicos em concentrações variadas.

Infelizmente, não há uma ideia clara dos riscos exatos da exposição crônica a uma mistura de micropoluentes, pois eles são estruturalmente diversos, podem sofrer numerosas interações com outras substâncias químicas e matérias químicas naturais ou antropogênicas, que podem estar dissolvidas ou na forma particulada (por exemplo, matéria orgânica natural, superfícies minerais, espécies redox ativas), interações com a luz e até mesmo com organismos vivos [21] (efeitos agudos na saúde humana geralmente não são esperados [22]). Esses fatos deixam uma grande questão ainda a ser respondida [23, 24], questão esta que é geralmente uma tarefa bastante desafiadora e requer uma abordagem interdisciplinar ampla [19, 25].

Em muitas partes do mundo, incluindo economias emergentes como a China, essas águas residuais ainda não são tratadas ou passam apenas por tratamentos que não removem efetivamente a maioria dos micropoluentes presentes [26]. As estações de tratamento de efluentes convencionais não conseguem remover completamente essas substâncias químicas, que vão permanecer principalmente no lodo primário ou biológico produzido no tratamento e no próprio efluente tratado (estando na forma do princípio ativo original ou como um produto de transformação), gerando uma ameaça para o local de descarte e o ecossistema próximo e à jusante [27, 28, 29]. Além disso, alguns desses produtos de transformação podem ser tão tóxicos quanto ou até mais do que os seus compostos precursores. Portanto, identificar os produtos de transformação formados na ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) e quantificar a extensão da sua

formação também é fundamental para avaliar o impacto total de um composto no ambiente aquático [30].

Estes compostos e os seus metabólitos bioativos podem ser continuamente introduzidos no meio aquático como misturas complexas, principalmente por águas residuais não tratadas. Esse tipo de poluição aquática é particularmente preocupante pela questão da exposição por várias gerações, mas indetectáveis ou que passam despercebidos em organismos aquáticos. Estes efeitos poderiam acumular tão lentamente que uma mudança brusca não seria detectada até que o nível cumulativo desses efeitos em cascata se tornaria uma mudança irreversível que poderia ser atribuída à adaptação natural ou sucessão ecológica. Mesmo não sendo substâncias persistentes, que são introduzidas de forma contínua nos corpos hídricos, e em baixas concentrações já conseguem causar efeitos com potencial perigoso [1].

Por exemplo, alguns efeitos no sistema endócrino foram observados em alguns estudos, efeitos negativos na questão reprodutiva em espécies de peixes e mexilhões e inclusive feminização dos machos em rios próximos aos descartes de ETE municipais [31, 32, 33]. Estes efeitos foram atribuídos à liberação de hormônios como o estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol (encontrado em pílulas anticoncepcionais), estrogênios naturais como a estrona e 17 $\beta$ -estradiol.

Existem algumas dificuldades relacionadas aos micropoluentes, sendo que uma delas está relacionada com o desenvolvimento e o refinamento de ferramentas para avaliar o impacto destes poluentes sobre a vida aquática e a saúde humana. Uma parte destes contaminantes não está regulamentada nas legislações vigentes sobre qualidade da água da maioria dos países em desenvolvimento, apesar de aparecer em águas naturais, efluentes não tratados e tratados em concentrações de  $\mu\text{g/L}$  e  $\text{ng/L}$  [34, 35]. Dependendo das condições ambientais (por exemplo, pH, potencial redox, tipo de superfícies

naturais presentes), um dado composto pode reagir por várias vias e / ou a taxas muito diferentes. Além disso, mesmo os compostos que exibem apenas pequenas diferenças nas suas estruturas podem reagir de formas muito diferentes [25]. Portanto, a pesquisa futura deve ser direcionada mais intensamente para o desenvolvimento de ferramentas para avaliar processos de (bio) transformação no meio ambiente, porque estes processos representam os mecanismos de remoção mais poderosos para poluentes orgânicos em águas naturais. Além disso, é necessário desenvolver modelos preditivos de biodegradabilidade utilizando informação estrutural das moléculas [36].

Outra dificuldade está relacionada ao custo-benefício de tecnologias de remediação e tratamento de efluente adequado, já que os métodos de tratamento de efluente adequados para a sua remoção efetiva não estão disponíveis em muitas partes do mundo. Em terceiro lugar, a utilização de estratégias com o objetivo de minimizar a introdução de poluentes críticos no meio aquático [19]. Para tal, esforços importantes (como a utilização restrita, a substituição ou o tratamento com oxidação) têm de ser empreendidas para impedir que estas substâncias químicas cheguem à água natural. Contudo, esta tarefa representa um difícil desafio, não só do ponto de vista técnico, mas também econômico, social e político.

### *3.1.1. Fármacos*

Entre os micropoluentes, os fármacos tem recebido uma grande atenção por parte dos pesquisadores e órgãos de saúde. Diferentes compostos e diferentes princípios ativos já foram detectados em ambientes aquáticos espalhados por todo o mundo (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1.** Ocorrência de fármacos em águas superficiais ao redor do mundo.

Local	Fármaco	Concentrações (ng L <sup>-1</sup> )	Ano	Referência
Espanha	Tetraciclina	149	2013	37
Alemanha	Carbamazepina	250	1998	38
Brasil	Ibuprofeno	10	1999	39
Canadá	Ácido clofibrico	49	2001	40
Suécia	Diclofenaco	12	1998	41
EUA	Codeína	0,2	2002	42
Inglaterra	Estrona	17	2001	43
Itália	17 $\alpha$ -Etinilestradiol	1,7	2000	44
Coreia do Sul	Propranolol	40	2009	45

Existem várias rotas para que os fármacos cheguem aos corpos hídricos, como foi explanado anteriormente quando se discorreu sobre micropoluentes. Porém, boa parte está relacionada com a medicação humana e animal. Após a sua utilização, estas substâncias são normalmente excretadas, parcialmente metabolizadas, e acabam no sistema de esgotos. Uma grande parte destes compostos não é removida por meio de estações de tratamento de águas residuais convencionais e, eventualmente, é descarregada em corpos hídricos [46].

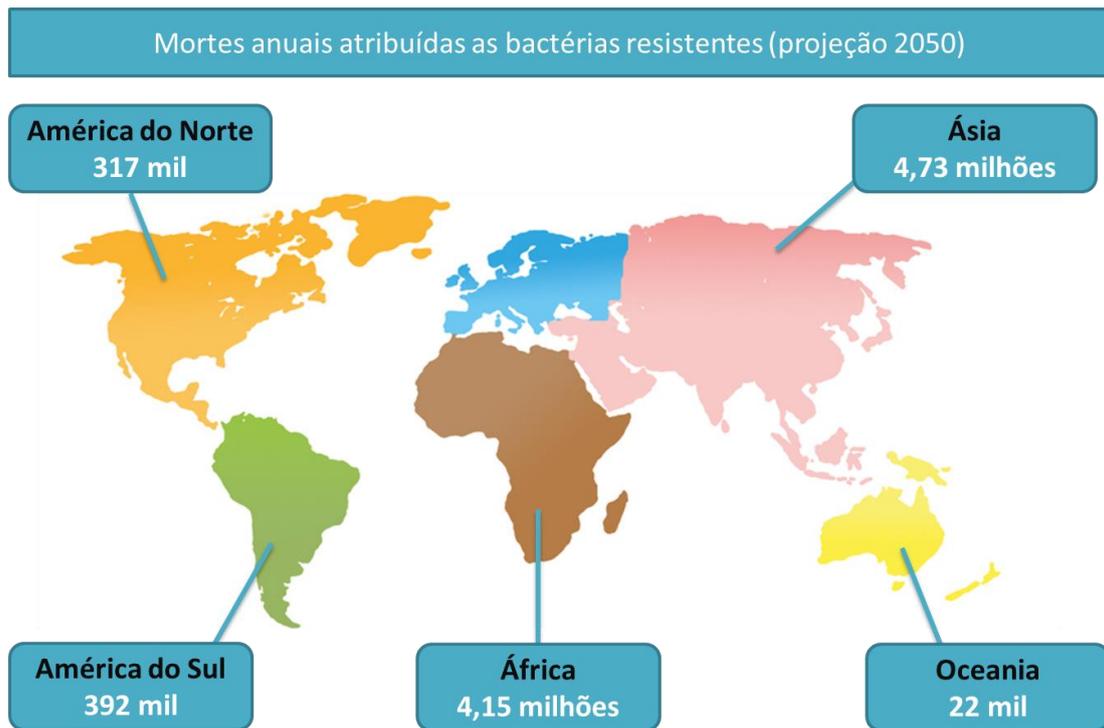
Em escala mundial, as primeiras atenções remetem aos anos setenta, quando o *USA Food and Drug Administration* implementou a exigência de uma avaliação de risco ambiental para a autorização de novos medicamentos humanos e veterinários. Outros países os seguiram na década de oitenta (Austrália, para medicamentos de uso veterinário) e noventa (União Européia, Canadá, para veterinários e medicamentos humanos). Do ponto de vista ambiental, em escala mundial, mais atenção é dada à segurança dos produtos farmacêuticos veterinários do que o potencial risco ambiental de medicamentos humanos, porém, para ambos os fármacos, há necessidade de uma avaliação de risco mais rigorosa [47].

Nos últimos anos, os investigadores descobriram novos efeitos ambientais, tais como feminização ou masculinização de peixes e outras espécies, por hormônios ou por

intermédio de compostos estruturalmente relacionados (xenoestrogênicos) que exibiram efeitos sobre peixes em concentrações menores que  $1 \text{ ng L}^{-1}$  [48, 49].

No entanto, devido a dados incompletos de avaliação, os pesquisadores ainda não têm uma compreensão total dos efeitos ambientais da maioria dos produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs). Assim, não se sabe com toda certeza quais são os efeitos de concentrações relativamente baixas, geralmente encontradas no meio ambiente, na biota, e ainda, a toxicidade e efeitos das misturas de diferentes compostos [50]. Acredita-se que uma boa avaliação científica deste complexo estudo vai custar décadas de pesquisa na área. Embora os relatos atuais já sirvam como motivo de preocupação para a sociedade.

Muitos destes fármacos são antibióticos, e podem causar, como consequência, além da bioacumulação, um aumento da resistência dos patógenos através das concentrações encontradas nas águas residuais [51, 52]. Nos últimos anos houve um aumento no consumo de antibióticos em todo mundo e boa parte deste aumento está vinculada a países em desenvolvimento, pelo aumento de poder aquisitivo aliado a falta de instrução. É importante frisar que houve um aumento no consumo de antibióticos de classes de último recurso [10]. O aumento do consumo de antibióticos e o aumento do uso de antibióticos de último recurso suscitam sérias preocupações para a saúde pública. No entanto, para evitar um aumento notável da resistência antimicrobiana em países de baixa renda e de renda média com grandes populações e para preservar a eficiência de antibióticos em todo o mundo, os programas que promovem o uso racional por meio de esforços coordenados pela comunidade internacional devem ser uma prioridade. Muitas mortes já ocorrem, no mundo todo, causadas por infecções com bactérias resistentes e a estimativa é preocupante, caso não mude a forma como o assunto é tratado (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Dados estimados pelo *Review on Antimicrobial Resistance* sobre as mortes causadas por bactérias resistentes aos antibióticos conhecidos, uma projeção para 2050 [53].

Além de malefícios ligados a vida humana, alguns trabalhos recentes demonstraram também que as misturas de diferentes classes antibacterianas podem exercer danos à biota, como um elevado nível de inibição do crescimento de algumas algas em concentração menores que  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  para a substância isolada e  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para as misturas [54].

Uma grande preocupação está relacionada com os efeitos em longo prazo e não necessariamente com os agudos. Uma vez que os efeitos agudos são passíveis de monitoramento, já os não agudos às vezes produzem efeitos imperceptíveis que podem se acumular ao longo do tempo para finalmente produzir uma mudança profunda nas populações não-alvo. No fim, essas mudanças ainda poderiam ser atribuídas à mudança/adaptação natural ou qualquer “sucessão ecológica” [1].

### 3.1.1.1. *Quinolonas*

A classe das quinolonas (ou fluoroquinolonas) foi iniciada em 1962 por Lepper e permaneceu latente por mais de duas décadas. Estes antibióticos tiveram um impulso muito grande a partir da introdução da Ciprofloxacina, no fim da década de 80, que foi a primeira quinolona disponível para uso sistêmico em virtude de seu aperfeiçoamento farmacocinético, além de possuir um espectro de ação mais amplo que os seus precursores [55].

O novo grande impulso se deu em 1997 com a introdução da Levofloxacina, uma quinolona classificada como de terceira geração e que, além das melhorias previamente obtidas com Ciprofloxacina, ainda possuía uma elevada atividade antipneumocócica, que a colocou como droga de escolha ou alternativa terapêutica para as infecções do trato respiratório em diversas situações [55].

As quinolonas classificadas como de primeira geração são aquelas com ação sobre enterobactérias, sem atividade anti-pseudomonas ou gram-positivos e de uso limitado ao trato urinário. As de segunda geração ampliaram o espectro contra *Pseudomonas*, com atividade limitada para os tratos urinário e intestinal.

Quinolonas de terceira geração já atuam contra bactérias gram-negativas (incluindo pseudomonas) e estafilococos, estendendo sua atuação para tratamentos sistêmicos. Com o advento das quinolonas de quarta geração, amplia-se o espectro de ação também para estreptococos hemolíticos, pneumococos e anaeróbios, porém por causar efeitos colaterais severos, é de uso restrito em hospitais.

Ciprofloxacina pertencente à segunda geração e foi a quinolonas mais prescrita na Europa em 2003. Atualmente, a tendência da prescrição está se deslocando para a Levofloxacina e Moxifloxacina sendo que ambos são quinolonas de terceira geração [56].

As quinolonas possuem a atividade bactericida inibindo a ação das subunidades “A” da DNA-girase ou topoisomerase II, enzima essencial à sobrevivência bacteriana. A DNA girase torna a molécula de DNA compacta e biologicamente ativa. Ao inibir essa enzima, a molécula de DNA passa a ocupar grande espaço no interior da bactéria e suas extremidades livres determinam síntese descontrolada de RNA mensageiro e de proteínas, determinando a morte das bactérias [57].

Todas as quinolonas tem rápida absorção após administração oral, apresentando concentrações no sangue e urina superiores à concentração inibitória mínima (CIM) contra a maioria dos patógenos usuais [58].

A biodegradabilidade das quinolonas se mostrou muito baixa [27, 59], sua transformação no ambiente biótico é lenta, o que tornam os métodos convencionais de tratamento biológico pouco indicados para a sua remoção.

Como são pouco degradadas pelos sistemas de tratamento convencionais, as quinolonas acabam sendo descartadas de forma intacta ou parcialmente metabolizadas para os corpos hídricos, sendo que várias dessas substâncias já foram detectadas em águas superficiais, como se pode ver na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Ocorrência de quinolonas em águas superficiais em diferentes países.

<b>Quinolona</b>	<b>Local</b>	<b>Concentrações (ng L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ano</b>	<b>Referência</b>
Ciprofloxacina	EUA	200	2002	[42]
	China	130	2009	[60]
	EUA	6.9	2008	[61]
	Espanha	59	2013	[37]
	Paquistão	110	2013	[62]
Levofloxacina	EUA	12	2008	[61]
	Coréia do Sul	87	2009	[45]
	Paquistão	86	2013	[62]
Ofloxacina	China	180	2009	[60]
	China	3645	2015	[63]
	Espanha	208	2013	[37]
	Paquistão	96	2013	[62]
Norfloxacina	EUA	120	2002	[42]
	Paquistão	38	2013	[62]
Enrofloxacina	China	19	2015	[63]
	Espanha	154	2013	[37]
	Paquistão	1,8	2013	[62]
Flumequina	Espanha	0,47	2013	[37]
Enoxacina	Espanha	28	2013	[37]
	Paquistão	6,4	2013	[62]
Pefloxacina	Paquistão	3,8	2013	[62]
Lomefloxacina	Paquistão	2,6	2013	[62]

O aumento da utilização de quinolonas e outros antibióticos auxiliou no aumento da resistência bacteriana [52], o que pode ser, parcialmente, devido à liberação destes e de outros antibióticos para o meio ambiente. A exposição prolongada das comunidades bacterianas a um composto antibacteriano é uma condição que pode resultar na evolução da resistência em comunidades bacterianas [51, 64]. A bactéria pode adquirir resistência ao medicamento, principalmente, por alteração na enzima DNA girase, que passa a não sofrer ação do antimicrobiano. Pode ocorrer por mutação cromossômica nos genes que são responsáveis pelas enzimas alvo (DNA girase e topoisomerase IV) ou por alteração da permeabilidade à droga pela membrana celular bacteriana (porinas). É possível a existência de um mecanismo que aumente a retirada da droga do interior da célula (bomba de efluxo) [65].

Portanto, é necessário propor métodos de tratamento eficazes para transformar estes agentes antibióticos em substâncias não tóxicas, menos ativas ou em espécies mais biodegradáveis.

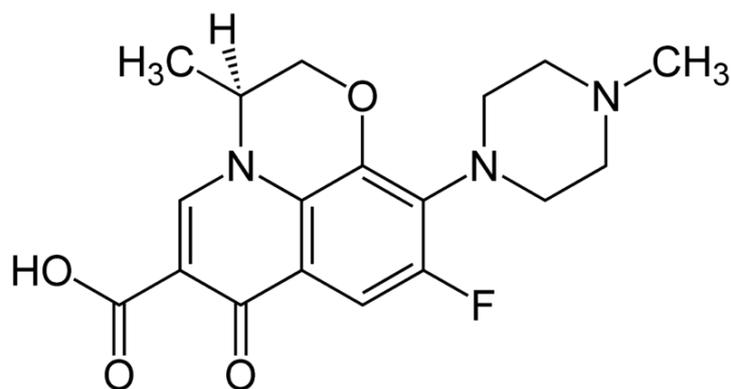
Os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido grande interesse nos últimos anos, como métodos alternativos ou complementares ao tratamento convencional de águas residuais para evitar a liberação desses compostos em ambientes aquáticos. Entre esses POAs, a ozonização [64, 66, 67], o Fenton e o Foto-Fenton [68], fotólise UVC e UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [69, 70] e a fotocatalise heterogênea [71] foram estudadas nos últimos anos. Durante a oxidação avançada de compostos farmacêuticos, compostos intermediários são formados, produtos da própria oxidação. Vale destacar, no entanto, que estes intermediários formados podem apresentar efeitos mais tóxicos do que o próprio composto original [67], por isso existe a necessidade de uma análise minuciosa sobre as vias de degradação desses compostos. Para tempos superiores de oxidação, pode ocorrer a mineralização completa ou uma redução na complexidade do composto através da

quebra da sua cadeia, tentando garantir a sua transformação em produtos não tóxicos ou biologicamente menos ativos.

Desta forma, as tecnologias como os processos oxidativos avançados (POAs) são um método alternativo adequado para a sua remoção da água residual. Os POAs são caracterizados pela produção de espécies altamente reactivas, destacando-se os radicais hidroxila. A oxidação avançada de Ciprofloxacina tem sido estudada nos últimos anos [72, 73, 74, 75, 76], porém dados da literatura sobre a oxidação avançada destas quinolonas ainda é escassa, além de poucos apresentarem comparações entre os métodos e falta, além disso, um completo estudo sobre degradação, formação de intermediários, todos juntos em um estudo mais abrangente.

#### 3.1.1.1. A Levofloxacina

Uma quinolona que é bastante utilizada atualmente é a Levofloxacina (Figura 3.2), que é o isómero *L* da ofloxacina. A Levofloxacina possui um amplo espectro de atividade contra várias bactérias, incluindo micro-organismos Gram-positivos e Gram-negativos [77]. Também é ativa contra micro-organismos responsáveis por infecções respiratórias atípicas causadas por *Chlamydia pneumoniae* e *Mycoplasma pneumoniae* [78]. Devido à sua atividade antibacteriana eficaz e a baixa incidência de efeitos adversos na administração oral, a Levofloxacina tem sido amplamente utilizada para o tratamento de doenças infecciosas [79].



**Figura 3.2.** Estrutura química da quinolona Levofloxacin.

A Levofloxacin, assim como as demais quinolonas, é bem absorvida pelo trato gastrointestinal superior. A sua biodisponibilidade é superior a 50% e o pico sérico (concentração máxima de  $4 \text{ mg L}^{-1}$ , após 500 mg por via oral) é atingido de 1 a 3 horas após a administração. Possui meia-vida de 7 a 8 horas, podendo ser administrada tanto por via endovenosa, como oral, uma única vez ao dia. A ligação protéica é de 20 a 30%, sendo a eliminação predominantemente por via renal, 80 a 90% [65].

Há alguns relatos sobre a presença de Levofloxacin em ambientes aquáticos [45, 61, 62], porém é pouco quando comparado a outras fluoroquinolonas como ofloxacin e ciprofloxacina que são comumente detectadas em águas residuais hospitalares e em estações de tratamento de esgotos a níveis de até  $\mu\text{g/L}$  [37, 42, 60, 61, 62, 63, 80].

Relatórios e pesquisas sobre a oxidação avançada desses compostos, relativamente mais antigos, como Ofloxacin e Ciprofloxacina, são mais fáceis de encontrar na literatura [15, 81, 82], porém a oxidação avançada da Levofloxacin ainda é pouco investigada [83].

## 3.2. Processos Oxidativos Avançados

### 3.2.1. Considerações iniciais

Uma alternativa para este problema, que já é bastante estudada e consolidada com excelentes resultados são os processos oxidativos avançados (POAs) [64, 73, 75, 76, 82, 83]. Além de bons resultados, outra vantagem desses processos é a de, geralmente, operarem a temperatura e pressão ambiente [84].

Os POAs hoje muito utilizados, sobretudo em pesquisas envolvendo degradação de substâncias orgânicas recalcitrantes, somente começaram a ser utilizados para tratamento de águas e efluentes a partir da década de setenta, e desde então passaram a ser mais difundidos no meio científico. Até a década de noventa, vários trabalhos focavam na avaliação e na aplicação dos processos oxidativos em efluentes reais ou também na degradação de contaminantes orgânicos específicos. A partir de 1998, ano que foi publicado o *Handbok of Advanced Oxidation Processes* pela USEPA, que as atenções foram realmente voltadas aos POAs, tornando-os processos promissores na degradação de poluentes recalcitrantes [85].

Os Processos Oxidativos Avançados se baseiam na geração de um agente oxidante poderoso, que geralmente é o radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), a partir de um agente oxidativo primário [86]. O radical hidroxila possui um elevado potencial de redução, superior aos oxidantes que geralmente são utilizados, como o cloro e dióxido de cloro (Tabela 3.3), apenas o flúor possui um potencial maior. Outro fato que garante a sua efetividade está relacionada à sua não seletividade e às elevadas constantes de reação (na ordem de  $10^6$  -  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) para reações entre radical hidroxila e praticamente qualquer poluente orgânico [87].

**Tabela 3.3.** Potencial de redução de vários oxidantes em água [88].

Oxidante	Potencial de redução (eV)
Flúor (F)	3,0
Radical hidroxila (HO <sup>•</sup> )	2,80
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Permanganato de potássio (KMnO <sub>4</sub> )	1,69
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,56
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	1,23

O radical hidroxila reage com a maioria dos compostos existentes devido ao seu alto potencial de redução. Essa reação vai se dar via adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. Essas reações levam a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar na completa mineralização dos compostos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e compostos inorgânicos [89].

Existem diversas formas de produzir os radicais HO<sup>•</sup>, podendo ser produzidos por meio de reações específicas empregando a radiação ultravioleta e diferentes agentes oxidantes, como o ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Podem também ser produzidos por meio de semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de zinco (ZnO), dentre outros. Na presença de catalisadores sólidos, nestes casos os POAs são comumente classificados como processos oxidativos

heterogêneos, essa é apenas uma das classificações encontradas na literatura envolvendo os POAs [84].

Mesmo existindo diversas classificações, em geral, as que mais serão vistas na literatura dirão respeito as fases físicas presentes na reação (homogêneo ou heterogêneo) e aquelas reações que empregam ou não a radiação ultravioleta. A Tabela 3.4 resume e classifica os processos oxidativos mais relevantes.

**Tabela 3.4.** Classificação dos POAs em relação às fases físicas na reação e utilização de UV [90].

<b>Processos</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
<b>Fotoquímico</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
	Foto-Fenton	Fotocatálise
	O <sub>3</sub> /UV	Heterogenea
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> /UV	
<b>Não fotoquímico</b>	O <sub>3</sub> / <sup>-</sup> OH	
	Fenton	O <sub>3</sub> /Catalisador
	O <sub>3</sub> /Catalisador	Eletro-Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	

Algumas características favorecem o uso dos POAs, além dos já foram citados anteriormente, o que torna estes processos uma boa opção para a solução do problema citado. Entre estes pontos positivos se podem citar: à eficiência do processo, a não geração de resíduos (ou quase não geração, dependendo do POA adotado) e que a dinâmica destes processos é baseada na destruição do composto alvo e não, por exemplo, na transferência de fase como ocorre com o carvão ativo [91].

Dentre essa gama de processos oxidativos avançados, serão aprofundados, a seguir, os POAs utilizados nesta pesquisa (Foto-Fenton e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC). Também serão destacados alguns trabalhos que foram desenvolvidos e envolvem a degradação de algumas fluoroquinolonas a partir destes processos de oxidação.

### 3.2.1. Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton solar

O processo Fenton foi descoberto por Henry J.H. Fenton em 1894. Ele observou pela primeira vez as propriedades oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>). Com a utilização deste reagente, o pesquisador observou a facilidade com que várias moléculas orgânicas eram oxidadas sem necessitar de altas pressões e temperaturas [92].

A reação de Fenton é baseada na decomposição do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>), que vai atuar como um catalisador homogêneo, para a formação dos radicais hidroxila conforme a equação 3.1 [93, 94].



Quando ocorre a ausência de substrato orgânico, o radical hidroxila tende a oxidar uma segunda molécula de íon ferroso, segundo a equação 3.2 [95].



Os radicais hidroxila formados atacam os compostos orgânicos podendo proporcionar uma oxidação completa, formando CO<sub>2</sub>, água e íons inorgânicos, ou uma oxidação parcial, formando intermediários de degradação. Por um lado, a ocorrência de uma

oxidação parcial pode aumentar a biodegradabilidade dos poluentes tratados, propiciando um aumento na eficiência de um tratamento biológico. Por isso, muitas pesquisas fazem a integração entre processos oxidativos e biológicos [84, 96].

A degradação da matéria orgânica com a utilização do processo Fenton ocorre através de uma série de reações em cadeia, e assim como boa parte dos POAs, a intenção será maximizar a reação principal (equação 3.1). Em geral, a etapa limitante é relacionada com a diminuição de  $\text{Fe}^{2+}$  disponível em solução, uma vez que a cinética da reação principal é bastante maior que a da reação que envolve a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ .

Essa regeneração dos íons férricos é realizada pela decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , de acordo com as equações 3.3 e também pela 3.4.



O início da reação de Fenton se caracteriza pela rápida ocorrência da reação de interesse (equação 3.1), onde ocorre a maior parte da degradação dos poluentes e, naturalmente, com o aumento de  $\text{Fe}^{3+}$  na reação, em detrimento ao  $\text{Fe}^{2+}$ , as reações secundárias começam a prevalecer, decaindo, conseqüentemente, a eficiência do processo [97].

Desta forma, para se conseguir maximizar a eficiência na utilização do processo Fenton, alguns ajustes devem ser feitos. Pode-se citar alguns parâmetros que devem ser investigados, como: o controle do pH, a temperatura, tempo de reação, tipo de fonte de ferro e a relação entre a fonte de ferro e o oxidante (que podem formar complexos e interromper a reação). Esses são alguns dos fatores principais que influenciam na eficiência do processo Fenton [98].

Vários estudos indicam que o pH do meio reacional é um fator preponderante para um bom rendimento da reação. Estudos indicam que o pH ideal para esse tratamento esteja entre 3 e 5, geralmente próximo do 3, independentemente do efluente a ser tratado [90, 98]. Isso ocorre por uma série de fatores, porém os principais são: a) o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  é cerca de 10 vezes mais reativo do que  $\text{Fe}^{3+}$  e sua fração molar atinge o máximo em um pH próximo de 4,0. Assim, a taxa de geração de  $\text{HO}^\bullet$  aumenta e atinge um alto patamar no pH 4, que é cerca de 7 vezes maior do que no pH 3; b) porém, tem-se o início da precipitação de hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (s)) em valores de pH superiores a 3 [97].

A temperatura do meio é também um fator que deve ser controlado, já que com o aumento da temperatura se obtém um aumento da taxa de oxidação. Todavia tal parâmetro não deve ultrapassar de 40 a 50 °C, pois acima destes valores a estabilidade do peróxido de hidrogênio diminui bastante, gerando oxigênio e água [84].

A dosagem ideal de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e peróxido de hidrogênio também é um fator importante para a eficiência da reação, essa dosagem varia de acordo com as características do efluente.

Yang e Chen (2013) [99] descrevem o desempenho da degradação da ciprofloxacina via Fenton. O efeito das condições da reação, incluindo o pH inicial, as dosagens dos íons ferroso e peróxido de hidrogênio e a remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) foram investigadas. A eficiência de remoção Ciprofloxacina, de mais de 90%, foi conseguida em condições de reação ótimas com dosagens de 0,75 mmol/L de íons ferrosos e 2,0 mmol/L de peróxido de hidrogênio após 10 min de reação com pH 2. No entanto, a mudança de DQO em solução aquosa não foi notada, o que indica a não completa degradação e, por consequência a formação de produtos intermediários.

Anteriormente, foi citada a problemática envolvendo as reações paralelas a reação principal de Fenton e que a falta de  $\text{Fe}^{2+}$  na solução era limitante para o processo. Para

extender um pouco mais a reação, aumentando a cinética da reação responsável pela regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$ , utiliza-se a luz ultravioleta ou visível (o chamado Foto-Fenton). É bem conhecido que quando o reagente de Fenton é combinado com a luz UV-visível (sistema fotoconformista convencional), existe um forte efeito sinérgico devido à regeneração contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  através da reação de fotorredução das espécies de  $\text{Fe}^{3+}$ , tais como  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , formado na reação principal, produzindo assim, mais radicais hidroxila quando comparado com o processo Fenton convencional (Equação 3.5) [97, 100].



Neste caso, mais uma vez o pH é um fator preponderante para a eficiência do processo, uma vez que a espécie férrica predominante em solução a um pH próximo de 3 é  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , que é o complexo íon-água férrico mais fotoativo [97].

SUN *et al.* (2009) [101], investigaram a viabilidade da utilização de um processo de oxidação foto-Fenton para a degradação de cloridrato de ciprofloxacina. Diferentes parâmetros, tais como pH da solução, dosagem de peróxido de hidrogênio e íon ferroso, temperatura da reação, a presença de íons cloreto, que poderiam afetar a degradação de cloridrato de ciprofloxacina em águas residuais, foram estudadas com base nas alterações da concentração de cloridrato de ciprofloxacina e a absorbância UV do efluente. Os resultados indicaram que o cloridrato de ciprofloxacina pode ser degradado de forma eficaz pelo processo de foto-oxidação de Fenton, em uma ampla gama de pH 3,0 a 5,0, com doses ótimas de peróxido de hidrogênio e íons ferroso de 5,0 e 0,05  $\text{mmol L}^{-1}$ , respectivamente. O aumento da temperatura da reação teve um efeito positivo, mas a presença de íons cloreto teve um efeito inibidor sobre a degradação do

cloridrato de ciprofloxacina. Nas condições ótimas, a completa degradação foi detectada no tempo de reação de 45 min. Viu-se também que a cinética de degradação do cloridrato de ciprofloxacina por um processo de foto-oxidação de Fenton segue o modelo de cinética de reação de pseudo-primeira ordem.

Se por um lado a utilização de luz UV aumenta a eficiência do processo Foto-Fenton, por outro, a sua utilização requer uma demanda de energia elétrica considerável [102]. No entanto, o processo Foto-Fenton voltou a ganhar atenção devido à possibilidade de uso de luz natural em substituição da luz ultravioleta artificial, diminuindo então os custos operacionais. A adição de ácido oxálico (ou de outros ligantes) ao sistema Foto-Fenton promove a formação de complexos de ferrioxalato, o que aumenta a eficiência de oxidação do processo solar de Foto-Fenton [103, 104]. Utilizar complexos de ferrioxalato garante vários benefícios para a reação de Foto-Fenton. Como foi dito anteriormente, pode levar a uma economia de energia, pois ele é um complexo fotossensível capaz de expandir o uso da faixa de espectro de radiação solar para até 580 nm. Além desse fato destacado, o uso de complexos proporciona um caminho mais rápido para a regeneração de  $\text{Fe}^{3+}$  [103].

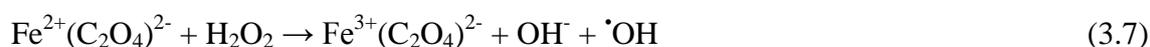
Existe também a questão da foto-descarboxilação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  formados com o ligante (oxalato, citrato, malato, etc) sob radiação visível, gerando no fim  $\text{Fe}^{2+}$  quando irradiados, como mostra a Equação 3.6.



Outro problema enfrentado quando se trabalha com Fenton/Foto-Fenton é o pH. Ele pode se tornar um agente complicador, uma vez que para se obter bons resultados necessita-se utilizá-lo em pH ácidos. Outra vantagem dos complexos de ferrioxalato é

essa, pois esses complexos são mais solúveis do que os complexos íon férrico-água, permitindo trabalhar em valores de pH quase neutros [103-106].

Existe uma série de reações envolvidas no processo Foto-Fenton solar mediado por complexos de ferrioxalato. A presença do complexo ferrioxalato acelera a produção de radicais hidroxila de acordo com a Equação 3.7. Adicionalmente, o oxalato pode combinar com oxigênio dissolvido para formar radicais superóxidos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), radicais estes que podem produzir  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acordo com as Equações 3.6 e 3.9 [103, 104, 107].



No fim, a fotólise do ferrioxalato gera mais  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com o qual  $\text{Fe}^{2+}$  produz mais radicais hidroxila, melhorando o processo de degradação.

Este processo já foi aplicado com sucesso ao tratamento de diferentes águas residuais e poluentes específicos, nos quais foram utilizados íons de carboxilatos como o oxalato, citrato e EDDS para formar complexos com  $\text{Fe}^{3+}$  [106, 108, 109].

Em relação à pesquisas envolvendo quinolonas, Perinia et al. (2013) [110], por exemplo, compararam a cinética de degradação da Ciprofloxacina com baixa ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e alta ( $25 \text{ mgL}^{-1}$ ) concentrações, com o objetivo de diminuir a concentração de aditivos e avaliar a limitação de pH, utilizando baixas concentrações de ferro e de ligantes orgânicos. Um modelo cinético parametrizado foi ajustado satisfatoriamente aos dados experimentais, a fim de estudar o desempenho do processo de foto-Fenton com complexos de ferro específicos (citrato de ferro, oxalato de ferro, nitrato de ferro) sob diferentes pH (2,5; 4,5 e 6,5). A modelagem dos processos permitiu selecionar as

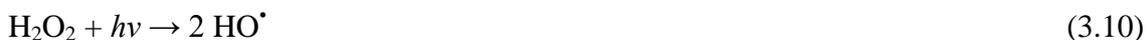
condições do processo (complexo de ferro, as concentrações dos aditivos e pH do meio) que maximizam os dois parâmetros de desempenho relacionados com a conversão de equilíbrio global e taxa cinética do processo. Para a concentração mais alta de ciprofloxacina, a degradação foi muito influenciada pelo complexo de ferro utilizado, o que resultou na menor eficiência com o nitrato de ferro. Em pH 4,5, a maior remoção de COT (0,87) foi conseguida na presença de citrato de ferro, enquanto conversões de ciprofloxacina semelhantes foram obtidos com oxalato e citrato (0,98 após 10 min de reação). Em relação a menor concentração utilizada do antibiótico, uma maior conversão foi observada na presença de citrato e oxalato, em pH de até 4,5. Este comportamento indica a importância da complexação também em dosagens baixas. Nas concentrações de 320  $\mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 6  $\mu\text{M}$  de ferro obtiveram uma conversão de ciprofloxacina de 0,96 após 10 min de reação com o pH 4,5.

### 3.2.2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$

O  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$  é outro processo oxidativo avançado muito utilizado. Mais limpo que o processo Foto-Fenton (que necessita de uma adição de ferro para ocorrer), porém possui um custo mais elevado quando comparado com o foto-Fenton solar. O peróxido de hidrogênio, por si só, em solução pode se decompor em espécies radiculares, ou de acordo com o seu potencial de redução ( $E^o = +1,77$ ), também pode reagir diretamente com as substâncias químicas presentes num efluente, oxidando-as. Contudo, não é comparável quando se une o mecanismo de degradação por fotólise com radiação UVC ao mecanismo químico oxidativo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este processo leva o  $\text{H}_2\text{O}_2$  a ter uma cisão homolítica produzindo radicais  $\text{HO}\cdot$ , conseqüentemente propicia uma maior degradação do que a obtida com a aplicação dos processos de forma separada [69, 84].

Toda substância química possui um espectro característico de absorção onde ocorre essa fissão, em particular o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requer uma emissão do comprimento de onda de radiação UV de 220 nm. O que justifica a maior eficácia na utilização de lâmpadas UVC, uma vez que a faixa de emissão desta é menor que 280 nm.

As Equações 3.10 a 3.11 mostram como ocorre a formação do radical HO• para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC: a Equação 3.10 mostra a cisão homolítica do peróxido de hidrogênio, formando dois radicais hidroxila. Porém, de forma paralela, ocorrem também outras reações como às reproduzidas pelas Equações 3.11 e 3.12, onde a formação de outro radical (hidroperoxila), a partir de uma molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e um radical HO•, reações estas indesejadas, pois prejudica a eficiência do processo [61]. Assim, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio é um dos fatores primordiais para o bom andamento da reação e deve ser adequada para cada efluente.



Além da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, este processo é influenciado por vários outros fatores (de forma direta ou indireta), como o pH, comprimento de onda e a intensidade da radiação fornecida, bem como a concentração inicial do poluente [111]. Alguns desses fatores são abordados a seguir:

a. pH

A estabilidade do peróxido de hidrogênio varia em função do pH e da temperatura, sendo que, maiores temperaturas favorecem a sua decomposição. Em pH básico

também ocorre a sua decomposição, portanto deve-se ter atenção ao pH do meio reacional [84].

Em seu artigo, Andreozzi et al. (1999) [84], relataram que a fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio aquoso é sim dependente do pH e cresce à medida que condições mais alcalinas são utilizadas, por causa do coeficiente de absorvidade molar do ânion HO<sup>2-</sup>. Porém, em pH ácido o efeito dos “sequestradores” de radicais, principalmente carbonatos (Equação 3.13) e bicarbonatos (Equação 3.14), são anulados ao serem decompostos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (*stripping* de CO<sub>2</sub>) e, por isso, baixos valores de pH são normalmente preferidos para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.



#### b. Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A concentração de peróxido de hidrogênio é um dos fatores primordiais para se alcançar uma boa eficiência no processo. Uma alta concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> torna o mesmo um sequestrador de radical hidroxila, segundo a Equação 3.11. Porém, segundo Tuhkanen (2004) [112], devido ao coeficiente de extinção molar do peróxido de hidrogênio ser baixo (19,6 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) a 254 nm, a sua concentração inicial no meio também não pode ser baixa. Tem que ser uma medida significativa, a fim de se obter uma maior exposição para formação de radicais HO•. Não é por acaso que a maioria dos experimentos envolvendo degradação e processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC, tem-se uma etapa onde a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é testada e sua eficiência avaliada para testes posteriores.

### c. Forma de adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A forma de adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação é outro fator que pode influenciar, de certa forma ele está relacionado com o tópico anterior que trata de concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução. Bandaraet al. (1997) [113], observaram um aumento na taxa de mineralização com a adição de peróxido aos poucos na reação, ao invés de adicioná-lo totalmente no início da reação.

Este comportamento pode ter sido ocasionado pelo fato do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mesmo em condições ótimas de operação, poder atuar como capturador de HO• (Equação 3.11), assim teria uma concentração menor de peróxido de hidrogênio, que não absorveria os fótons, disponíveis para reagir.

### d. Comprimento de onda e intensidade da radiação

Obviamente, todo processo que depende de radiação teria como fator de dependência a sua intensidade e o tipo de radiação fornecida ao sistema. Estes mesmos autores [113] destacam esta dependência no processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV com a emissão da radiação UV, onde o uso de lâmpadas UV emitindo menores comprimentos de onda aumenta a absorvidade do peróxido de hidrogênio e aumentam assim a produção do radical HO•. Em geral, lâmpadas UVC são as mais utilizadas no processo, uma vez que a sua faixa de comprimento de onda emitido está entre 200 - 280 nm, tendo seu pico de emissão em 254 nm e o comprimento de onda necessário para a maior eficiência na clivagem da molécula de peróxido de hidrogênio é em torno de 220 nm [61, 114].

As lâmpadas UVB (280 <  $\lambda$  < 315 nm) e UVA (315 <  $\lambda$  < 400 nm) são muito menos eficientes justamente pela faixa de comprimento de onda emitido [62].

Outra questão envolvendo a radiação está relacionada à intensidade da reação, sendo que o ideal nos processos  $H_2O_2/UVC$  é se basear na quantidade de fótons emitidos. A concentração de peróxido e outros fatores que vão influenciar na quantidade máxima de fótons que serão absorvidos. Se não houver esse estudo, uma parte do que for emitido será perdido sem ser absorvido na reação, trazendo um custo adicional desnecessário.

### 3.3. *Diagramas de especiação química*

A simulação dos complexos formados durante as reações dos POAs, sobretudo para o processo Foto-Fenton / Fenton que utiliza ferro na sua aplicação, é importante para desvendar e justificar alguns desfechos encontrados. A aplicação de modelos de equilíbrio químico aos sistemas naturais sempre trazem algumas dificuldades. Certamente, limitações em dados termodinâmicos e interferências de taxas de reações dependentes são restrições importantes. No entanto, a abordagem de equilíbrio fornece uma técnica para a compreensão das possíveis interações químicas e a simplificação de mecanismos complexos [124].

Constituintes químicos que são dissolvidos em água podem formar complexos químicos, precipitar como fases sólidas, desgaseificar ou adsorver sobre superfícies particuladas. Todas estas vias de reação são afetadas por (e irão afetar os) parâmetros de qualidade de água tais como pH, alcalinidade ou força iônica. A abordagem de equilíbrio químico oferece uma alternativa para entender essas interações químicas de uma maneira direta e unificada [124].

Esta abordagem pode ser de interesse para vários domínios de investigação, como: engenheiros ambientais examinando a qualidade da água potável, geólogos e engenheiros que buscam interações de solutos com minerais, toxicologistas interessados nas interações de espécies químicas com organismos, avaliadores de risco que tentam

melhorar a precisão dos modelos, ecologistas que olham para a dinâmica do produto químico na cadeia alimentar, engenheiros e cientistas que estudam o destino e o transporte de produtos químicos nas águas superficiais e subterrâneas, entre outras utilidades, servindo também aos propósitos da tese, para a avaliação da formação de complexos com diferentes compostos de acordo com o pH de trabalho. Podendo auxiliar no aumento da eficiência do processo [124].

O MINEQL+ tem sido usado de inúmeras maneiras e permite investigar a especiação de qualquer tipo de sistema químico aquoso. Nas aplicações mais utilizadas, pode-se citar [124]:

- Modelagem das interações da água do solo com fases minerais;
- Simulação do comportamento de adsorção superficial;
- Modelagem da remoção de arsênico da água potável;
- Calcular a corrosão do cobre e do chumbo na água potável;
- Modelagem da mobilidade do alumínio em solos expostos à chuva ácida;
- Avaliar a garantia de qualidade do laboratório, dados de controle de qualidade;
- Determinação da forma predominante de um constituinte químico para avaliação dos mecanismos toxicológicos;
- Simulação de titulações ácido-base;
- Avaliação do impacto ambiental das adições químicas;
- Simulação da mistura de duas águas.

O software possui uma sólida base teórica sobreposta a ferramentas avançadas de gerenciamento de dados.

## 4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as etapas dos ensaios experimentais, os reagentes utilizados, aparatos experimentais e as técnicas analíticas usadas para a avaliação dos experimentos.

### 4.1 Reagentes

Para verificar a procedência e garantir a reprodutibilidade, nesse item serão indicados os reagentes utilizados nos experimentos. O antibiótico levofloxacina (MM:  $361,4 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{FO}_4 \geq 98.0\%$ ) foi adquirido da Sigma-Aldrich. Os reagentes utilizados no HPLC (trietilamina e acetonitrila) foram obtidos da Sigma-Aldrich e o ácido oxálico dihidratado da VWR Prolabo (pureza  $\geq 98\%$ ). NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , e D-manitol foram usadas em grau analítico. Os experimentos com  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  foram realizados com cloreto de ferro hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) da Merck e para as reações com foto-Fenton convencional, utilizou-se como fonte de Fe (II) o sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) da Merck. Ácido sulfúrico da Pronalab (96%,  $1,84 \text{ g cm}^{-3}$ ) e hidróxido de sódio da Merck foram utilizados para o ajuste e controle do pH. Peróxido de hidrogênio (50%) de grau reagente foi adquirido da Quimitécnica. Água ultrapura e água desmineralizada foram obtidas utilizando um sistema Millipore<sup>®</sup> (modelo Direct-Q) e um sistema de osmose reversa (Panice<sup>®</sup>), respectivamente. As soluções de levofloxacina foram preparadas por diluição de uma quantidade adequada do sal da LEV em água desmineralizada.

### 4.2 Efluente doméstico proveniente do decantador secundário

O efluente biotratado utilizado para os experimentos usando POAs foi coletado numa

estação de tratamento de águas residuais (ETAR) situada em Portugal. As amostras coletadas para os experimentos foram tomadas após decantação secundária da ETAR. As principais características físico-químicas do efluente sanitário proveniente do decantador secundário são apresentadas na Tabela 4.1. Dependendo do experimento, adicionou-se 20 ou 2 mg L<sup>-1</sup> de LEV no efluente que foi submetido ao tratamento.

**Tabela 4.1.** Características físico-químicas do efluente proveniente do decantador secundário da ETE.

<b>Parâmetros (unidades)</b>	<b>Valor</b>
Absorbância (254 nm)	0,28
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	0,41
pH	6,8
Cor (filtrada) (Pt-Co)	22,0
Cor (não filtrada) (Pt-Co)	60,0
Ferro dissolvido - Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,24
Ferro dissolvido total - TDI (mg L <sup>-1</sup> )	0,41
Turbidez (NTU)	5,1
Carbono dissolvido total- CDT (mg L <sup>-1</sup> )	80,9
Carbono inorgânico dissolvido - CID (mg L <sup>-1</sup> )	60,9
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg L <sup>-1</sup> )	20,0
Nitrogênio total dissolvido (mg L <sup>-1</sup> )	10,6
Demanda química de oxigênio - DQO (mg L <sup>-1</sup> )	38,3
Amônia - NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	3,8
Nitrato - NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	2,3
Nitrito - NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	6,1
Sulfato - SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	71,1
Cloreto - Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	84,8
Fosfato - PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	18,2
Cálcio - Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	65,5
Magnésio - Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	11,3
Potássio - K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	24,6
Sódio - Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	814
Ácidos carboxílicos (mg L <sup>-1</sup> )	<LD(0,01)*

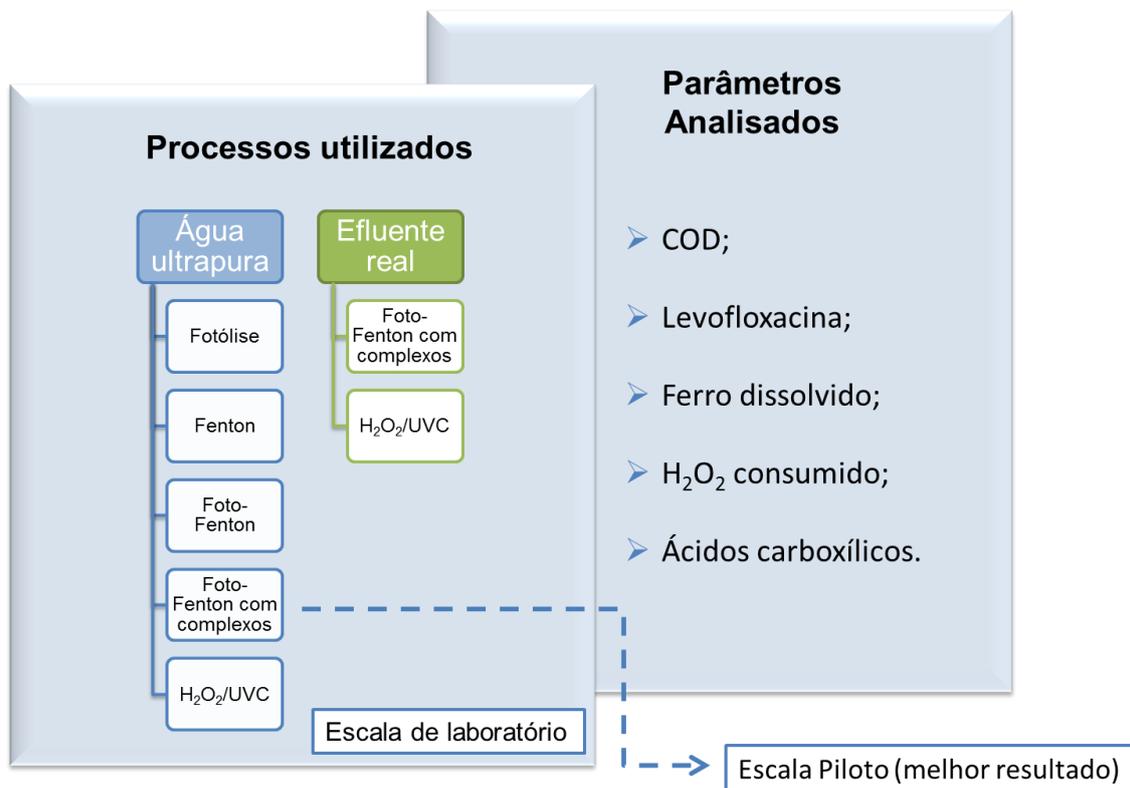
\*LD = Limite de detecção

### 4.3 Aparato experimental

Os experimentos com os Processos Oxidativos Avançados foram realizados em dois

diferentes reatores de escala laboratorial, um deles foi utilizado para as reações que envolvia  $H_2O_2/UVC$ . Além disso, um experimento na planta piloto com CPC solar também foi realizada, utilizando as melhores condições do processo Foto-Fenton solar mediados com complexos de ferro-oxalato (SPFF). A descrição detalhada e a representação esquemática dos três foto-reatores podem ser vistos nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4.

Um esquema representativo dos processos utilizados nos experimentos e as análises comparativas estão dispostos na figura abaixo (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Esquema representativo dos experimentos realizados.

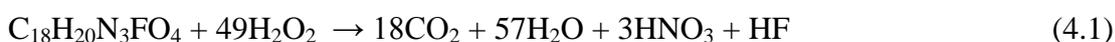
### 4.3.1 Foto reator em escala de laboratório

#### 4.3.1.1 Reator para os processos: Fenton, Foto-Fenton e UVA

Um reator de vidro com sistema de recirculação foi cheio com 1,6 L de solução de levofloxacin (20, 10, 5,0 ou 2,0 mg L<sup>-1</sup>). Essa solução era bombeada para a unidade de CPC e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 min no escuro (volume iluminado ( $V_i$ ) = 270 mL;  $V_i/V_{TOTAL}$  = 0,17;  $t_i$  = 0,49 min;  $t_{escuro}$  = 2,42 min; área de CPC ( $A_{CPC}$ ) = 0,026 m<sup>2</sup>). Um banho termostático foi utilizado para manter a solução na temperatura desejada (15, 25, 35 ou 45 °C). Em seguida, o pH foi ajustado com hidróxido de sódio/ácido sulfúrico, seguido de uma homogeneização no escuro e cloreto férrico (III) ou sulfato de ferro (II) (1,0 ou 2,0 mg L<sup>-1</sup>) foi adicionado ao sistemas SPFF e Foto-Fenton convencional (CSPF), respectivamente, com subsequente homogeneização no escuro. Nos experimentos com SPFF, agentes complexantes como o ácido oxálico (razão molar de ferro/oxalato de 1:3, 1:6 ou 1:9), ácido cítrico ou ácido málico foram adicionados (razão molar de ferro/ligante orgânico de 1:1) antes do ajuste do pH. Amostras foram tomadas após cada adição dos componentes e homogeneização. O Suntest foi ligado e a irradiação foi definida em 350, 500 ou 700 m W<sup>-2</sup>, o que é equivalente a 27,8, 41,6 e 59,9 W<sub>UV</sub> m<sup>-2</sup> medidos na faixa de comprimentos de onda de 280-400 nm. Em seguida, foi adicionado peróxido de hidrogênio numa concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> e amostras foram tomadas em tempos pré-definidos (antes da irradiação, 0,5, 2,5, 5, 7,5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min) para avaliar o processo de degradação por meio de diversos parâmetros (COD, consumo de peróxido de hidrogênio, concentração de LEV e concentração de ferro dissolvido). Além disso, avaliaram-se diferentes situações que poderiam comprometer a eficiência do processo SPFF como: uso de *scavengers* (D-

manitol, NaN<sub>3</sub> e ácido húmico) e interferência de íons inorgânicos (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

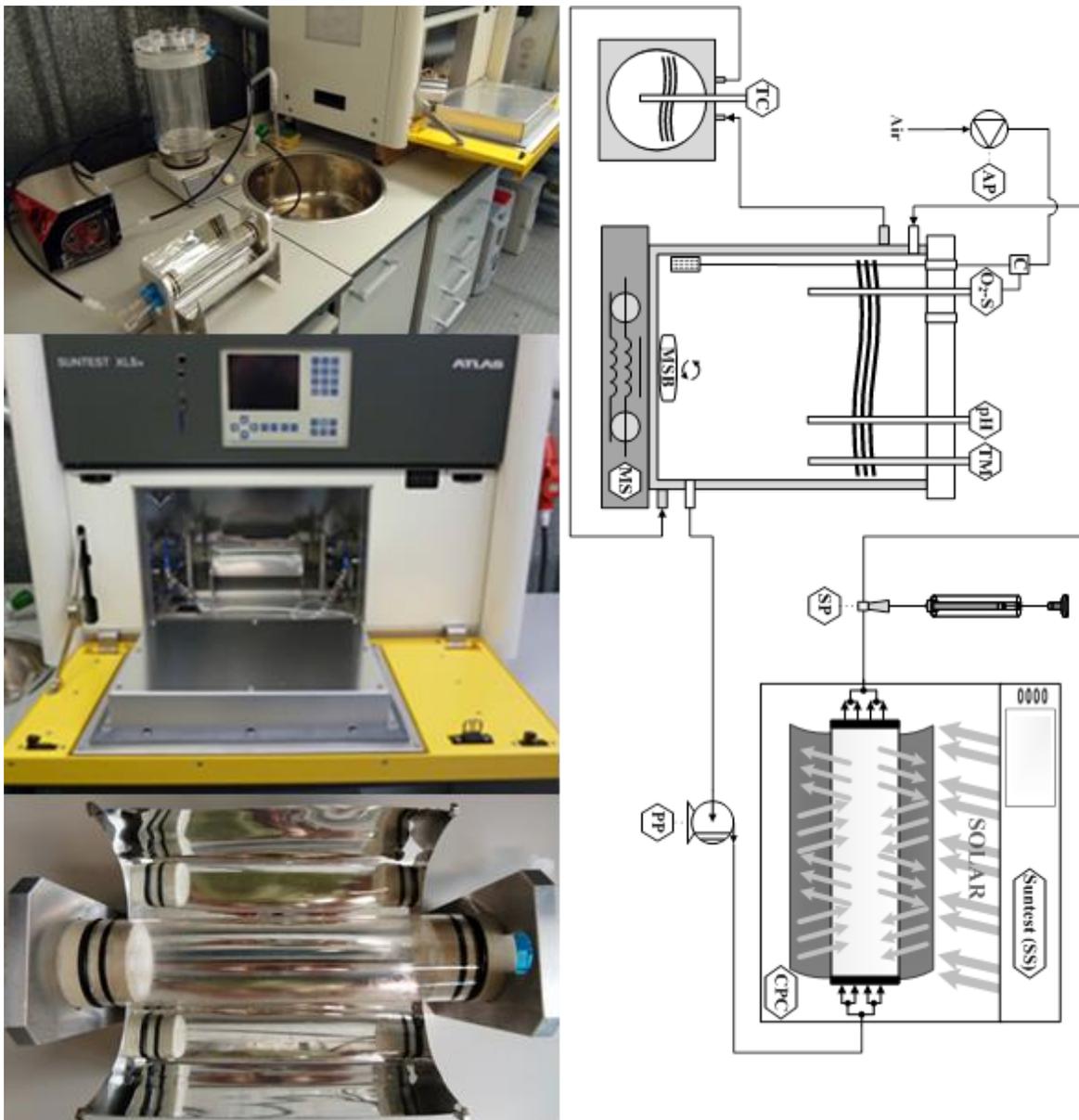
A quantidade estequiométrica teórica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária para mineralizar completamente a solução de LEV é mostrada na Equação 4.1 ([LEV<sub>0</sub>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 1:49 (molar), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 92,2 mg L<sup>-1</sup>). No entanto, devido ao baixo consumo de peróxido de hidrogénio em experimentos realizados com 1:49 de LEV:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (dados não mostrados), decidiu-se por uma concentração mais baixa [105, 106].



Para evitar a continuação da reação de Fenton durante o tempo entre a coleta e a análise da LEV, adicionou-se 1 µL de metanol, em grau analítico, imediatamente ao meio reacional após a amostragem, como sequestrador de radicais hidroxila.

Os experimentos foram realizados em um foto-reator de escala de bancada (Fig. 4.2), compreendendo: i) um simulador de radiação solar (ATLAS, modelo SUNTEST XLS) com 1.100 cm<sup>2</sup> de área de exposição equipado com uma lâmpada de xenônio de 1700 W refrigerada e com um filtro que permite simular o espectro solar; ii) um coletor parabólico composto (CPC) com 0,026 m<sup>2</sup> de área iluminada com refletores de alumínio anodizado e tubo de Duran (*cut-off* a 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento 161 mm e espessura de 1,8 mm); iii) um recipiente de vidro (capacidade de 1,5 L) coberto com papel de alumínio, com um arrefecimento encamisado ligado a um banho termostático refrigerado (Lab Companion, modelo RW-0525G) para garantir uma temperatura constante durante o experimento; iv) um agitador magnético (VelpScientifica) para assegurar uma homogeneização completa da solução no interior do recipiente de vidro; v) uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo Ecoline VC-380 II,

com um caudal de  $0,55 \text{ L min}^{-1}$ ) para a recirculação de água entre o CPC e o recipiente de vidro), medidor de pH e temperatura (VWR sinfonia - SB90M5).



(a)

(b)

**Figura 4.2.** (a) Detalhes do reator utilizado na pesquisa e (b) fluxograma do foto-reator de bancada. TC - controlador de temperatura; PP - bomba peristáltica; AP - bomba de ar; C - controlador; O<sub>2</sub>-S - sensor de oxigênio dissolvido; pH - medidor de pH; TM - medidor de temperatura; MSB - uma barra magnética; MS - agitador magnético; CPC - Coletor Parabólico Composto; SS –sistema Suntest; SP - ponto de amostragem. Reproduzido (adaptado) com a permissão de Soares, Silva, Manenti, Souza, Boaventura e Vilar [115]. Copyright © 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, License Number: 3219390117722.

A irradiância UVA foi medida por um radiômetro de banda larga UVA (Kipp & ZONEN B.V., modelo CUV5), que foi colocado no interior do simulador solar, no mesmo nível que o centro do fotoreator. O radiômetro foi ligado a uma unidade de display (Kipp&Zonen B.V., modelo Meteon) para gravar a irradiância incidente ( $W_{UV}$   $m^{-2}$ ), medido na faixa de comprimento de onda entre 280 e 400 nm.

#### *4.3.1.2 Reator para as reações envolvendo $H_2O_2$ /UVC*

O foto-reator utilizado nesta parte dos experimentos pode ser visto na Figura 4.3. Ele é constituído por: (i) um foto-reator contendo um tubo de borosilicato (Schott-Duran tipo 3.3, corte a 280 nm, diâmetro interno de 70 mm, comprimento de 200 mm e espessura 1,8 mm) com um tubo interno de quartzo concêntrico, contendo uma lâmpada UVC, com o primeiro tubo posicionado no foco de dois refletores de aço inoxidável (CPC duplo - cada um constituído por duas parábolas truncadas e com uma dimensão total de 19,5 cm x 21,0 cm); (ii) um recipiente de vidro (capacidade de 1,5 L) com uma camisa de arrefecimento acoplada a um banho termostático refrigerado; (iii) uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo BVP-Z, com uma vazão de  $1,6 L min^{-1}$ ) para recircular o efluente entre o complexo do CPC e o recipiente de vidro; e (iv) um medidor de pH e temperatura (VWR symphony- SB90M5). Todos os sistemas foram conectados por tubos de Teflon.

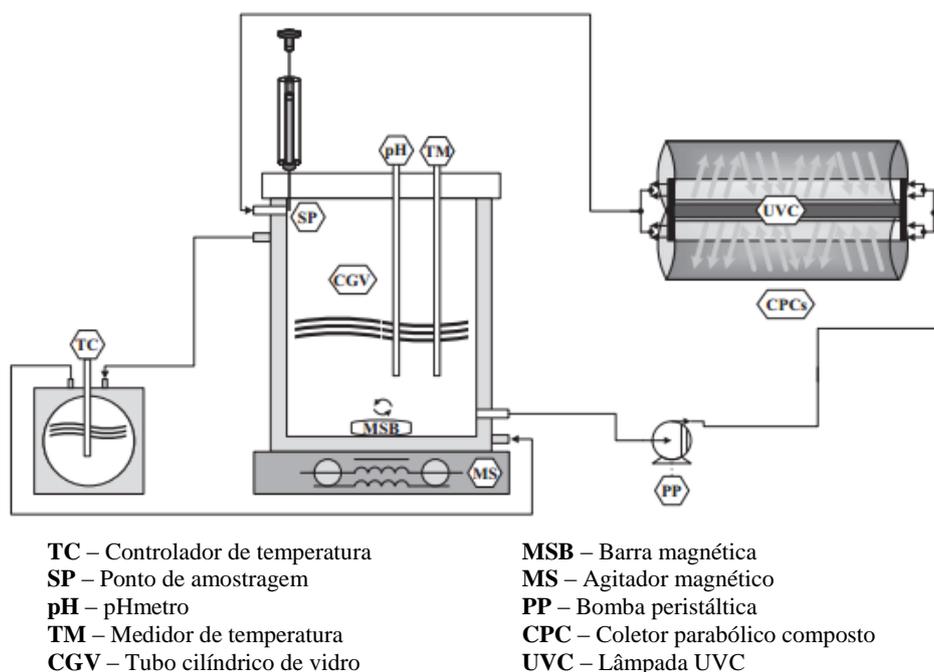
A fonte de radiação (localizada no interior do reator tubular) foi proporcionada por uma lâmpada UVC. Os fluxos de luz incidente foram determinados pelo método de actinometria do peróxido de hidrogênio [116], e o valor encontrado foi de  $0,81 J_{UV} s^{-1}$  (lâmpada de 6 W de potência).

Nesta etapa foram avaliados diferentes concentrações de  $H_2O_2$  (10, 20 e 40  $mg L^{-1}$ ), a influência do  $H_2O_2$  no escuro (sem radiação UVC), apenas a fotólise UVC para a

degradação de LEV, a substituição da lâmpada UVC por uma UVA e por fim, a utilização de uma baixa concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  para que houvesse uma possível reação concomitante de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$  e Fenton (na tentativa de aumentar a eficiência do processo).

Assim como nos processos expostos anteriormente, as amostras foram coletadas em tempos pré-estabelecidos (antes da irradiação, 0,5, 2,5, 5, 7,5, 10, 20, 30, 40, 50, 60). E foram utilizados para acompanhar a eficiência do processo os parâmetros: concentração de LEV, DOC,  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido, ferro dissolvido e no fim foram determinadas as constantes cinéticas das reações (constantes de pseudo-primeira ordem) para a degradação de LEV.

O efluente utilizado nesta etapa foi o mesmo utilizado nos testes envolvendo efluente real da Tabela 4.1, fortificado com uma concentração de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de LEV.



**Figura 4.3.** Figura esquemática do reator  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ . Reproduzido (adaptado) com a permissão de Soares, Souza, Soler, Silva, Souza, Boaventura, Vilar [117]. Copyright © 2016, Elsevier B.V., License Number: 1383-5866.

#### 4.3.2 Procedimento na planta piloto

Uma quantidade de LEV foi adicionada a 15 L de água ultrapura previamente adicionada ao tanque de recirculação para alcançar uma concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de LEV. A solução foi bombeada para a unidade de CPC e homogeneizada por recirculação no sistema fechado durante 15 min no escuro ( $V_i = 5,1 \text{ L}$ ;  $V_i/V_{TOTAL} = 0,34$ ; tempo de residência  $\sim 0,3 \text{ min}$ , volume iluminado  $\sim 40\%$ ,  $A_{CPC} = 0,455 \text{ m}^2$ ). O procedimento experimental, considerando-se a adição de produtos químicos e as amostragens, foi igual ao descrito para o sistema de escala de bancada. Após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , os CPCs foram descobertos e as amostras foram coletadas em horários predeterminados durante 90 min.

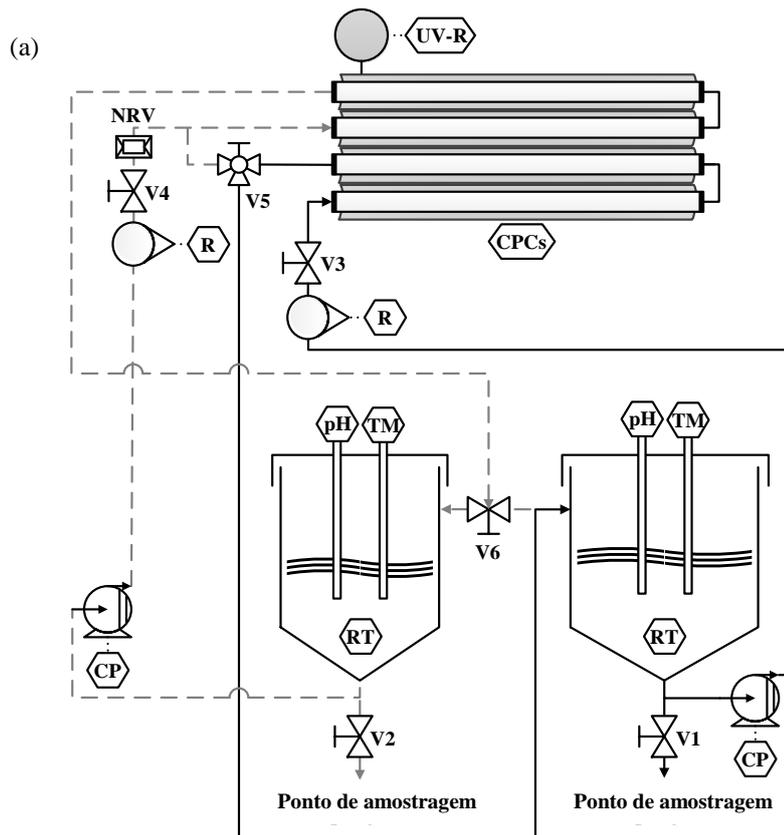
Os experimentos solares foram realizados em uma planta piloto com CPCs (Figura 4.4) instalada no telhado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Portugal. O coletor solar consiste numa unidade de CPC ( $0,91 \text{ m}^2$ ) com quatro tubos de borossilicato (tipo Schott-Duran 3,3, com corte em 280 nm, diâmetro interno de 46,4 mm, comprimento 1500 mm e largura de 1,8 mm) ligadas em série por junções de polipropileno. Os CPCs foram feitos em alumínio anodizado, apoiado sem uma estrutura de alumínio, orientada para o sul e inclinado a  $41^\circ$  (latitude local). A instalação piloto tem dois tanques de recirculação de polipropileno (10 L e 20 L), duas bombas de recirculação ( $20 \text{ L min}^{-1}$ ), dois medidores de fluxo, cinco válvulas e um quadro elétrico para o controle do processo. A planta piloto pode ser utilizada de duas maneiras: utilizando a área total de CPC ( $0,91 \text{ m}^2$ ) ou utilizando  $0,455 \text{ m}^2$  de área de CPC, dando a possibilidade de realização de dois experimentos diferentes ao mesmo tempo e nas mesmas condições de radiação solar. A planta funciona em batelada, continuamente recirculando todo o volume através do reator e ao mesmo tempo, garantindo o fluxo turbulento nos tubos do foto reator. A

irradiação UVA foi medida com um radiômetro de UV global PLS-ACADUS 85, colocado na planta piloto com a mesma inclinação do reator, o qual fornece os dados em termos de  $W_{UV} \text{ m}^{-2}$  incidente, medida na faixa de comprimentos de onda entre 280 e 400 nm. A temperatura da solução depende das condições ambientais (normalmente entre 15-30 °C).

A energia UVA acumulada ( $Q_{UV,n}$ ,  $\text{kJ L}^{-1}$ ) recebida em qualquer superfície na mesma posição em relação ao sol, por unidade de volume de água no interior do reator, no intervalo de tempo  $\Delta t$ , é calculada utilizando a Equação 4.1.

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{1000 \times V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (4.1)$$

Onde:  $t_n$  é o tempo correspondente a amostra  $n$  (s),  $V_t$  é o volume total do reator (L),  $A_r$  é a área da superfície do coletor iluminado ( $\text{m}^2$ ) e  $\overline{UV}_{G,n}$  é a radiação solar ultravioleta média ( $\text{W m}^{-2}$ ) medida durante o período de  $\Delta t_n$  (s).



(b)



(c)

**Figura 4.4.** (a) Fluxograma: TM - medidor de temperatura; pH - medidor de pH; CPCs - coletores parabólicos compostos; UV-R - radiômetro; RT - tanque de recirculação; CP - bomba centrífuga; R - Rotâmetro; V1 e V2 - válvulas de recirculação/descarga; V3 e V4 - válvulas de controle de vazão; V5 - válvula de ampliação ou restrição do uso dos CPCs; V6 - válvula de alimentação RTs; — caminho principal; ---- Caminho alternativo; NRV - Válvula de retenção. Reproduzido (adaptado) com a permissão de Soares, Silva, Manenti, Souza, Boaventura e Vilar [115]. Copyright © 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, License Number: 3219390117722; (b) vista frontal e (c) vista da parte de trás do sistema.

#### 4.4 Metodologia analítica

##### 4.4.1 Concentração de LEV e ácidos carboxílicos

A concentração LEV foi analisada por HPLC-DAD, com limites de detecção e de quantificação de 0,08 e 0,02 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. O HPLC utilizado foi VWR Hitachi LaChrom ELITE (Merck-Hitach, Tóquio, Japão) com coluna de fase reversa (Purospher<sup>®</sup> STAR RP-18 *endcapped*: 125 x 4 mm), bomba L-2130, L-2200 com amostrador automático, forno de coluna L-2300 e L-2455 DAD. A coluna de fase reversa foi mantida a 40 °C, devido ao método escolhido. A levofloxacinina foi determinada pelo método isocrático com 15% de acetonitrila e 85% de trietilamina (0,4% v/v) a pH 3,0 (ajustado com ácido fosfórico), em uma taxa de fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup> durante 10 min. O volume de injeção foi de 20 µL e o comprimento de onda do detector ( $\lambda$ ) foi fixado em 285 nm. Para as análises de HPLC, as amostras receberam uma adição de metanol para parar o processo de oxidação, uma vez que o metanol age como um capturador de radicais HO• [119].

Uma coluna REZEXTM ROA (OrganicAcid H<sup>+</sup> 8%, 300 x 7.8 mm) foi usada para quantificar os diferentes ácidos carboxílicos de baixa massa molar (oxálico, tartrônico, cítrico, oxâmico, málico, glicólico, succínico, fórmico, fumárico, propiônico, adípico, maleico, tartárico, malônico, acético, glutárico e acrílico). Uma eluição isocrática foi utilizada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2,5 mM e uma vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup> durante 50 min ( $\lambda$  = 210 nm).

##### 4.4.2 COD e Nitrogênio Total

Para avaliar a mineralização, ou seja, a completa degradação do composto de estudo em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e compostos inorgânicos, foi utilizada a medição do COD (carbono orgânico

dissolvido), que foi medido em um analisador TC-TOC-TN equipado com o amostrador automático ASI-V (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) e calibrado com soluções padrão de biftalato de potássio (carbono total) e uma mistura de bicarbonato de sódio/carbonato de sódio (carbono inorgânico). A análise de COD foi realizada imediatamente, sem adição de metanol ou outro reagente.

Nitrogênio dissolvido foi medido no mesmo analisador TC-TOC-TN, em uma unidade de TNM-1 (Shimadzu, modelo TOC-VCSN) calibrado com soluções padrão de nitrato de potássio.

#### 4.4.3 - *Quantificação de Ânions e Cátions*

Os ânions e cátions (sulfato, cloreto, nitrito, nitrato, fosfato, amônio, sódio, potássio, cálcio e magnésio) foram medidos por cromatografia iônica (Dionex ICS-2100 e Dionex DX-120 para ânions e cátions, respectivamente), utilizando um Dionex IonPac (colunas: AS9-HC/CS12A 4 mm x 250 mm, supressor: ASRS<sup>®</sup>300 / CSRS<sup>®</sup>300 4 mm, respectivamente, para ânions e cátions). O método para a determinação de ânions/cátions compreende uma corrida de 12 min com uma solução contendo 30 mM de NaOH e 20 mM de ácido metanossulfônico a uma vazão de 1,5/1,0 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4 *Quantificação de Ferro total e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

As concentrações de ferro total e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dissolvidos foram determinadas durante os experimentos pelo método colorimétrico com orto-fenantrolina e leitura a 510 nm (ISO 6333) e metavanadato de amônio com leitura a 450 nm [120], respectivamente. A temperatura e o pH foram medidos usando pHmetro Hanna HI 4522. Todas as amostras foram filtradas em membrana de nylon de 0,45 µm (VWR) antes das análises.

#### 4.5 Determinação das Constantes Cinéticas

Foram calculadas as constantes cinéticas das reações realizadas, a fim de ter um parâmetro claro para se comparar a eficiência das mesmas. Um modelo matemático de pseudo-primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais, utilizando um método de regressão não linear. As constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem foram determinadas para o decaimento da concentração de LEV ( $k_{lev}$ ), em  $L\ kJ^{-1}$ , em função da energia UV acumulada, como mostra a Equação 4.2.

$$[LEV]_e = [LEV]_0 \times e^{-k_{LEV} \times Q_{UV}} \quad (4.2)$$

Os subscritos “0” e “e” denotam a concentração LEV quando a reação é iniciada e após uma determinada quantidade de energia UV acumulada ( $Q_{UV}$ ), respectivamente. Os parâmetros cinéticos foram encontrados, minimizando a soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e previstos. Para se avaliar a qualidade dos parâmetros e do modelo proposto, utilizaram-se alguns parâmetros estatísticos, como o cálculo do desvio padrão relativo, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e a variância residual ( $S^2_R$ ).

#### 4.6 Diagramas de especiação

Foi modelada a formação de complexos entre Levofloxacin, oxalato e Fe (III), utilizando o programa denominado MINEQL+. Os diagramas de especiação foram simulados considerando 1,0 e 2,0  $mg\ L^{-1}$  de concentração inicial de  $Fe^{3+}$ , 20  $mg\ L^{-1}$  de Levofloxacin e utilizando diferentes razões molares de ferro/oxalato, a saber 1:3, 1:6 e 1:9 (9,5, 19,0 e 28,5  $mg\ L^{-1}$  de ácido oxálico, respectivamente). As reações de equilíbrio entre oxalato, ferro-LEV e ferro-oxalato (que podem ser observados na Tabela 4.2),

obtidas na literatura, foram introduzidos manualmente no software MINEQL+, bem como as condições utilizadas nos testes. Em um segundo momento, foram simulados também a formação de complexos com outros ligantes orgânicos, como citrato e malato. Estas informações foram de suma importância para elucidar alguns resultados obtidos.

**Tabela 4.2.** Reações de equilíbrio e suas respectivas constantes de dissociação ( $T = 25$  °C e  $I = 0$  mM<sup>\*</sup>).

Reações	logK*	Referencias
$H_2O \xrightleftharpoons{K_w} OH^- + H^+$	-13,997	[124]
Fe(III)-hidroxo		
$Fe^{3+} + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} FeOH^{2+} + H^+$	-2,187	[124]
$Fe^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K_2} Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-4,594	[124]
$2Fe^{3+} + 2H_2O \xrightleftharpoons{K_3} Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-2.854	[124]
$Fe^{3+} + 3H_2O \xrightleftharpoons{K_4} Fe(OH)_{3(aq)} + 3H^+$	-12.56	[124]
$Fe^{3+} + 4H_2O \xrightleftharpoons{K_5} Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-21.588	[124]
$3Fe^{3+} + 4H_2O \xrightleftharpoons{K_6} Fe_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-6.288	[124]
Fe(III)-cloreto		
$Fe^{3+} + Cl^- \xrightleftharpoons{K_7} FeCl^{2+}$	1.48	[124]
$Fe^{3+} + 2Cl^- \xrightleftharpoons{K_8} FeCl_2^+$	2.13	[124]
$Fe^{3+} + 3Cl^- \xrightleftharpoons{K_9} FeCl_{3(aq)}^-$	1.13	[124]
Fe(III)-sulfato**		
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{10}} FeSO_4^+$	4.050	[124]
$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_{11}} Fe(SO_4)_2^-$	5.380	[124]
Fe(III)-levofloxacina		
$Fe^{3+} + LEV^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{12}} FeHLEV^{3+}$	16.1	[125]
$Fe^{3+} + 2LEV^- + 2H^+ \xrightleftharpoons{K_{13}} FeH_2LEV_2^{3+}$	31.5	[125]
$Fe^{3+} + 3LEV^- + 3H^+ \xrightleftharpoons{K_{14}} FeH_3LEV_3^{3+}$	46.7	[125]
$Fe^{3+} + 3LEV^- + 2H^+ \xrightleftharpoons{K_{15}} FeH_2LEV_3^{2+}$	40.6	[125]
$Fe^{3+} + 3LEV^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_{16}} FeHLEV_3^+$	33.2	[125]
$Fe^{3+} + 3LEV^- \xrightleftharpoons{K_{17}} FeLEV_3$	25.6	[125]

$Fe^{3+} + LEV^{-} \xleftarrow{K_{18}} FeLEV^{2+}$	13.0	[125]
$Fe^{3+} + 2LEV^{-} + H^{+} \xleftarrow{K_{19}} FeHLEV_2^{2+}$	27.0	[125]
$Fe^{3+} + 2LEV^{-} \xleftarrow{K_{20}} FeLEV_2^{+}$	19.7	[125]
$Fe^{3+} + 2LEV^{-} + OH^{-} \xleftarrow{K_{21}} FeLEV_2OH$	12.2	[125]
Equilíbrio de espécies de LEV		
$LEV^{-} + H^{+} \xleftarrow{K_{a1}} HLEV$	8.15	[126]
$HLEV + H^{+} \xleftarrow{K_{a2}} H_2LEV^{+}$	6.02	[126]
Equilíbrio de espécies de oxalato		
$C_2O_4^{2-} + 2H^{+} \xleftarrow{K_{a3}} H_2C_2O_4$	5.52	[127]
$C_2O_4^{2-} + H^{+} \xleftarrow{K_{a4}} HC_2O_4^{-}$	4.27	[127]
Fe(III)-oxalato		
$Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xleftarrow{K_{22}} Fe(C_2O_4)^{+}$	9.40	[128]
$Fe^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \xleftarrow{K_{23}} Fe(C_2O_4)_2^{-}$	16.20	[128]
$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \xleftarrow{K_{24}} Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	20.78	[128]
$Fe^{3+} + H^{+} + C_2O_4^{2-} \xleftarrow{K_{25}} FeH(C_2O_4)^{2+}$	9.3	[128]
Equilíbrio de espécies de citrato		
$Cit^{3-} + H^{+} \xleftarrow{K_{a5}} HCit^{2-}$	6.396	[124]
$Cit^{3-} + 2H^{+} \xleftarrow{K_{a6}} H_2Cit^{-}$	11.157	[124]
$Cit^{3-} + 3H^{+} \xleftarrow{K_{a7}} H_3Cit$	14.285	[124]
Fe(III)-citrato		
$Fe^{3+} + Cit^{3-} \xleftarrow{K_{26}} FeCit$	13.10	[124]
$Fe^{3+} + H^{+} + Cit^{3-} \xleftarrow{K_{27}} FeHCit^{+}$	14.40	[124]
$Fe^{3+} + Cit^{3-} \xleftarrow{K_{28}} FeOHCit^{-} + H^{+}$	10.33	[129]
Equilíbrio de espécies de malato		
$Mal^{2-} + H^{+} \xleftarrow{K_{a8}} HMal^{-}$	5.097	[130]
$Mal^{2-} + 2H^{+} \xleftarrow{K_{a9}} H_2Mal$	8.556	[130]
Fe(III)-malato		
$Fe^{3+} + Mal^{2-} \xleftarrow{K_{29}} FeMal^{-}$	8.43	[131]
$Fe^{3+} + 2Mal^{2-} \xleftarrow{K_{30}} Fe(Mal)_2^{-}$	17.51	[131]

\*Valores de log K encontrados na literatura, com a correção para  $I = 0$  mM usando as equações de Davies [132]

\*\*Reações de foto-Fenton solar convencional (CSPF) foram consideradas (origem do ferro nas equações:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

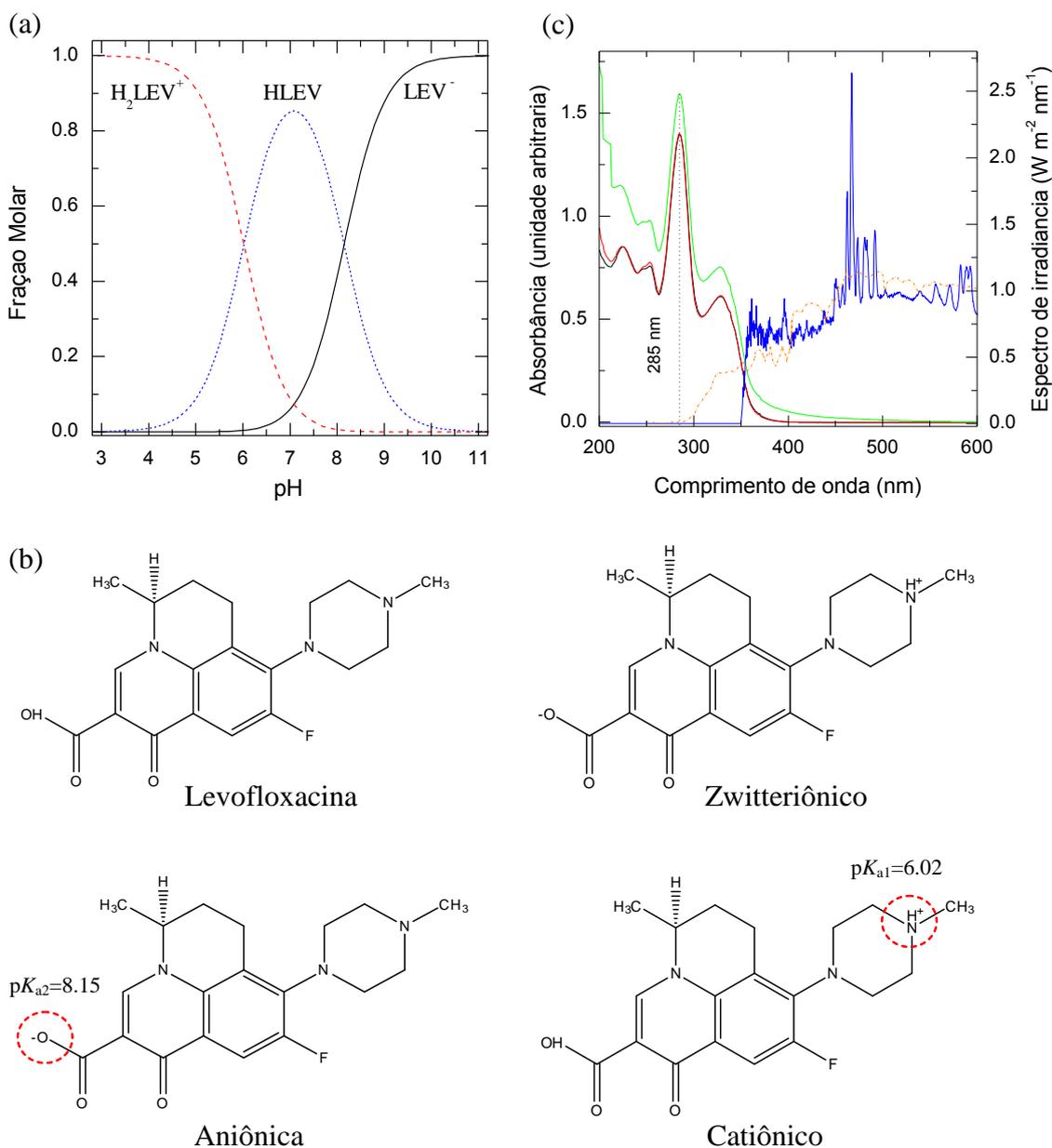
## 5. Resultados e discussão

Neste capítulo será apresentado, inicialmente, um estudo sobre as características da solução de levofloxacina usada nos experimentos. Após será descrito os resultados de oxidação usando alguns processos oxidativos avançados sobre a solução da quinolona, bem como algumas variações no processo Foto-Fenton solar para se entender alguns nuances do processo. Foi utilizado efluente real a fim de observar o comportamento da degradação da levofloxacina frente à complexidade de uma matriz real. Foi realizado um *scale-up* com os melhores resultados obtidos na escala de bancada para o processo Foto-Fenton. Por fim, foram feitas algumas reações com o processo  $H_2O_2/UVC$ .

### 5.1 Estudo das características da solução de levofloxacina

Uma concentração inicial de levofloxacina (LEV) de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ( $COD = 11,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi utilizada para alcançar amplos perfis de degradação de LEV e o respectivo decaimento de COD, e para obter também a identificação de possíveis intermediários formados durante a sua degradação. Sabe-se que o pH afeta a especiação da LEV em solução (Figura 5.1a) ( $pK_{a1} = 6,02$ ,  $pK_{a2} = 8,15$ ,  $FI = 0,1 \text{ M}$ ) [127], desempenhando um papel importante na sua fotólise e na degradação fotocatalítica. As moléculas de LEV são, em geral, catiônicas abaixo de pH 5,0 ( $H_2LEV^+$ ), aniônicas ( $LEV^-$ ) no pH 8,5 e neutras (ou zwitteriônico, HLEV) a um pH entre  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$  (Figura 5.1b) [133].

Observando o seu espectro de absorção no UV-Vis (Figura 5.1c), é evidente que este composto absorve a maior parte da radiação na região UVB ( $280 < \lambda < 315 \text{ nm}$ ), com  $\lambda_{max} = 285 \text{ nm}$  e com uma absorção moderada no UVC ( $\lambda < 280 \text{ nm}$ ) e no UVA ( $315 < \lambda < 400 \text{ nm}$ ).

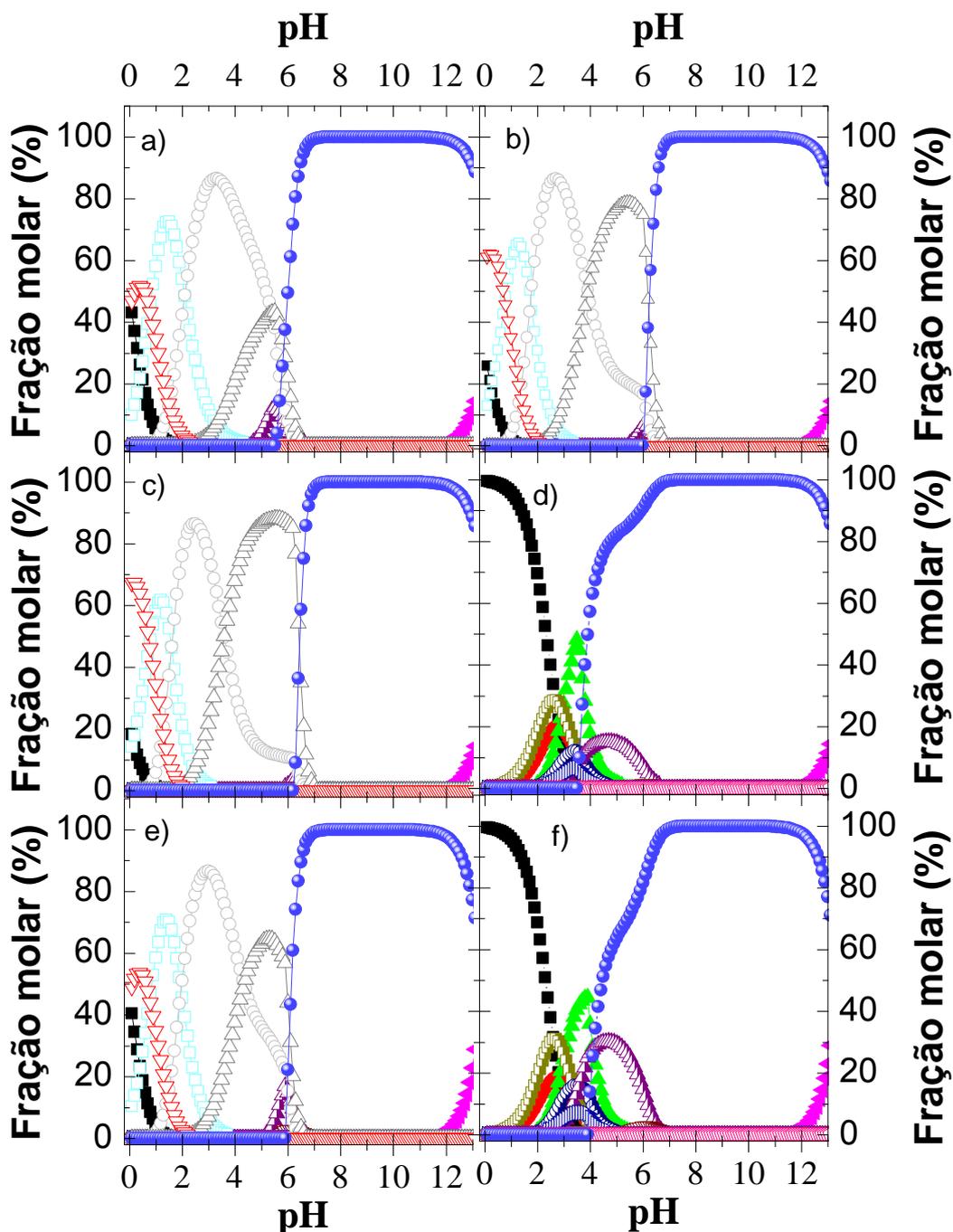


**Figura 5.1.** a) Diagrama de especiação da LEV em função do pH em solução aquosa; b) Estrutura molecular da LEV; c) Espectro de absorção das soluções de LEV: (—) somente LEV, (— · —) LEV + ácido oxálico, (—) LEV + ácido oxálico +  $\text{Fe}^{3+}$ ; (····) espectro solar; (—) espectro de emissão da lâmpada de xenônio. Os valores de  $pK_a$  da LEV foram obtidos em Sousa, et al. [126].

Uma vez que a lâmpada utilizada nos experimentos emite na faixa UVA, existe apenas um ligeiro efeito fotolítico na degradação da LEV, que está de acordo com a degradação de LEV negligenciável obtida neste trabalho, quando após 60 min de fotólise direta sob UVA, combinada ou não com  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{LEV}_0]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:3$  (molar)). Um

incremento na absorvância da solução de LEV na presença de 2,0 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> foi observado e pode ser relacionado com a formação de complexos Fe (III)-hidróxido (ver especificação do Fe<sup>3+</sup> vs. pH na Figura 5.2).

A especificação de ácido oxálico em uma solução aquosa inclui as espécies H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> e C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> coexistindo em equilíbrio (pK<sub>a1</sub> = 1,25; pK<sub>a2</sub> = 4,27). A concentração C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> é insignificante para pH < 2,0, mas se torna a espécie predominante a um pH > 4,27. HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> é a espécie predominante em 1,25 < pH < 4,27 e em um pH > 6,0 a sua concentração torna-se insignificante [121]. Na presença de Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, os íons de oxalato podem gerar anéis de cinco membros e formar complexos diferentes. [Fe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> é o complexo de oxalato de ferro mais estável e, de modo geral, complexos de Fe<sup>3+</sup>-oxalato são mais estáveis do que os complexos de Fe<sup>2+</sup>-oxalato [121]. Em valores de pH ácidos (0 < pH < 2,0), entre as espécies em equilíbrio que envolvem íons férricos e íons bi-oxalato [Fe<sup>3+</sup>HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> deve ser considerado [123].



**Figura 5.2.** Diagrama de especiação com espécies de ferro e oxalato em função do pH. Utilizando  $[Ferro\ total] = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ): a) 1:3 razão molar de ferro/oxalato ( $[Ácido\ oxálico] = 1,07 \times 10^{-1} \text{ mM}$ ); b) 1:6 razão molar de ferro/oxalato ( $[Ácido\ oxálico] = 2,14 \times 10^{-1} \text{ mM}$ ); c) 1:9 razão molar de ferro/oxalato ( $[Ácido\ oxálico] = 3,21 \times 10^{-1} \text{ mM}$ ); d) sem ácido oxálico (apenas ferro e LEV). Utilizando  $[Ferro\ total] = 1,79 \times 10^{-2} \text{ mM}$  ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ): d) 1:3 razão molar de ferro/oxalato ( $[Ácido\ oxálico] = 1,07 \times 10^{-1} \text{ mM}$ ); f) sem ácido oxálico (apenas ferro e LEV) com  $[Ferro\ total] = 1 \text{ mg L}^{-1}$ . Símbolo aberto: complexos de ferro-oxalato, símbolo meio fechado: complexos entre ferro e LEV e símbolos fechados: complexos de ferro e hidróxido. (—■—)  $Fe^{3+}$ , (—●—)  $FeOH^{2+}$ , (—▲—)  $Fe(OH)_2^+$ , (—▼—)  $Fe_2(OH)_2^{4+}$ , (—◆—)  $Fe(OH)_3(aq)$ , (—◀—)  $Fe(OH)_4^-$ , (—▶—)  $Fe_3(OH)_4^{5+}$ , (—●—)  $Fe(OH)_3(s)$ , (—■—)  $FeHLEV^{3+}$ , (—◐—)  $FeH_2(LEV)_2^{3+}$ , (—▲—)  $FeH_3(LEV)_3^{3+}$ , (—▼—)  $FeH_2(LEV)_3^{2+}$ , (—◆—)  $FEH(LEV)_3^+$ , (—◀—)  $Fe(LEV)_3$ , (—▶—)  $FeLEV^{2+}$ , (—◐—)  $FeH(LEV)_2^{2+}$ , (—★—)  $Fe(LEV)_2^+$ , (—◑—)  $FeOH(LEV)_2$ , (—◒—)  $FeC_2O_4^+$ , (—○—)  $Fe(C_2O_4)_2^-$ ,

( $\triangleleft$ )  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ , ( $\nabla$ )  $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ . ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ). A força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [124] usando as constantes de equilíbrio da Tabela 4.2.

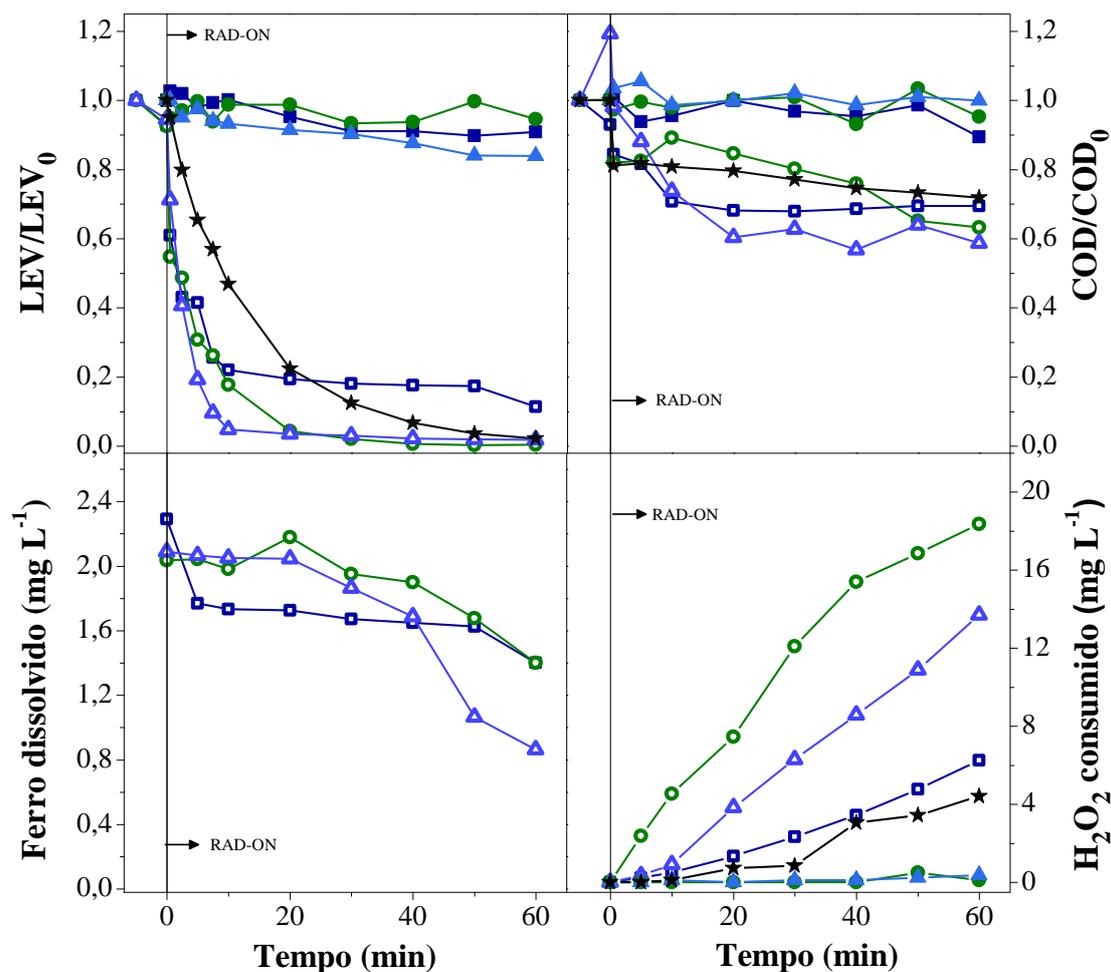
A levofloxacina pode formar um complexo estável com o  $\text{Fe}^{3+}$ , o que pode limitar a foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  e, por consequência, reduzir a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação de Fenton, diminuindo a eficiência global do processo de foto-Fenton [134-136]. Segundo Al-Khodir e Refat [24], as quinolonas podem se ligar tanto com cátions bivalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) formando quelatos com razão de 1:1 ou 1:2 (metal:quinolona), quanto com cátions trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) que formam quelatos na razão de 1:1, 1:2, ou 1:3. O número de ligantes coordenados vai depender do pH do meio e o tipo de solvente. Em pH mais ácidos, a formação de complexos de coordenação 1:1 são favorecidos, enquanto que em pH mais elevados, predominam complexos de razão 1:2 [137]. Segundo os mesmos autores (Al-Khodir e Refat [136]), a formação dos complexos com LEV ocorre seguindo dois caminhos de coordenação como bidentados. Um deles a partir da desprotonação do grupo carboxílico seguido pela ligação do íon Fe (III) por meio do grupo carbonila e carboxilato.

### *5.2 Efeito de diferentes POAs na degradação da LEV*

Experimentos preliminares foram realizados em  $\text{pH } 5,0 \pm 0,3$  e com a concentração inicial de LEV de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  para verificar o efeito dos processos de oxidação na degradação da LEV (Figura 5.3). Os processos UVA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  proporcionaram uma baixa degradação da LEV, devido a duas razões principais: (i) uma ruim absorção de UVA-Vis (radiação solar) pela molécula de LEV (Fig. 5.1c) e (ii) a fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não é significativa na faixa UVA, uma vez que é necessário um  $\lambda < 280 \text{ nm}$  para uma clivagem efetiva de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [138], além disso, os tubos de vidro de borossilicato usados nos testes de foto-Fenton tem um ponto de corte em 280 nm. No

processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ , o perfil de concentração LEV exibiu um significativo decaimento inicial, provavelmente devido ao ataque dos radicais hidroxila que foram produzidos pela fotólise UVC do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os testes realizados com fotólise por UVC ( $0,65 \text{ J}_{\text{UV}} \text{ s}^{-1}$ ) apresentou uma remoção de LEV de 43% após 60 min de reação, com remoção de COD negligenciável. Esses resultados podem ser observados na Figura 5.3. Nasuhoglu, Rodayan, Berk e Yargeau [139], relatam que a remoção fotolítica de LEV ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi pequena sob apenas radiação UVC ( $1,3 \times 10^{-3} \text{ Einstein L min}^{-1}$ ), sendo que após 120 min de radiação, 65% de LEV permaneceram em solução.

Os processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), foto-Fenton solar convencional (CSPF;  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ ) e foto-Fenton solar mediadas por complexos de ferro-oxalato (SPFF;  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UVA}$ ) foram avaliados em ensaios comparativos usando  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (dependendo do teste) e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A Figura 5.3 mostra que os processos Fenton, CSPF e SPFF, degradaram a LEV rapidamente durante os primeiros 5 min de reação, obtendo nesse tempo altos índices de remoção de 58,5; 69,2 e 80,8%, respectivamente. Este comportamento pode estar relacionado com a maior quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente em solução no início dos processos com uma consequente maior produção de  $\text{HO}\cdot$ . A queda brusca da concentração LEV é mais acentuada na reação de SPFF, uma vez que a presença de ácido oxálico evita a precipitação do ferro e, além disso, a fotólise de complexos de ferro-oxalato aumenta a regeneração dos íons férricos.



**Figura 5.3.** Degradação da LEV usando diferentes processos de oxidação em pH  $5,0 \pm 0,3$ . (■) UVA-Vis, (●)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (▲)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA-Vis}$ , (★)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ , (◻)  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , (◐) CSPF com  $\text{Fe}^{2+}$ , e (△) SPFF (1:3 –  $\text{Fe}^{3+}/\text{oxalato}$ ). ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}]_0 = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ).

Após a decomposição inicial rápida da LEV, um perfil de degradação lenta seguindo uma cinética de pseudo-primeira-ordem é observado (Tabela 5.1) Esse perfil pode ser associado à degradação pelos radicais hidroxila, após a degradação inicial da LEV, dos subprodutos gerados [140] e/ou pela formação de complexos de LEV-Fe (III), o que limita a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$ , diminuindo a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação de Fenton e, consequentemente, a eficiência global do processo de foto-Fenton [141, 142].

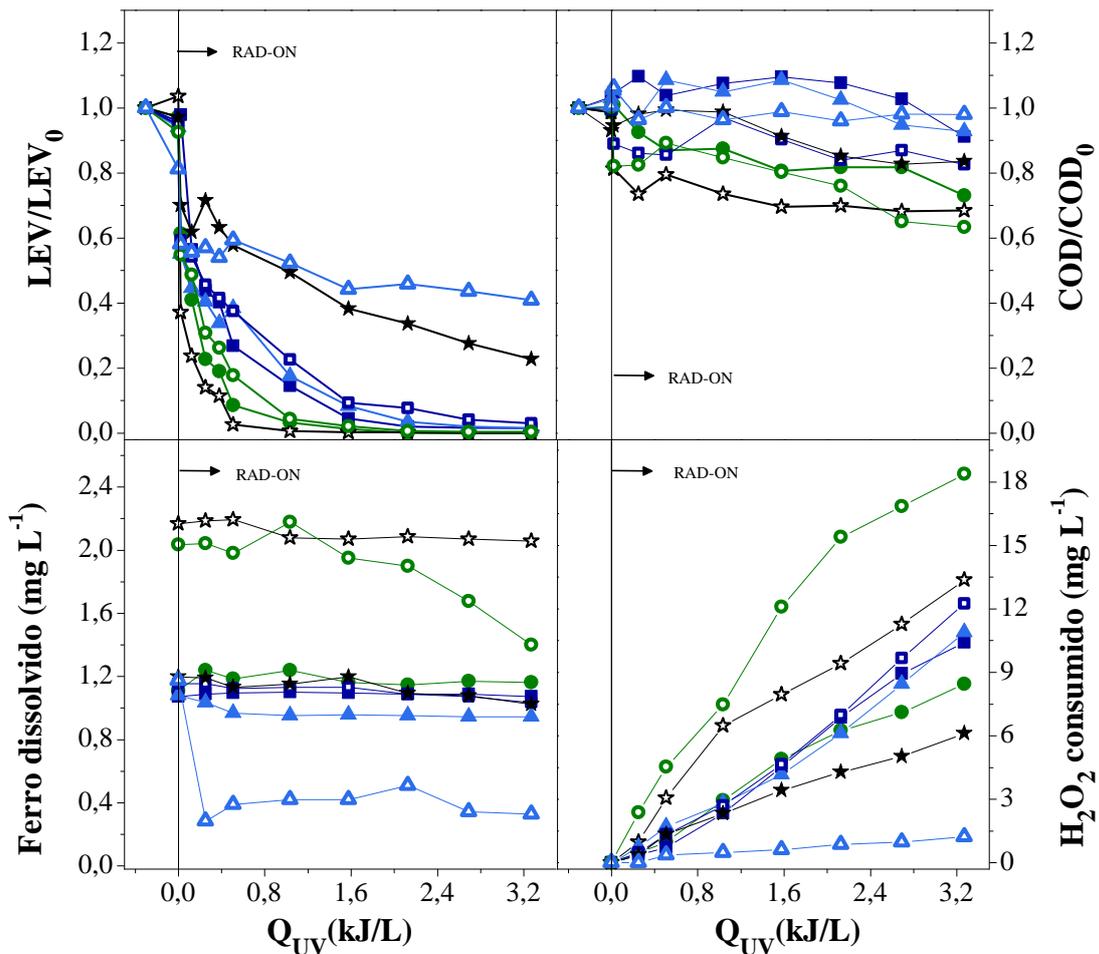
Em geral, a eficácia da degradação do composto alvo no processo Fenton foi consideravelmente mais baixa em comparação com os processos foto-Fenton. Assim, a aplicação de CSPF e SPFF foi detalhadamente explorada sob algumas condições

controladas em um foto-reator de escala de laboratório com um simulador solar. A completa mineralização, medida pelo COD, foi relativamente baixa, o que pode ser explicado com a formação de intermediários de degradação. Isto será abordado mais profundamente nos próximos tópicos.

### *5.3 Foto- Fenton Solar Convencional (CSPF)*

O desempenho do foto- Fenton solar convencional  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$ , na degradação da LEV sob diferentes concentrações iniciais de ferro (1,0 e 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) e os valores de pH (3,0-6,0), foi avaliado em um foto-reator de escala laboratorial equipado com um CPC. A degradação da LEV, redução do COD, ferro dissolvido e consumo de peróxido de hidrogênio são mostrados na Figura 5.4.

Para todas as condições, foi observada uma decomposição rápida da LEV durante os primeiros 5 min e, em seguida, o composto alvo foi gradualmente degradado. Esta observação pode ser explicada pelo aumento rápido da concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  a partir da oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ . A existência do segundo período de degradação gradual LEV sugere a presença de outras vias para a redução do  $\text{Fe}^{3+}$ . Um aumento claro nas taxas de reação ocorre quando se aumenta a quantidade de ferro e/ou diminuindo o pH, o que pode ser explicado, no caso do pH, pela formação de compostos insolúveis de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{pH} > 4.0$  [93, 143].



**Figura 5.4.** Eficiência do CSPF ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UVA$ ) em diferentes pH e concentrações de ferro na degradação da LEV. Com a  $[Fe^{2+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (●) pH = 3,0, (■) pH = 3,5, (▲) pH = 4,0, (□) pH = 4,5, (★) pH = 5,0, e (△) pH = 6,0. Com a  $[Fe^{2+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (☆) pH = 3,0, e (○) pH = 5,0. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ °C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ).

Torna-se evidente que em pH 5,0 e 6,0 com  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  a eficiência da degradação LEV reduziu substancialmente e uma diminuição da concentração de ferro dissolvido em pH 6,0 devido à formação de hidróxidos que levariam à precipitação do ferro. A relação direta entre o aumento de formação de radicais hidroxila e a dosagem inicial de ferro é esperada de acordo com a Equação (3.1).



No entanto, mesmo com a concentração mais baixa testada de ferro,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a reação CSPF foi capaz de conseguir a remoção completa de LEV após 20 min de reação ( $1,04 \text{ kJ}_{\text{UV}}\text{L}^{-1}$ ) em todas as condições abaixo do pH 4,0.

No pH 3,0, houve uma degradação da LEV e uma remoção de COD semelhantes para ambas as concentrações de ferro, após 60 min, com um ligeiro melhor desempenho para  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Uma remoção de LEV maior que 62,9% foi obtida durante os primeiros 5 min de reação com  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e a concentração do antibiótico aproximou-se do limite de quantificação (LQ) em aproximadamente 20 min de reação ( $1,04 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ). Os níveis de COD diminuíram lentamente até atingir uma remoção de 25% do seu valor inicial no final do período de tratamento (60 min ou  $3,27 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ), enquanto que uma média de  $13,4 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi consumido. Entretanto, no caso de um pH 5,0, os resultados obtidos indicaram uma melhoria considerável na velocidade de degradação da LEV com o aumento da concentração de ferro. Um aumento de quase 5 vezes na taxa de degradação da LEV foi observado com valores  $k_{\text{LEV}}$  de  $0,49 \pm 0,02$  e  $2,32 \pm 0,07 \text{ L kJ}^{-1}$  para a  $1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente (ver Tabela 5.1). De acordo com o diagrama de especiação da LEV (Figura 3.2), para valores de pH entre 4,0 e 6,0,  $\text{H}_2\text{LEV}^+$  é a espécie predominante, mas a fração molar de LEV zwitteriônico (HLEV) aumenta 0 para 0,5. A queda inicial nas concentrações de LEV e COD com o aumento do pH após a etapa de adição de sal de ferro podem ser também uma consequência da interação entre as espécies férricas e as espécies de LEV desprotonadas [126, 136].

Em geral, a eficácia da degradação do composto alvo em um pH quase neutro (5,0 e 6,0) e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  foi consideravelmente mais baixa em comparação com a  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Um novo aumento da dose de ferro não foi estudado devido à quantidade detectada no último ponto da análise, mostrando alta quantidade de resíduo

de ferro. Os valores das constantes cinéticas foram calculadas para o processo CSPF em diferentes valores de pH e concentrações de ferro e são apresentadas na Tabela 5.1.

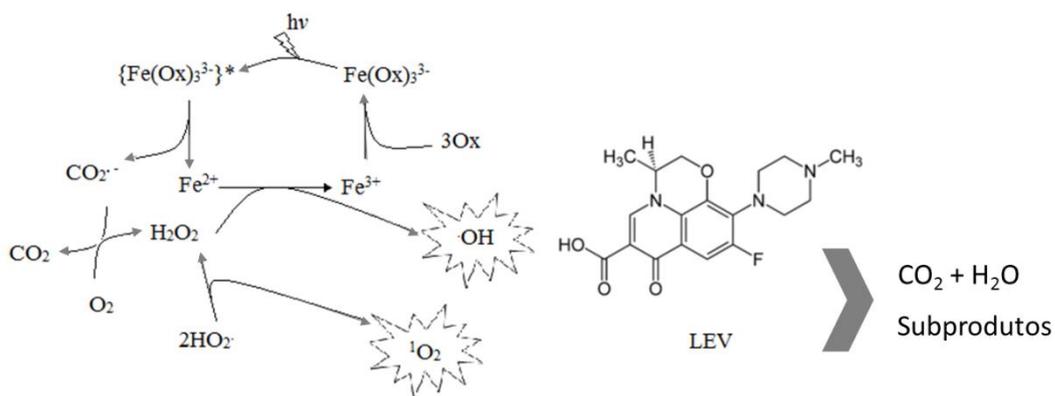
Com base nesses resultados e com o objetivo de atuar em valores de pH próximos do neutro e com concentrações de ferro de até  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (legislação portuguesa), o tratamento foto-Fenton solar com complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ /ligantes orgânicos foi estudado.

#### *5.4 Foto—Fenton solar mediado por complexos de ferro-oxalato (SPFF)*

Vários autores têm relatado a fotoquímica dos complexos férricos e ferrosos na presença de ácido oxálico [106-109, 144, 145]. A Figura 5.2 apresenta os diagramas de especiação das espécies de ferro ( $[\text{total de Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $0,036 \text{ M}$ ), em função do pH na presença da LEV e do ácido oxálico, com uma proporção molar de ferro/oxalato de i) 1:3 (Figura 5.2a), ii) 1:6 (Figura 3.2b), iii) 1:9 (Figura 5.2c), iv) sem a presença do ácido oxálico (Figura 5.2d), e com  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $0,018 \text{ M}$  temos: v) 1:3 de proporção molar de ferro/oxalato (Figura 5.2e) e vi) sem a presença de ácido oxálico (Figura 5.2f).

A utilização dos complexos de ferro no processo Foto-Fenton clássico é uma boa alternativa para se trabalhar em pH maior do que o ótimo, que geralmente é em torno de 2,7 e 3 [146], podendo, assim, ser utilizado em pH próximo do neutro. Dessa forma, pode-se obter resultados tão bons, ou melhores a aqueles obtidos no Foto-Fenton clássico em pH ácido.

A Figura 5.5 esquematiza as reações desejadas para a oxidação do composto em questão, a quinolona levofloxacina.



**Figura 5.5.** Esquema das reações desejadas para a oxidação do composto de estudo, a levofloxacina.

Para avaliar melhor o desempenho deste processo, foram estudadas diferentes variáveis e como estas poderiam influenciar na eficiência do processo. O que foi avaliado nesta parte do estudo está resumido na Tabela 5.2.

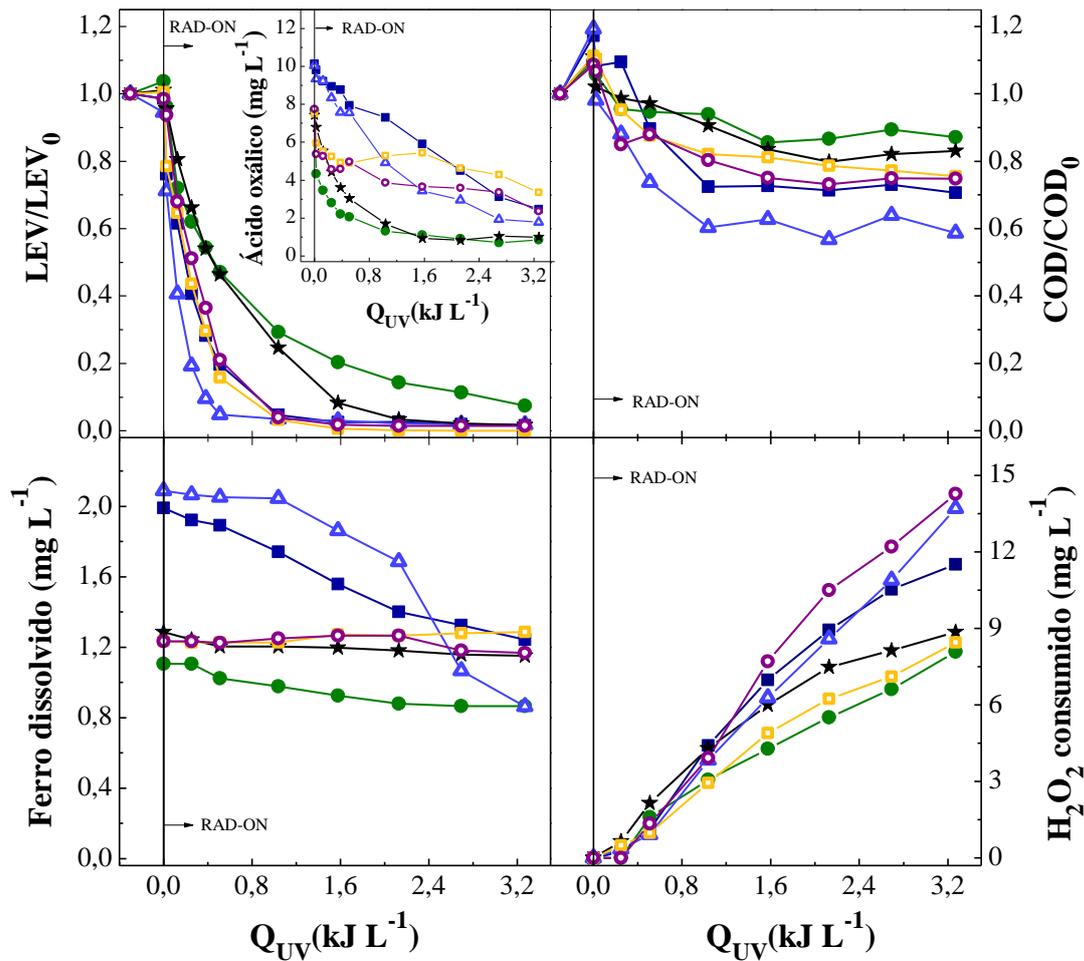
**Tabela 5.2.** Parâmetros avaliados na análise da eficiência do processo SPFF.

Parâmetros	Valores					
Ferro dissolvido (mg/L)	1			2		
Fe <sup>3+</sup> :Oxalato (mol/mol)	1:3	1:6		1:9		
Irradiancia (W <sub>UV</sub> /m <sup>2</sup> )	27,8	41,6		59,9		
Interferentes	D-manitol	Ácido húmico		NaN <sub>3</sub>		
Agente complexante	Ácido Oxálico	Ácido Málico		Ácido cítrico		
Temperatura (°C)	15	25	35	45		
Ânion/Cátion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		
[Levofloxacina] (mg/L)	2	5	10	20		
pH	3	3,5	4	4,5	5	6

Nos próximos tópicos serão discutidos os resultados obtidos por essas variações no processo, bem como uma discussão para justificar tais valores.

#### *5.4.1 Efeito do pH e da concentração de ferro*

O efeito do pH da solução inicial foi estudado de modo a encontrar o mais alto valor de pH no processo que não comprometesse a eficiência da reação. Considerando que uma concentração de ferro inferior diminui a quantidade de ácido oxálico necessária para degradação da LEV usando o SPFF, os experimentos foram realizados usando as concentrações de ferro limite para o descarte de ferro em efluentes estabelecido pela legislação portuguesa (1,0 e 2,0 mg L<sup>-1</sup>), com uma proporção molar de ferro/oxalato de 1:3. Os resultados são mostrados na Figura 5.6, e as taxas cinética de pseudo-primeira ordem calculadas estão apresentadas na Tabela 5.1.



**Figura 5.6.** Eficiência do SPFF (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ácido oxálico/UVA) em diferentes pH e concentrações de ferro. Com a  $[Fe^{3+}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (□) pH 3,0, (○) pH 4,0, (★) pH 5,0, (●) pH 6,0. Com a  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ : (△) pH 5,0, (■) pH 6,0. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , 1:3 – Fe<sup>3+</sup>/oxalato,  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ , T = 25°C, I = 41,6 W<sub>UV</sub>m<sup>-2</sup>).

De acordo com a Figura 5.6, o pH desempenha um importante efeito sobre a taxa de mineralização da LEV usando o sistema SPFF com concentração de ferro baixa (1,0 mg L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup>). A eficiência do processo SPFF aumentou substancialmente com a diminuição do pH do meio reacional, devido a concentração mais elevada de ferro dissolvido no meio e um maior consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos experimentos realizados em pH mais baixos. No pH próximo do neutro (pH 6,0), um menor consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é observado, provavelmente devido à precipitação do ferro como hidróxido férrico (Fe(OH)<sub>3(s)</sub>). Isso ocorre porque os complexos de ferro-oxalato são rapidamente foto-descarboxilados sob

radiação visível, o que vai conduzir à precipitação do ferro, reduzindo o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, a degradação da LEV, confirmando o papel importante do ácido oxálico na manutenção dos complexos de ferro em solução.

Na Figura 5.6, após 30 min de reação ( $1,57 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ) com o processo SPFF, utilizando uma razão molar 1:3 de ferro/oxalato e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , observa-se a degradação completa da LEV e 25% de remoção de COD a pH 4,0, enquanto que 92 e 80% de degradação de LEV e 16,5 e 14,4% de remoção de COD foram obtidos a pH 5,0 e 6,0, respectivamente. Nas mesmas condições (30 min,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , na Fig. 5.4), o processo CSPF alcançou 91,7, 61,8 e 55,8% de degradação da LEV a pH 4,0, 5,0 e 6,0, respectivamente. Pela mesma ordem, a concentração de COD foi reduzida em 0%, 8,8% e 1,2% do seu valor inicial após 30 min de reação ( $1,6 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ). Comparando estes resultados, é evidente que a presença de ácido oxálico aumenta a eficiência da degradação da LEV em um pH quase neutro. Uma maior concentração inicial dos complexos de ferro-oxalato aumenta a velocidade da reação, isso está principalmente associado com uma taxa de regeneração ferrosa superior.

A Figura 5.6 mostra também que o uso de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  na reação SPFF (1:3 de ferro/oxalato) atingiu valores de concentração de LEV inferiores ao limite de quantificação (LQ), após apenas 20 minutos de iluminação ( $1,04 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ) tanto para pH 5,0 e 6,0, e o nível de COD diminuiu lentamente para próximo de 40% e 30%, respectivamente do valor inicial. No final do período de foto tratamento (60 min,  $3,27 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ), uma média de 13,7 e 8,9  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram consumidos. Duplicando a concentração de ferro, um aumento de quase quatro vezes na taxa de degradação de LEV a pH 5,0 ( $k_{\text{LEV}} = 1,57 \pm 0,02$  e  $k_{\text{LEV}} = 6,0 \pm 0,4$ ) e 3,5 vezes a pH 6,0 ( $k_{\text{LEV}} = 0,89 \pm 0,01$  e  $k_{\text{LEV}} = 3,1 \pm 0,2$ ) foram obtidos para  $[\text{Fe}^{3+}] = 1,0$  e  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, e em ambas as condições, o LQ foi alcançado após 60 min. Além disso, com a

duplicação da concentração de ferro também influenciou no decaimento de COD, aumentado à eficiência de 17% com  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  para 42% com a concentração de ferro dobrada em um pH 5,0.

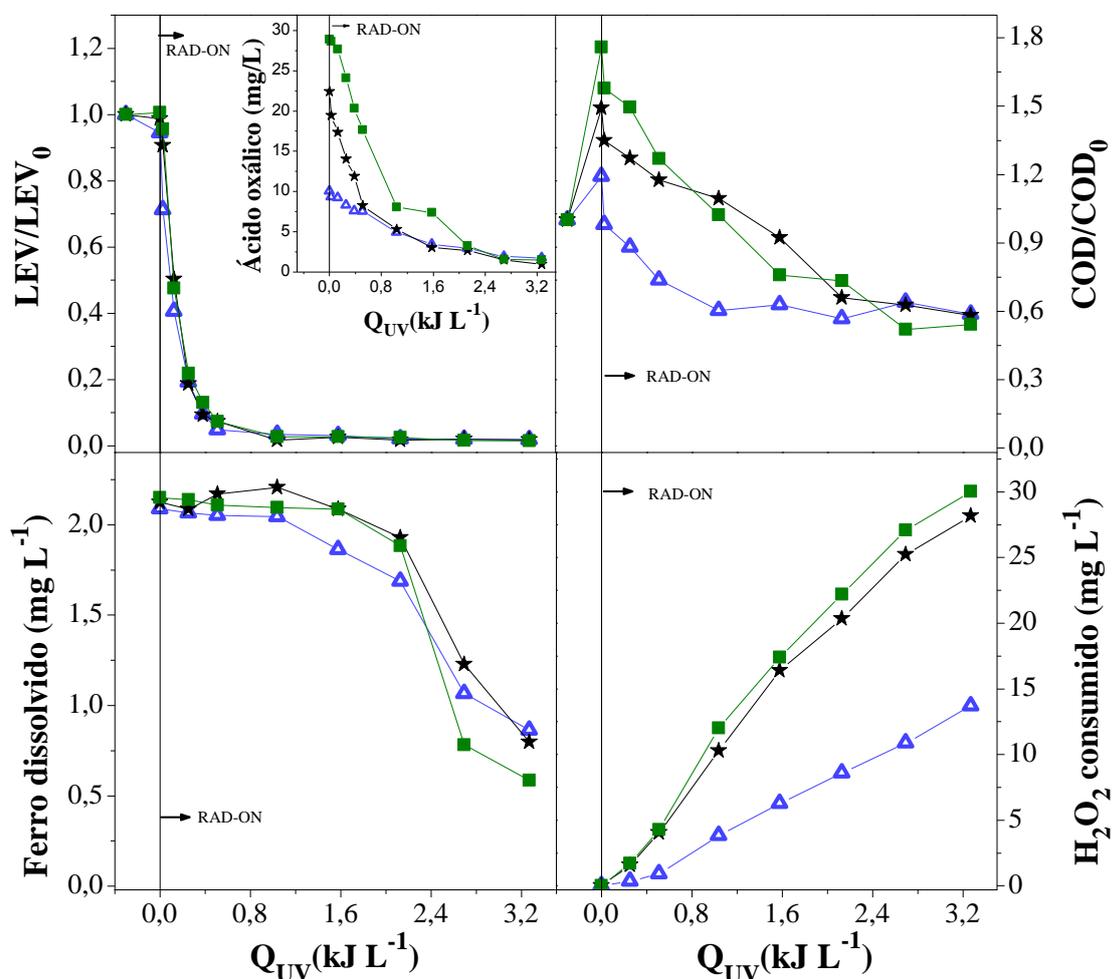
Os valores de COD remanescentes no fim da reação estão provavelmente relacionados aos os subprodutos da degradação da levofloxacina, incluindo os ácidos carboxílicos como ácido acético, tartárico, fórmico, e oxálico, que aumentam a biodegradabilidade da solução. Os resultados obtidos para degradação da LEV e para as remoções de COD utilizando  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  foram superiores aos obtidos com  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  em um pH próximo do neutro. Desta forma, esta concentração foi escolhida para os próximos ensaios.

Os resultados mostram que é possível ajustar a concentração de ferro dentro dos limites para descarte de efluentes impostos pela legislação e ainda obter resultados satisfatórios para remoção de LEV. Apesar do fato de as taxas de degradação da levofloxacina diminuírem com o decréscimo da concentração inicial de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), como apresentado na Tabela 5.1, devido à menor formação de radicais hidroxila, a degradação completa da LEV é ainda possível. Normalmente, baixas concentrações de ferro podem ser encontradas em águas residuais urbanas, o que poderia evitar a necessidade de uma adição extra de ferro no meio para a degradação dos muitos contaminantes presentes nesses efluentes [147].

#### 5.4.2 *Efeito da razão molar Fe(III):oxalato*

Geralmente, o complexo mais estável de Fe (III)-oxalato corresponde aos complexos entre íons férricos com três íons de oxalato [146, 148]. Abaixo desta relação, ou seja, com oxalato insuficiente, o rendimento de regeneração ferrosa pode reduzir e com oxalato em excesso, pode haver uma redução da penetração da luz e da eficiência do

processo. Além disso, o oxalato será uma fonte de carbono orgânico adicional, competindo com o contaminante alvo pelo HO<sup>•</sup>, diminuindo a sua taxa de degradação e/ou mineralização.



**Figura 5.7.** Eficiência do SPFF ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{ácido oxálico}/\text{UVA}$ ) da degradação da LEV com diferentes razões molares de ferro/oxalato,  $[\text{Fe}^{3+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ . ( $\Delta$ ) 1:3, ( $\star$ ) 1:6 e ( $\blacksquare$ ) 1:9. ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ ).

A eficácia do processo SPFF também foi avaliada com diferentes razões molares de  $\text{Fe}^{3+}$ :oxalato em pH 5,0,  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de LEV,  $41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$  de irradiação UVA e  $25^\circ\text{C}$ . As proporções molares de 1:3, 1:6 e 1:9 foram avaliadas e os resultados estão apresentados na Figura 5.7. Pode-se observar que os resultados obtidos nesta etapa são semelhantes para os casos testados.

A Figura 5.7 mostra uma remoção completa de LEV (abaixo do limite de detecção do método) e remoção de COD de 41,3%, 41,8% e 45,9% para o processo SPFF com 1:3, 1:6 e 1:9 de  $\text{Fe}^{3+}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , respectivamente, após 60 min de reação. Em todos os experimentos o ferro permaneceu dissolvido até a degradação completa da LEV. Depois de 2,12 kJ L<sup>-1</sup> de irradiação UVA (40 min de irradiação), o ácido oxálico foi quase totalmente consumido (gráfico de inserção na figura 5.7), conseqüentemente a concentração de ferro dissolvido teve uma diminuição considerável e a concentração de COD permaneceu estável.

De acordo com o diagrama de especiação do ferro-oxalato-LEV, em pH 5,0 tem-se que  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$  são as espécies predominantes e as suas frações molares dependem da razão molar de ferro/oxalato (Figura 5.2a-c; e). Várias espécies de ferro-LEV são exibidas na ausência de oxalato:  $(\text{FeH}_2(\text{LEV})_3)^{2+}$ ,  $\text{FEH}(\text{LEV})_3^+$ ,  $\text{Fe}(\text{LEV})_3$ ,  $\text{FeLEV}^{2+}$ ,  $\text{FeH}(\text{LEV})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{LEV})_2^+$ ,  $\text{FeOH}(\text{LEV})_2$ , no entanto a sua fração molar torna-se insignificante na presença de oxalato no pH 5,0, exceto para a razão molar 1:3, quando o complexo de ferro-LEV,  $\text{FeH}_3(\text{LEV})_3^{3+}$ , representa cerca de 18% para 2 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}^{3+}$  e 20% das espécies de ferro para uma concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>.

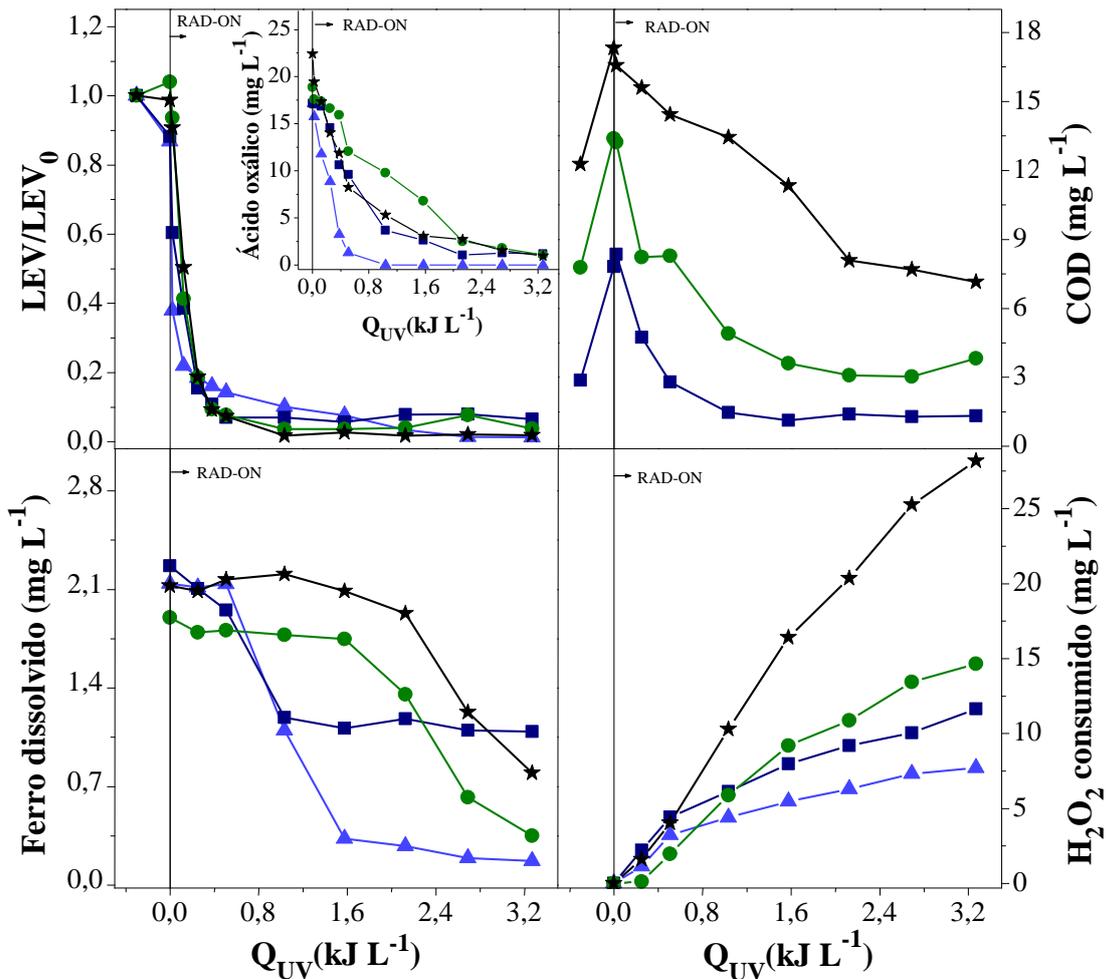
Na ausência de oxalato a pH 5,0 (Figura 5.2d e f), o complexo de ferro-LEV  $\text{FeH}_3(\text{LEV})_3^{3+}$  é a espécie predominante (~ 45% da fração molar para 2 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Fe}^{3+}$  e quase 100% para 1 mg L<sup>-1</sup>), o que confirma o papel importante do oxalato para evitar a formação de LEV-ferro. Apesar da formação de complexos de ferro-LEV no experimento utilizando razão molar de 1:3 de ferro-oxalato, estes complexos são suspeitamente solúveis em solução aquosa [149] e nenhuma influência relevante na degradação de LEV foi observada, uma vez que mesmo com o aumento da concentração de ácido oxálico de 1:3 até 1:6 e 1:9 (quando a concentração das espécies de complexos LEV-Fe(III) tornam-se insignificantes frente as espécies Fe(III)-oxalato) os perfis de

degradação de LEV e redução de COD permaneceram semelhantes. Os resultados mostram que é possível ajustar a concentração de ferro dentro dos limites de descarte impostos pela legislação de cada país e ainda assim obter resultados satisfatórios para remoção de LEV.

#### 5.4.3 *Efeito da concentração inicial de levofloxacin*

A influência da concentração inicial de LEV de 2,0, 5,0, 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> (5,54; 13,8; 27,7 e 55,4 μM, respectivamente), no processo de SPFF foi avaliada a pH 5,0 com a razão molar 1:6 de Fe<sup>3+</sup>:oxalato, com 2,0 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>3+</sup> e 20 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados referentes a esses experimentos são mostrados na Figura 5.8. Observa-se nesta Figura que as taxas de remoção de LEV foram semelhantes para as concentrações iniciais maiores de LEV, com valores de  $k_{lev}$  de 1,3, 1,4 e 1,5 vezes mais elevadas para 5,0, 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> em comparação com o valor para 2,0 mg L<sup>-1</sup> (ver Tabela 5.1).

Observa-se que quando se aumentou a concentração inicial do fármaco ocorreu, de forma consequente, um aumento de consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que maiores quantidades de oxidante foram necessárias para mineralizar a LEV.



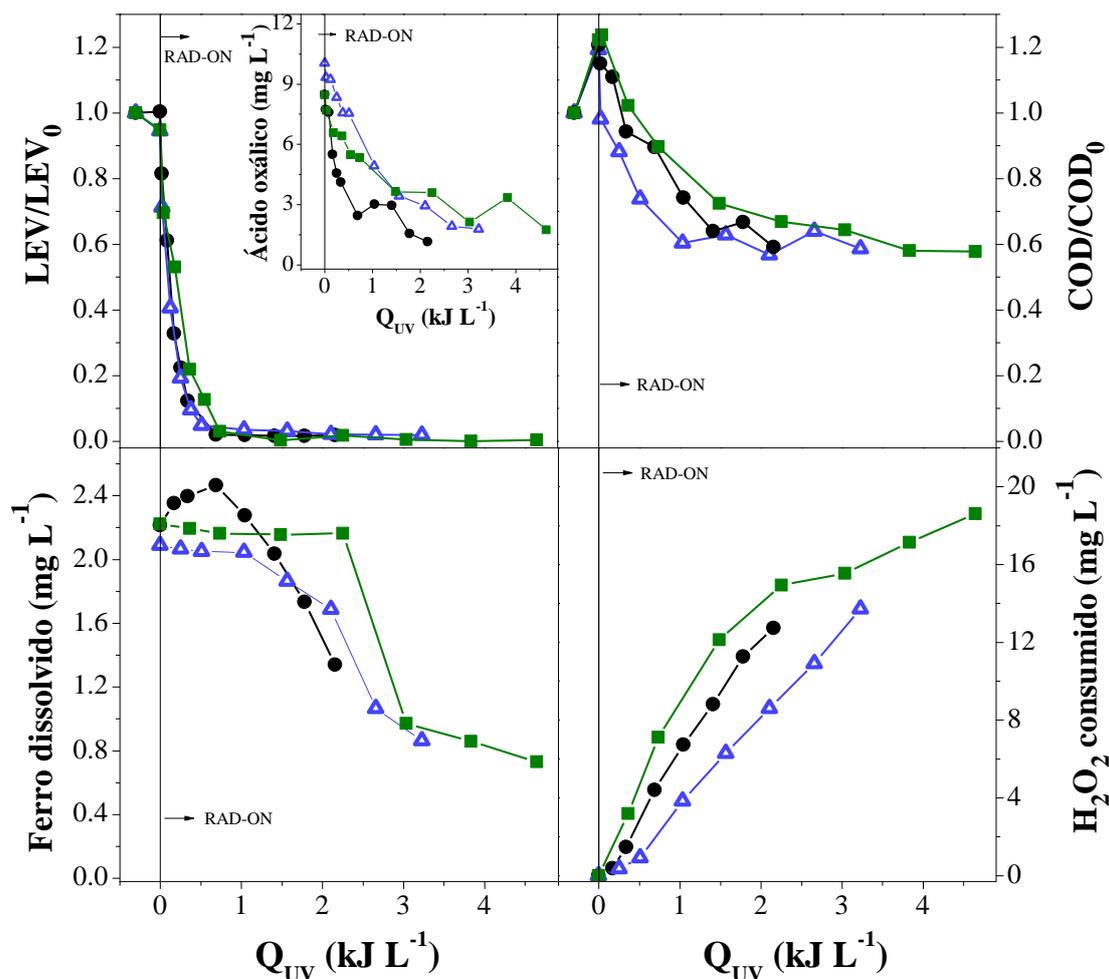
**Figura 5.8.** Comportamento cinético para concentrações iniciais de LEV ( $\text{pH} = 5,0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 1:6 razão molar de Ferro:oxalato,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ). Concentrações de LEV utilizadas: ( $\blacktriangle$ )  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; ( $\blacksquare$ )  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; ( $\bullet$ )  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; ( $\star$ )  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os perfis normalizados de redução de COD nas soluções contendo 5, 10 e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de LEV apresentaram uma primeira fase caracterizada por uma remoção mais acentuada de COD e um período subsequente com declínio lento. O período inicial rápido pode estar relacionado com a degradação de complexos de  $\text{Fe}^{3+}$ -oxalato, uma vez que as doses mais baixas de LEV resultaram em uma razão superior entre COD do ácido oxálico e do antibiótico. Nas concentrações iniciais menores de LEV ( $2,0$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) uma degradação mais rápida do ácido oxálico foi observada e, conseqüentemente, uma redução da concentração de ferro dissolvido foi maior no início da reação, tendo em

vista que nesse pH e sem a presença do agente que formava o complexo solúvel, ocorre a formação de hidróxidos insolúveis. Isso ocorre porque como a concentração de LEV é menor, há menor quantidade de matéria orgânica no meio pra ser degradada, de forma que os radicais hidroxilas formados passam a atacar o ácido oxálico.

#### 5.4.4 *Influência da radiação UVA*

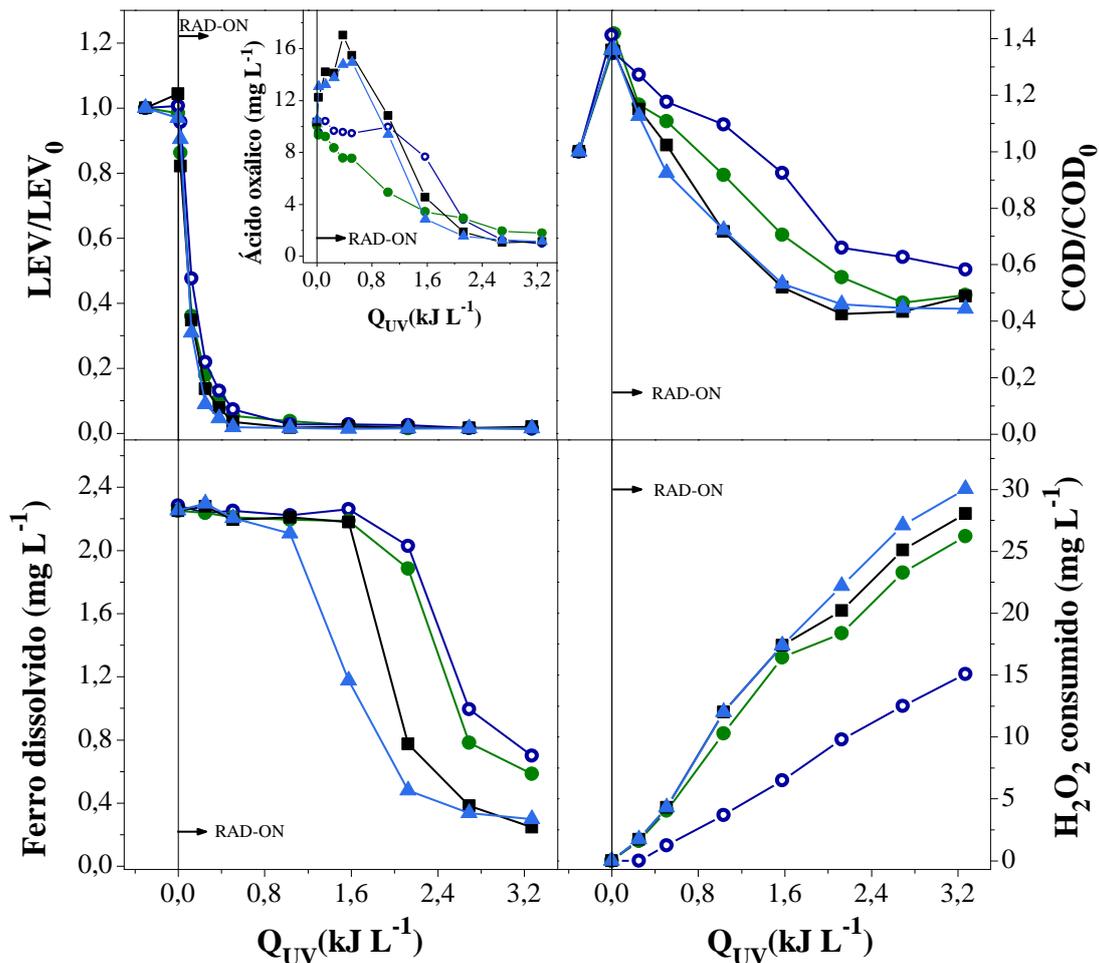
Os custos relacionados ao tratamento fotoquímico podem ser reduzidos quando a luz solar natural é utilizada. De acordo com a Figura 5.9, o aumento de irradiância UVA ( $I$ ) de 27,8 para 41,6  $W_{UV} m^{-2}$  mostrou um aumento muito pequeno na degradação da LEV e na taxa cinética de remoção de COD (relativa à energia UVA) (Tabela 5.1) e quando se aumentou a irradiância de 41,6 para 59,9  $W_{UV} m^{-2}$ , observou-se um aumento insignificante na degradação de LEV. A remoção de COD durante a reação foi menor quando se aplicou maior irradiância, provavelmente devido a insuficiente concentração de espécies no meio (principalmente complexos de ferro) que absorvem fótons emitidos no comprimento óptico do reator, e conseqüentemente, parte dos fótons é perdida. Para evitar estas perdas, seriam necessárias quantidades mais elevadas de ferro para reatores semelhantes. Hapeshi et al (2010) [172] afirmam que essas perdas de fótons podem resultar em, até mesmo, uma diminuição na taxa de mineralização. Após 60 min de reação, uma degradação completa de LEV e 59,0% de remoção de COD foram alcançadas para todas as três condições de irradiância testadas.



**Figura 5.9.** Influência da radiação UVA no processo SPFF. (●)  $27,8 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ , (△)  $41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ , (■)  $59,9 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ . ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , razão molar de ferro/oxalato 1:3 e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 5.4.5 Influência da temperatura

Apesar da produção de radicais hidroxila ser favorecida em temperaturas mais elevadas, estas podem também reduzir a estabilidade do peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, pode haver uma redução na taxa de oxidação. Desta forma, experimentos com  $\text{Fe}^{3+}$ /oxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-Vis foram realizados sob as seguintes condições: ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:6 e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e em diferentes temperaturas,  $15^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$  e  $45^\circ\text{C}$ . A Figura 5.10 apresenta o impacto da temperatura na degradação da LEV e outros parâmetros.



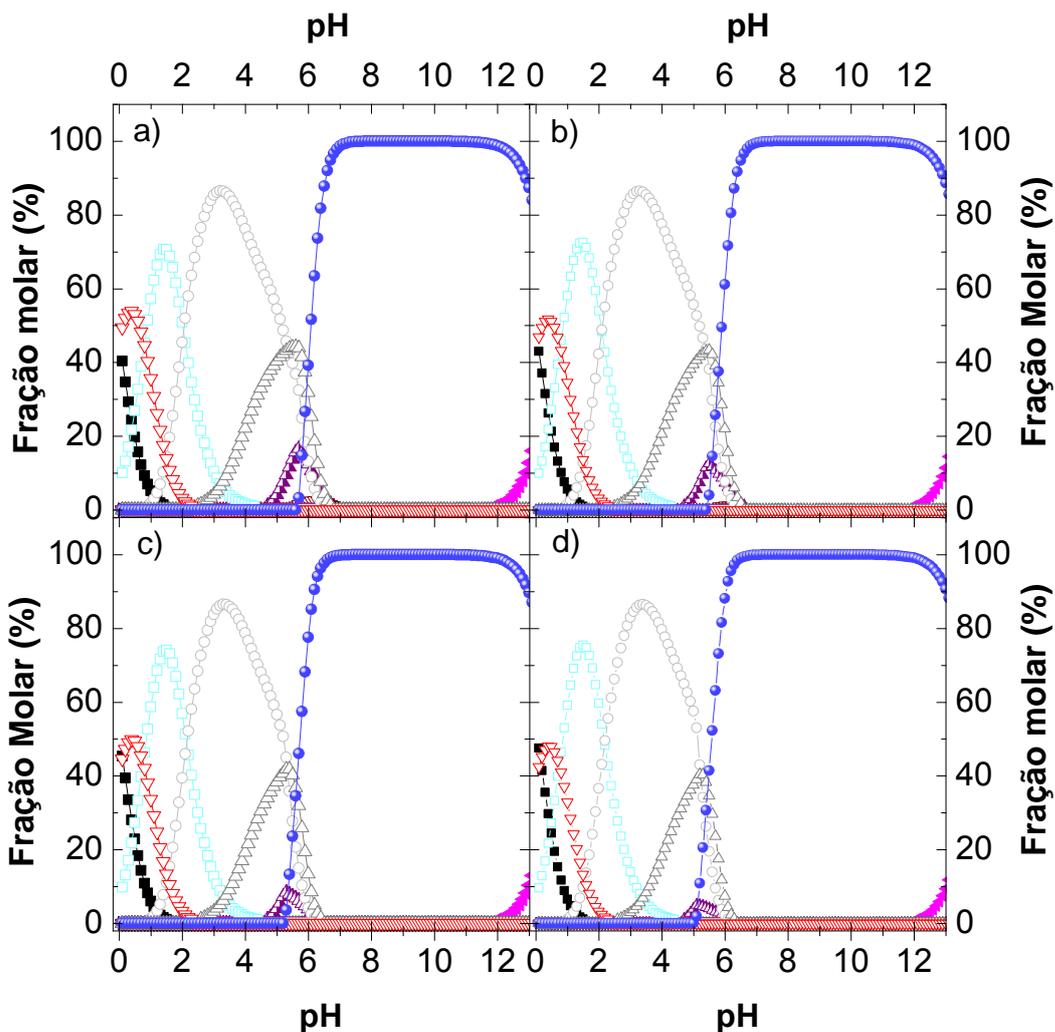
**Figura 5.10.** Efeito da temperatura no processo SPFF. ( $\circ$ ) 15°C; ( $\bullet$ ) 25°C; ( $\blacksquare$ ) 35°C; ( $\blacktriangle$ ) 45°C. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 5,0$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:6, e  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

O efeito da temperatura do meio reacional, dentro da gama de temperaturas testadas (15-45 °C), obteve um impacto muito pequeno na degradação da LEV, e ocorreu na ordem esperada (45 °C > 35 °C > 25 °C > 15 °C). Observou-se também, com o passar da reação, a formação de ácido oxálico, provavelmente, proveniente da degradação da levofloxacina, como pode ser observado no gráfico de inserção na figura 5.11. Foram calculadas as frações molares das espécies, em termos de concentração total de  $Fe^{3+}$ , pelo sistema de modelagem de equilíbrio químico MINEQL + nas condições iniciais na

presença de oxalato e  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 5.11) [150]. Como se pode observar na Figura 5.11, nas condições de partida obtiveram-se frações molares bastante semelhantes dos complexos de ferro-oxalato para todas as temperaturas. O ligeiro aumento pode estar associado, principalmente, à maior regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  através das reações térmicas (Equação 3.3, 3.4 e 5.1), e em menor proporção, ao aumento da taxa da reação principal (Equação 3.1) [151, 152].



Pela Figura 5.10, observa-se um aumento no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do aumento da temperatura (na mesma ordem), que pode ser atribuído à reação térmica de Fenton e a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em maiores temperaturas. O COD decaiu durante a reação, alcançado as remoções de 42%, 51%, 51% e 56% para 15, 25, 35 e 45 °C, respectivamente, sendo que, na temperatura mais baixa testada (15 °C), a taxa de mineralização diminuiu sensivelmente (Tabela 5.1).



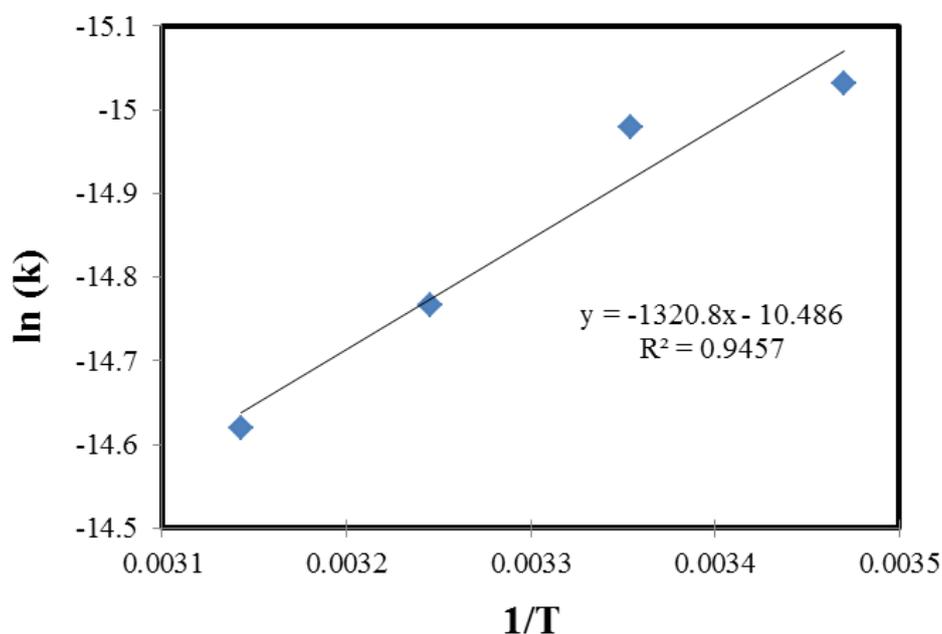
**Figura 5.11.** Diagrama de especiação com espécies de ferro e oxalato em função do pH para os testes envolvendo diferentes temperaturas: a) 15°C, b) 25°C, c) 35°C e d) 45°C. Símbolo aberto: complexos de ferro-oxalato, símbolo meio fechado: complexos entre ferro e LEV e símbolos fechados: complexos de ferro e hidróxido. (—■—)  $\text{Fe}^{3+}$ , (—●—)  $\text{FeOH}^{2+}$ , (—▲—)  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , (—▼—)  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , (—◆—)  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ , (—◄—)  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , (—►—)  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ , (—●—)  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ , (—■—)  $\text{FeHLEV}^{3+}$ , (—●—)  $\text{FeH}_2(\text{LEV})_2^{3+}$ , (—▲—)  $\text{FeH}_3(\text{LEV})_3^{3+}$ , (—▼—)  $\text{FeH}_2(\text{LEV})_3^{2+}$ , (—◆—)  $\text{FEH}(\text{LEV})_3^+$ , (—◄—)  $\text{Fe}(\text{LEV})_3$ , (—►—)  $\text{FeLEV}^{2+}$ , (—●—)  $\text{FeH}(\text{LEV})_2^{2+}$ , (—★—)  $\text{Fe}(\text{LEV})_2^+$ , (—◊—)  $\text{FeOH}(\text{LEV})_2$ , (—□—)  $\text{FeC}_2\text{O}_4^+$ , (—○—)  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ , (—△—)  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ , (—▽—)  $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ . ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Ferro total}] = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1:3 razão molar de ferro/oxalato ( $[\text{Ácido oxálico}] = 1,07 \times 10^{-1} \text{ mM}$ ). A força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [124] usando as constantes de equilíbrio da Tabela 4.2

A partir das constantes cinéticas obtidas nas reações em diferentes temperaturas pode-se obter a energia de ativação ( $E_a$ ) com a equação de Arrhenius utilizando logaritmo natural (Equação 5.2).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

onde  $k$  corresponde à constante cinética da reação ( $\text{mol J}^{-1}$ ),  $A$  a constante pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  a constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura da solução (K).

Plotou-se  $\ln(k)$  em função de  $1/T$ , como pode ser visto na Figura 5.12 e com isso obtêm-se o valor da energia necessária para ocorrer a reação ( $11 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).



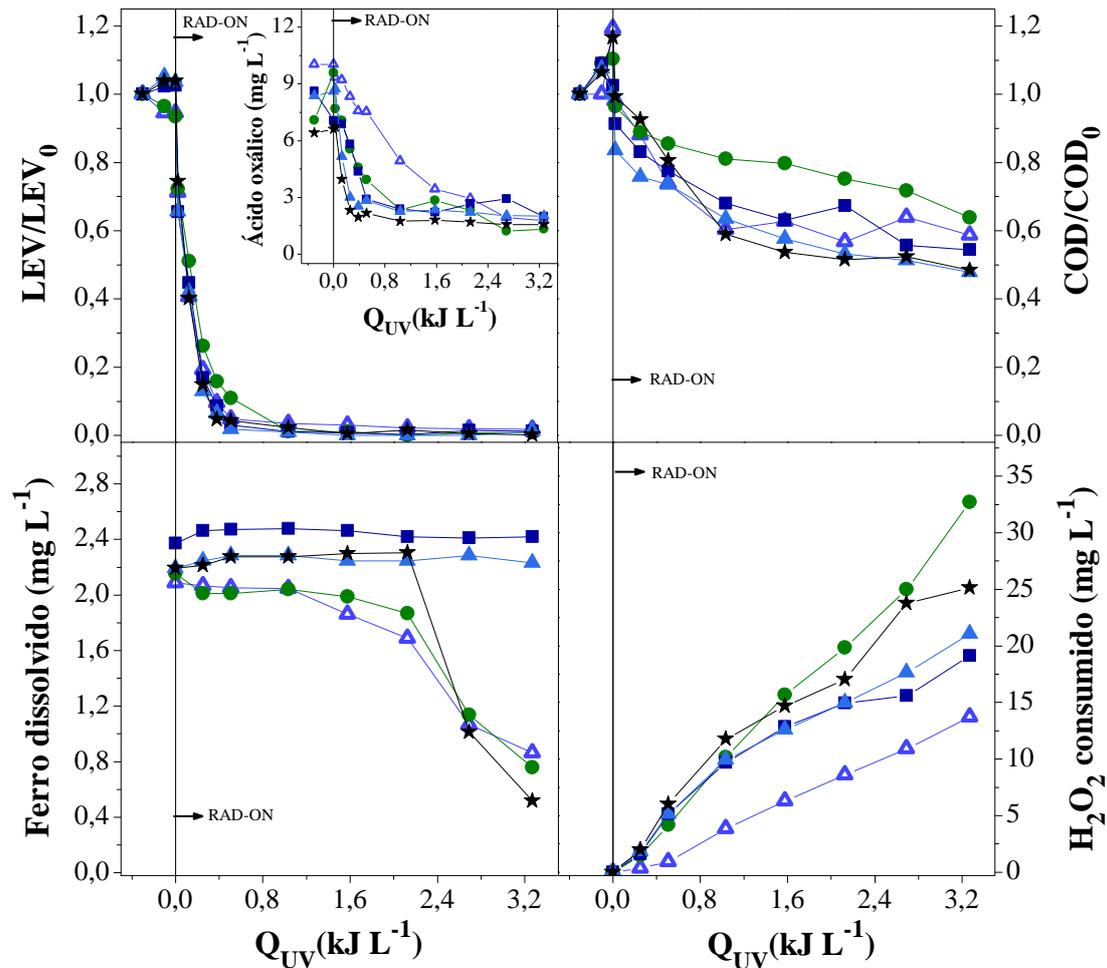
**Figura 5.12.** Aplicação da lei de Arrhenius para obter a energia de ativação ( $E_a$ ) a partir da resposta linear entre  $\ln k$  e  $1/T$ .

#### 5.4.6 Efeito da presença de íons inorgânicos

Íons inorgânicos (como:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , entre outros) presentes em águas residuais ou adicionado como reagentes ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) também podem ter um efeito na degradação de poluentes usando o processo Fenton [150]. Os efeitos possíveis são: (i) reações de complexação com o Fe (II) ou Fe (III), que pode

afetar a reatividade e a distribuição das espécies de ferro no meio reacional, (ii) reações de precipitação com fosfato, que conduzem a uma diminuição do ferro dissolvido ativo, (iii) sequestradores de radicais hidroxila e a formação de radicais inorgânicos menos reativos (ou seja,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$  ou  $\text{SO}_4^-$ ) e (iv) reações de oxidação envolvendo estes radicais inorgânicos.

De acordo com a Figura 5.13, a presença de íons inorgânicos ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ), não interfere nas taxas de reação de remoção de LEV, embora uma diminuição na remoção de COD e nas taxas de degradação de LEV tenham sido observadas na presença do íon  $\text{NH}_4^+$ . Para todos os íons, o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumentou, provavelmente porque estes íons podem agir sobre a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e reagir, simultaneamente, com os radicais hidroxila, o que sugere que as concentrações mais elevadas de íons podem causar efeitos negativos na velocidade da reação [153, 154].



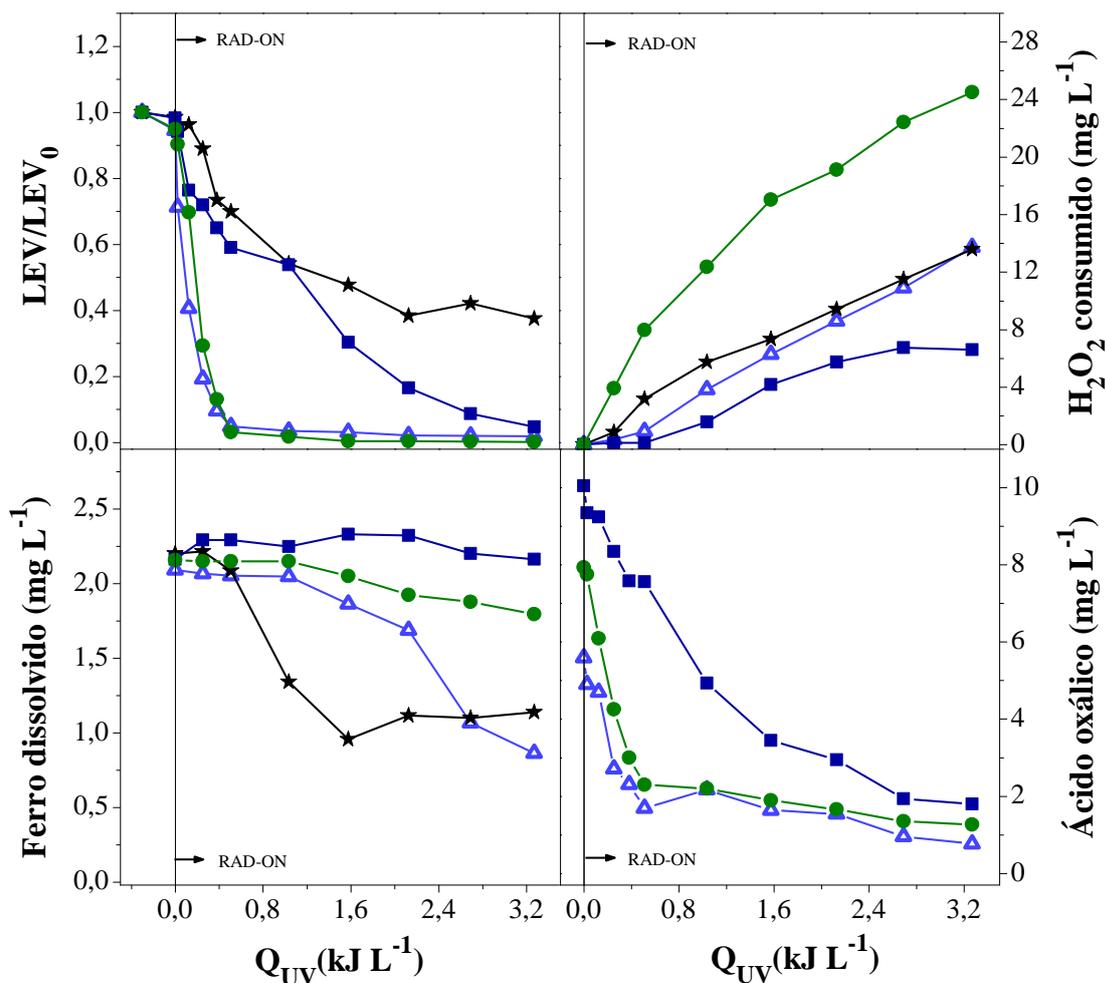
**Figura 5.13.** Influência da presença de íons inorgânicos ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) no processo SPFF. ( $\Delta$ ) sem íon; ( $\bullet$ )  $NH_4^+$ ; ( $\blacksquare$ )  $SO_4^{2-}$ ; ( $\blacktriangle$ )  $HCO_3^-$ ; ( $\blackstar$ )  $Cl^-$ . ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 5,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:3, e  $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Com exceção do íon  $NH_4^+$ , os perfis de degradação de COD aumentaram ligeiramente na presença de íons inorgânicos, obtendo remoções de COD de 42%, 46%, 53%, 52%, e 37% após 60 min de reação, respectivamente, para os experimentos sem íon e na presença de  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$  e  $NH_4^+$ . Souza, Dezotti, Boaventura e Vilar [105] mostraram que a taxa oxidação de diclofenaco (DCF) por SPFF ( $[DCF]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe^{3+}]_0 = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 1:3 razão molar ferro/oxalato,  $pH = 5,0$ ), utilizando  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  de íons inorgânicos ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ), não sofreu interferência dos íons em solução. Souza, Marinho, Moreira, Dezotti, Boaventura e Vilar [155] observaram uma

rápida degradação inicial do antibiótico 3-amina-5-metiloxazol (AMI) na presença de cloreto, utilizando CSPF ( $[AMI]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH = 3,5$ ). No entanto, os autores associaram a redução da concentração de AMI, com a formação de complexos de AMI-Cl, o que promoveram o aumento da velocidade de reação. A ordem de interferência de íons em solução na taxa de remoção de AMI aumentou na seguinte sequência:  $NO_3^- < NH_4^+ < SO_4^{2-} < HCO_3^-$ . De Laat, Truong Le e Legube [150] obtiveram taxas idênticas para degradação da atrazina para o processo Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na presença de nitrato e perclorato, enquanto que na presença de sulfato ou cloreto houve uma diminuição da taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, da taxa de oxidação da atrazina (0,8  $\mu\text{M}$ ) e do ácido acético (2,0 mM). Estes efeitos inibidores de ânions em solução têm sido atribuídos a uma diminuição da taxa de geração de radicais hidroxila resultantes da formação de complexos de Fe (III) e da formação de radicais inorgânicos menos reativos ( $SO_4^{\bullet-}$  e  $Cl_2^{\bullet-}$ ).

#### 5.4.7 Utilização de sequestrantes seletivos (*scavengers*)

Os *scavengers* seletivos D-manitol (50 mM) e azida de sódio (NaN<sub>3</sub> 10 mM) foram utilizados para avaliar o papel das espécies reativas de oxigênio, radical hidroxila (HO•) e o oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), respectivamente, sobre a degradação da LEV. A Figura 5.14 mostra que a degradação da LEV é atribuída principalmente ao HO• e ao <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, confirmando o papel importante destas espécies, uma vez que a sua ausência levou a uma inibição de aproximadamente 12 vezes e 7 vezes no valor  $k_{LEV}$ , respectivamente (ver Tabela 5.1).



**Figura 5.14.** Influência de sequestradores e interferentes. ( $\Delta$ ) sem interferentes, ( $\star$ ) D-manitol, ( $\bullet$ ) ácidos húmicos e ( $\blacksquare$ ) azida de sódio no processo SPFF. ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ , 1:3 razão molar ferro/oxalato, e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Substâncias húmicas são outros componentes ubíquos da água. A sua presença pode afetar as taxas de degradação dos poluentes e no consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dependendo de sua concentração, essas substâncias podem desempenhar vários papéis diferentes, como sequestrante de radical, promotor de radical e inibidor sítio catalítico [156]. De acordo Valentine e Wang [156], o efeito poderia ser o de aumentar ou diminuir o consumo de peróxido de hidrogênio na reação, dependendo de qual será o papel dominante, que vai variar de acordo com alguns parâmetros como: concentração dos ácidos húmicos, pH utilizado, características desses ácidos, entre outros. A presença de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de ácido húmico ( $\text{DOC} \sim 11,8 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) no meio reacional aumentou o consumo de peróxido

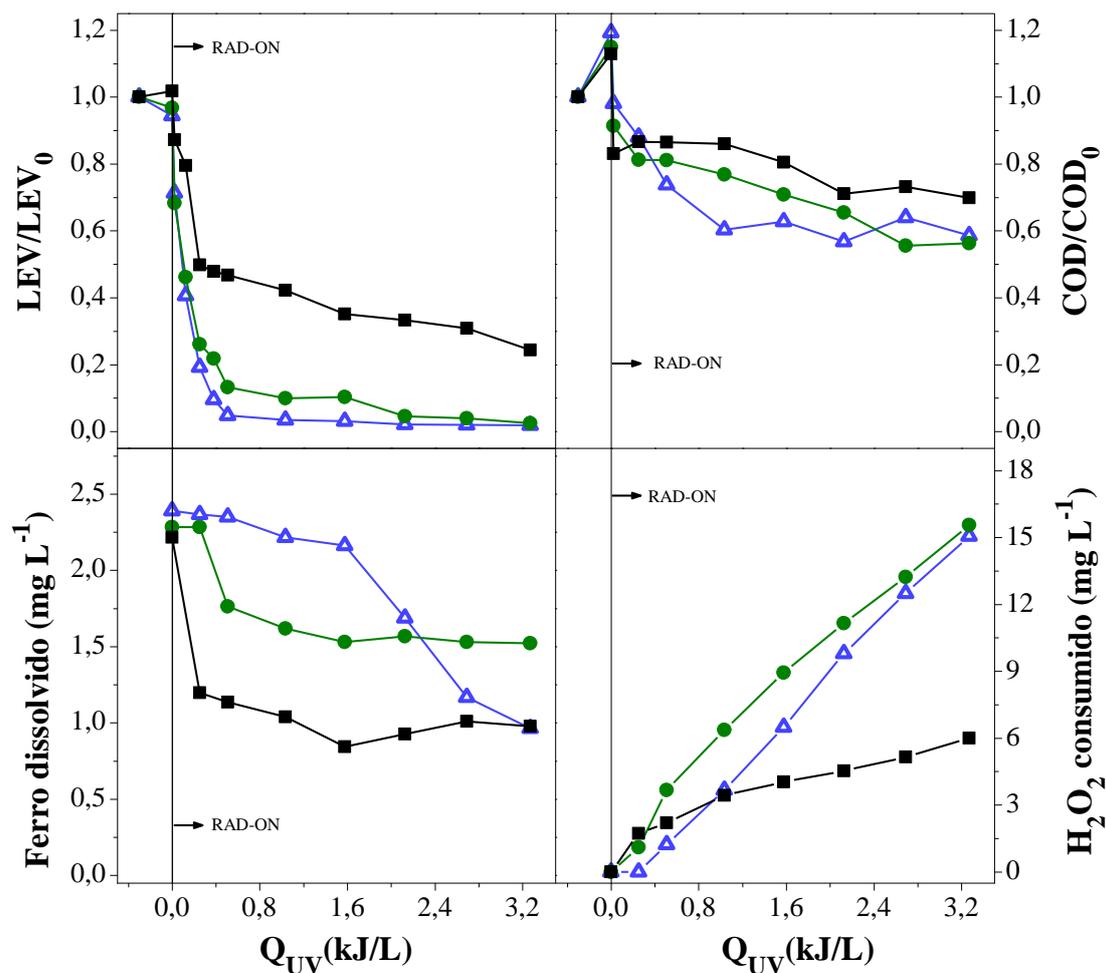
de hidrogênio em aproximadamente 45% e ao mesmo tempo, reduziu ligeiramente a taxa inicial de degradação da LEV, sugerindo que uma menor concentração de ácido húmico facilitou a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em concentrações mais elevadas, os ácidos húmicos podem agir como sequestrantes de intermediários reativos. Os resultados obtidos nesta etapa permitem fazer algumas suposições, como: a) os radicais hidroxila oxidam o ácido húmico, justificando o aumento do consumo de peróxido de hidrogênio; b) formam-se complexos entre ferro e ácido húmico, reduzindo a disponibilidade de ferro a reação; c) a presença de pequenas concentrações de ácido húmico podem facilitar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , possivelmente através de reações na fase de solução, que compensam qualquer redução na iniciação catalisada em superfície que pode ocorrer devido à adsorção e desativação no local.

#### 5.4.8 Agentes complexantes

O processo Foto-Fenton solar mediado por complexos de ferro-oxalato foi aplicado com êxito para a degradação de levofloxacinina nesse estudo. Desta forma, investigou-se a influência de outros dois ligantes que podem exercer o papel de agente sequestrante no processo: o citrato e o malato, que podem formar complexos com  $\text{Fe}^{3+}$ . Foram investigadas suas ações no processo utilizando condições semelhantes às usadas com o ácido oxálico:  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , pH 5,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ . Os complexos de Fe (III)-citrato, Fe (III)-malato e Fe (III)-oxalato foram destacados como alguns dos principais complexos de Fe (III)-carboxilato, exibindo rendimentos quânticos de formação de  $\text{Fe}^{2+}$  superiores ao complexo  $\text{FeOH}^{2+}$  ([158], [173]). Os valores dos rendimentos quânticos foram obtidos pelos autores nos seguintes valores, Fe (III)-citrato, Fe (III)-malato e Fe (III)-oxalato: 0,59, 0,51 e 0,99 mol/fóton, respectivamente, a pH 3,0 (0,05 mM de ácido mucônico (composto alvo), 0,05 mM de

Fe (III) e proporção  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilato de 1:2) em Rodríguez et al. (2009) e 0,45, 0,29 e 0,30 mol/fóton, respectivamente, a pH 4,0 ( $[\text{Fe}^{3+}] = 0,3 \text{ mM}$ , proporção molar Fe (III)-carboxilato de 1:5) foram relatados por Abrahamson et al. (1994) [158, 159]. Os efeitos do pH nos rendimentos quânticos podem estar associados à proporção molar de complexos ferro-carboxilato existente. Os resultados são apresentados na Figura 5.15.

O desempenho obtido para a oxidação da LEV com Fe (III)-oxalato (razão molar 1:3 de ferro-oxalato) foi melhor do que utilizando Fe (III)-citrato e Fe (III)-malato (razão molar 1:1 de ferro-ligante orgânico, razão tida como ótima para estes complexos [160]) no pH 5,0. Para ambos os ligantes orgânicos, citrato e malato, a taxa de degradação de LEV foi menor, com um efeito acentuado utilizando malato. Depois de um rápido decaimento inicial de LEV, a remoção total do antibiótico pareceu ser prejudicada pelo efeito competitivo da formação progressiva de subprodutos intermediários resultantes da oxidação de LEV e de intermediários resultantes da descarboxilação do ferro-citrato [118].



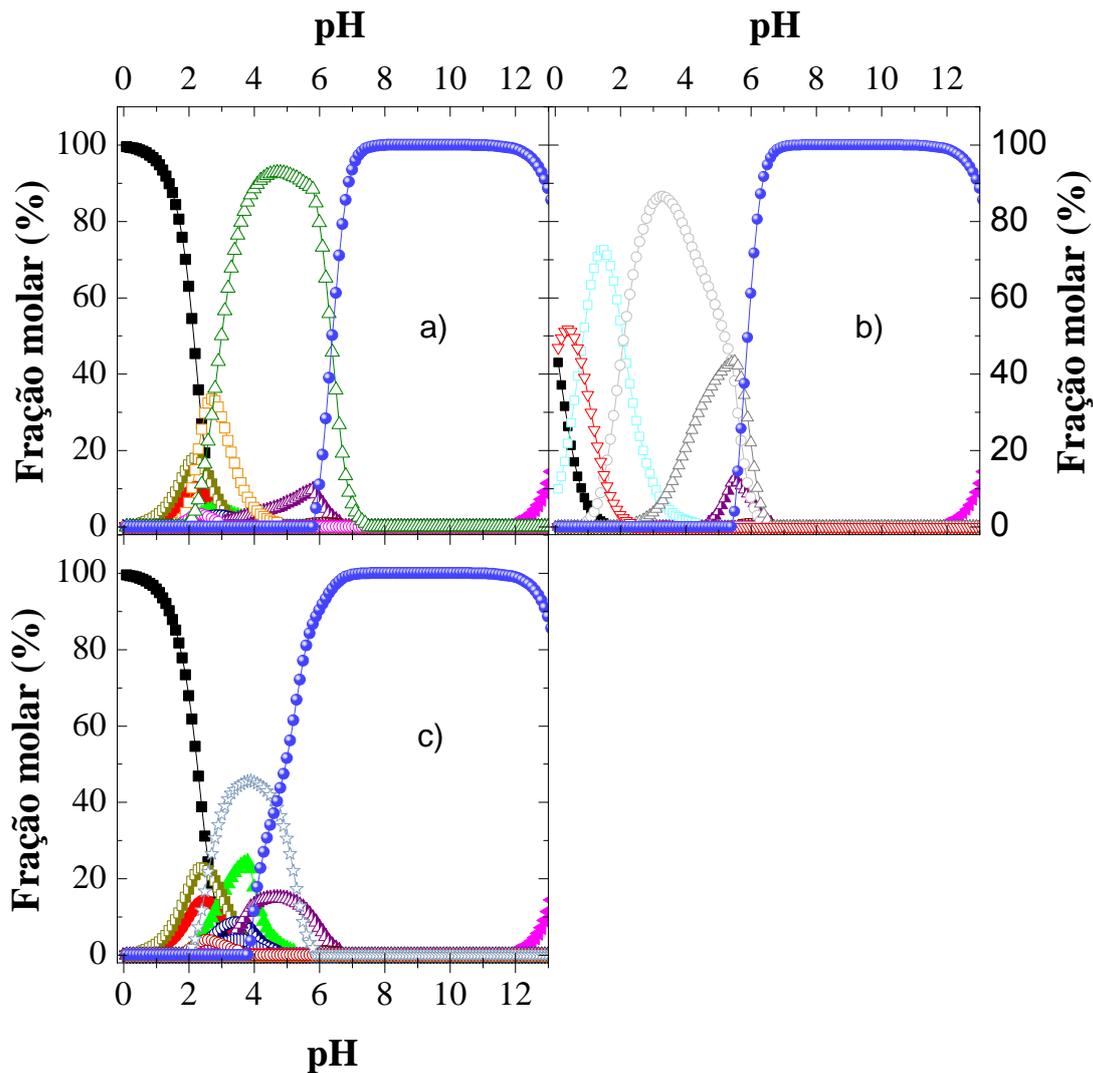
**Figura 5.15.** Avaliação do processo  $\text{Fe}^{3+}$ /Complexo de ferro/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV-Vis usando diferentes agentes complexantes. ( $\blacktriangle$ ) Oxalato (razão molar de ferro/oxalato= 1:3), ( $\blacksquare$ ) Malato (razão molar de ferro/malato= 1:1), e ( $\bullet$ ) Citrato (razão molar de ferro/citrato= 1:1). ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Figura 5.16 mostra os complexos formados pelos diferentes ligantes utilizados nas condições já indicadas. Três complexos de Fe (III)-citrato:  $\text{FeCit}$ ,  $\text{FeH}(\text{Cit})^+$  e  $\text{FeOH}(\text{Cit})^-$  são exibidos no diagrama de especiação de citrato e Fe (III) (Figura 16a), dentro do intervalo de pH de 1,7 a 7,3. A espécie predominante no pH 5,0 é o  $\text{FeOH}(\text{Cit})^-$  com frações molares de 92,4%. A considerável degradação de LEV obtida utilizando o sistema SPF mediado por complexos de ferricitrato (Figura 15) indica um rendimento quântico elevado das espécies  $\text{FeOH}(\text{Cit})^-$  para a geração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Nesta Figura 5.16, também chama a atenção o diagrama de especiação de Fe (III)-oxalato,

mostra, entre outras coisas, que as duas espécies mais fotoativas:  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$  (55,6%) e  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  (39,4%) são as espécies dominantes de ferrioxalato, representando uma fração molar total de 95% em pH 5,0. Por conseguinte, a elevada remoção da LEV obtida pelo processo corrobora à elevada fotoatividade destas espécies. Além de evitar, por exemplo, a formação de complexos com o próprio fármaco.

Esse é um ponto importante na reação, uma vez que a maior capacidade de oxidação na presença de complexos de Fe(III)-carboxilatos está principalmente associada com: a superioridade dos rendimentos quânticos na formação de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir dos complexos de Fe (III)-carboxilato em relação aos complexos de Fe (III)-hidroxi [157-159], devido à maior absorção de luz UVA; e uma possível prevenção da formação de complexos de Fe (III)-LEV ou outros complexos orgânicos de Fe (III) com baixa fotoatividade, melhorando, conseqüentemente, a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  a partir do  $\text{Fe}^{3+}$  (o que obviamente melhora a eficiência global do processo).

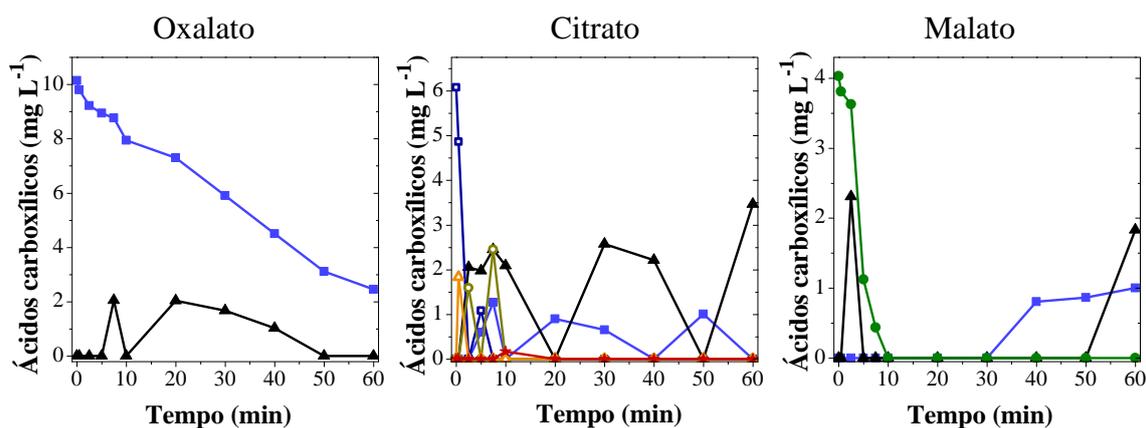
Dois complexos de Fe (III)-malato:  $\text{FeMal}^+$  e  $\text{Fe}(\text{Mal})_2^-$  são mostrados na Figura 5.16c. A fração máxima de  $\text{Fe}(\text{Mal})_2^-$  (45,6%) ocorre a pH 3,9, enquanto que, em pH 5,0 esta espécie atinge somente 30,4%, resultando em menor remoção de LEV. O que também está de acordo com a eficiência de remoção de LEV encontrado nos experimentos de degradação, onde: ferrioxalato > ferricitrato > ferrimalato (Figura 5.15).



**Figura 5.16.** Diagrama de especiação com espécies de ferro e dos ligantes utilizados em função do pH para os testes envolvendo diferentes complexantes: a) Citrato (razão ferro:ligante = 1:1), b) Oxalato (razão ferro:ligante = 1:3), c) Malato (razão ferro:ligante = 1:1). Símbolo aberto: complexos de ferro-ligante, símbolo meio fechado: complexos entre ferro e LEV e símbolos fechados: complexos de ferro e hidróxido. (—■—)  $\text{Fe}^{3+}$ , (—●—)  $\text{FeOH}^{2+}$ , (—▲—)  $\text{Fe(OH)}_2^+$ , (—▼—)  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , (—◆—)  $\text{Fe(OH)}_3(\text{aq})$ , (—◄—)  $\text{Fe(OH)}_4^-$ , (—▶—)  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ , (—●—)  $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ , (—■—)  $\text{FeHLEV}^{3+}$ , (—●—)  $\text{FeH}_2(\text{LEV})_2^{3+}$ , (—▲—)  $\text{FeH}_3(\text{LEV})_3^{3+}$ , (—▼—)  $\text{FeH}_2(\text{LEV})_3^{2+}$ , (—◆—)  $\text{FEH(LEV)}_3^+$ , (—◄—)  $\text{Fe(LEV)}_3$ , (—▶—)  $\text{FeLEV}^{2+}$ , (—◄—)  $\text{FeH(LEV)}_2^{2+}$ , (—★—)  $\text{Fe(LEV)}_2^+$ , (—◄—)  $\text{FeOH(LEV)}_2$ , (—◄—)  $\text{FeC}_2\text{O}_4^+$ , (—○—)  $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_2^-$ , (—△—)  $\text{Fe(C}_2\text{O}_4)_3^{-3}$ , (—▽—)  $\text{FeHC}_2\text{O}_4^{2+}$ , (—☆—)  $\text{Fe(MAL)}_2^-$ , (—○—)  $\text{Fe(MAL)}^+$ , (—□—)  $\text{Fe(CIT)}$ , (—○—)  $\text{FeH(CIT)}^+$ , (—△—)  $\text{FeOH(CIT)}^-$ . ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Ferro total}] = 3,58 \times 10^{-2} \text{ mM}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $T = 25^\circ\text{C}$ ). A força iônica foi calculada automaticamente pelo programa MINEQL+ [124] usando as constantes de equilíbrio da Tabela 4.2.

O sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{oxalato}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$  apresentou taxas de reação notavelmente mais elevadas a pH 5,0 ( $k_{\text{LEV}} = 6,0 \pm 0,4 \text{ L kJ}^{-1}$ ) para a degradação de LEV comparando com

as reações em que se utilizou citrato ( $k_{LEV} = 4,2 \pm 0,1 \text{ LkJ}^{-1}$ ) e malato ( $k_{LEV} = 0,52 \pm 0,02 \text{ L kJ}^{-1}$ ). O teor de COD foi reduzido em 41%, 44%, e 30% para o oxalato, citrato e malato, respectivamente, após 60 min de reação, enquanto que uma média de 15,0, 15,5 e 5,6  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi consumido, na mesma ordem. Uma precipitação de ferro foi observada no início da reação quando se utilizou o malato, o que justifica o consumo inferior de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uma maior concentração de ferro dissolvido, após 60 min de reação, utilizando citrato pode estar associada aos ácidos carboxílicos formados durante a reação, incluindo o ácido oxálico, o qual foi detectado por HPLC. Como pode ser visto na Figura 5.17.

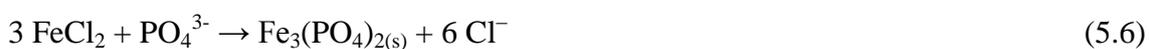
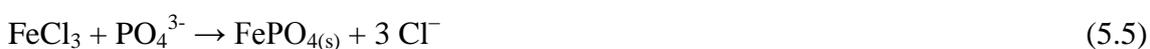
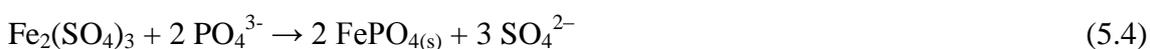
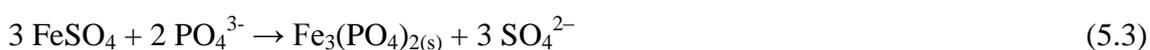


**Figura 5.17.** Concentração de ácidos carboxílicos durante as reações de oxidação da levofloxacina utilizando diferentes ligantes (Oxalato, Citrato e Malato). (■) ácido oxálico, (▲) ácido fórmico, (□) ácido cítrico, (○) ácido acético, (△) ácido succínico, (★) ácido shikímico, (●) ácido málico.

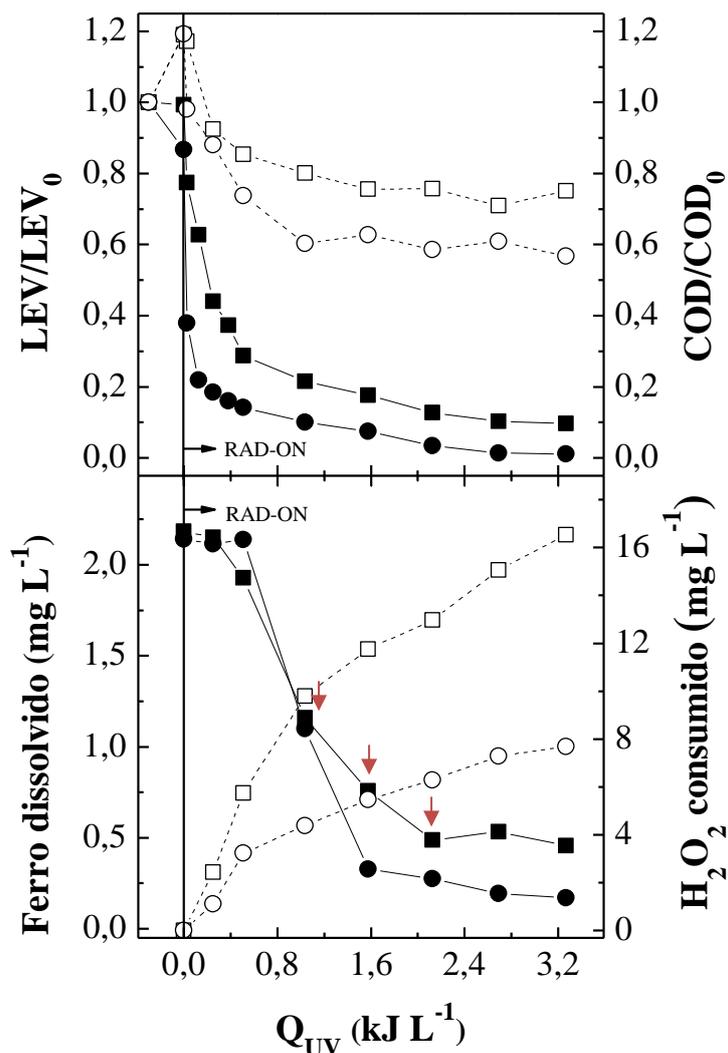
#### 5.4.9 Influência de uma matriz real

Foram realizados experimentos com o processo SPFF em um efluente proveniente de uma estação de tratamento de esgoto sanitário adicionando-se LEV em uma concentração final de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses experimentos foram feitos para avaliar a influência de uma matriz real na degradação da LEV. Como pode ser observado nas características do efluente (Tabela 4.1), o íon fosfato está presente em elevada

concentração na matriz selecionada. A presença de fosfato em alta concentração pode ser um problema para o processo Fenton, pois a precipitação química do fósforo com sais de ferro pode ocorrer com ambas as formas de ferro, ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e/ou férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), e reduzir drasticamente a eficiência de oxidação da reação foto-Fenton, como mostram as Equações 5.3-5.6 [161].



A Figura 5.18 apresenta os perfis de degradação da LEV em água ultrapura e em efluente sanitário adicionando LEV em pH 5,0 e com uma razão molar de 1:3  $\text{Fe}^{3+}$ /oxalato. Sob tais condições, a degradação da LEV e a remoção de COD ocorreram a uma taxa constante, na primeira fase (até 10 min ou  $0,51 \text{ kJ L}^{-1}$ ), com 86% e 71% para a remoção de LEV e mineralização de 27% e 15% em água ultrapura e efluente doméstico, respectivamente.



**Figura 5.18.** Degradação da LEV em efluente doméstico fortificado com  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de LEV (■, □) e em água ultrapura (●, ○) usando o processo SPFF. Símbolos fechados: eixo da esquerda, símbolo aberto: eixo da direita, (↓) adições de ferro durante a reação. ( $[\text{LEV}]_0 = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:3,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 41,6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A menor eficiência tanto para degradação do composto, quanto para redução do COD nos testes com o efluente sanitário indica a formação e a precipitação ferro-fosfato, o que afeta a velocidade da reação, além da questão de se ter uma maior quantidade de matéria orgânica, mas a primeira justificativa tem um impacto muito maior neste caso. A diminuição do ferro dissolvido com aumento simultâneo do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  está provavelmente ligada a estes dois motivos citados acima: formação de  $\text{FePO}_{4(s)}$  [118, 162] e da concorrência pelo radical hidroxila entre os compostos orgânicos já existentes

no efluente real e a LEV (aumento da carga orgânica). Como resultado, torna-se ainda mais difícil a oxidação do antibiótico, reduzindo a degradação de LEV e a mineralização da matéria orgânica. A adição extra da fonte de ferro foi necessária nos experimentos com matriz real para estender a reação. Para tanto, foram adicionadas quantidades sucessivas de  $\text{Fe}^{3+}$ , para manter uma concentração mínima de ferro em solução (adicionando de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$  de ferro durante a reação).

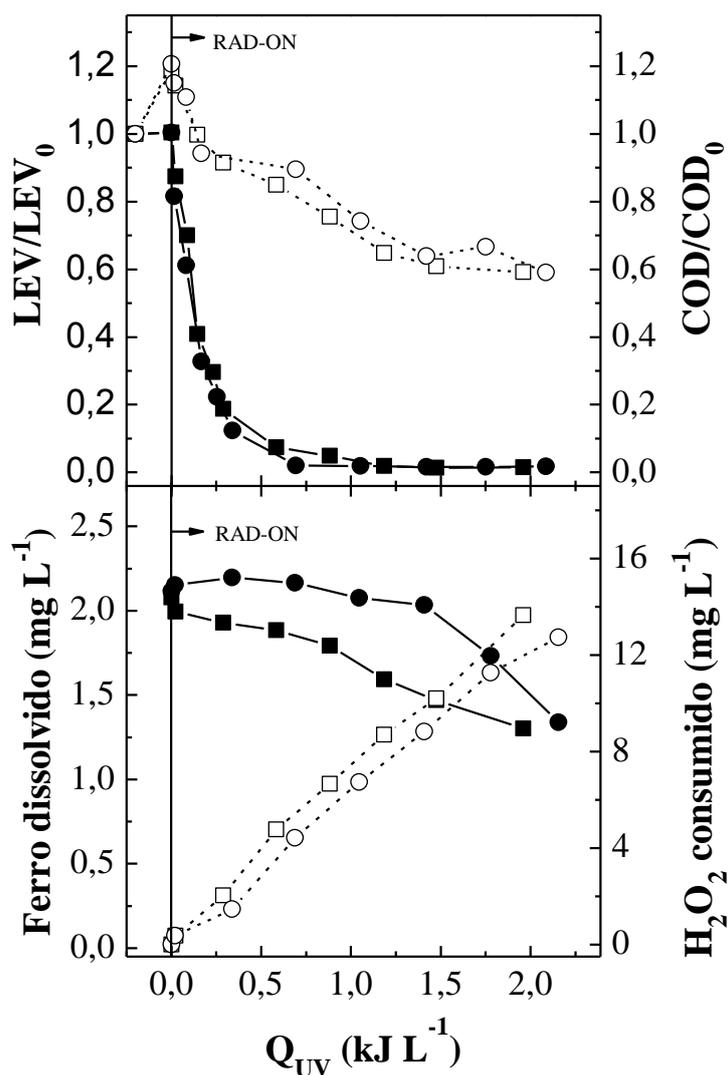
Pereira, Queirós, Reis, Nunes, Borges, Boaventura e Vilar [118] realizaram experimentos de SPFF em um efluente doméstico com um *spike* de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de oxitetraciclina (OTC) e os resultados mostraram uma lenta cinética de remoção de OTC e uma menor redução de COD. Os autores atribuíram essa redução da oxidação, principalmente, a precipitação de  $\text{FePO}_4(\text{s})$ . Já num efluente menos complexo (efluente de piscicultura) os autores obtiveram resultados similares aos obtidos com o fármaco em água deionizada.

### 5.5 Degradação da LEV em planta-piloto

Foi realizado um experimento na planta-piloto CPC para avaliar a degradação da LEV pelo processo  $\text{Fe}^{3+}$ /oxalato/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UVA-Vis sob radiação solar, utilizando as melhores condições determinadas em experimentos em escala de bancada ( $[\text{LEV}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , 1:3 razão molar de ferro/oxalato,  $\text{pH}_0 = 5,0$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ mg L}^{-1}$  ( $\sim 0,6 \text{ mM}$ )). Os resultados foram coletados em um dia de baixa radiação ( $T = 18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 24 \pm 2 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ) e comparados com ensaio em escala laboratorial usando  $I = 27,8 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ . Os resultados são mostrados na Figura 5.19.

Observa-se que os resultados obtidos em planta piloto foram muito semelhantes aos obtidos em escala laboratorial. O processo SPFF exibiu perfis de degradação da LEV e redução de COD semelhantes, atingindo uma completa remoção da LEV (com  $k_{\text{piloto}} =$

$4,8 \pm 0,2 \text{ L kJ}^{-1}$  em comparação com  $k_{\text{lab}} = 5,8 \pm 0,2 \text{ L kJ}^{-1}$ ) e 41% de mineralização após 60 min de radiação, resultados semelhantes ao obtido no foto-reator de escala laboratorial. A pequena diferença entre o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de ferro dissolvido pode estar relacionada com a temperatura mais baixa utilizada no experimento com a planta piloto, no entanto, esta variação não foi relevante para afetar a eficiência da reação.

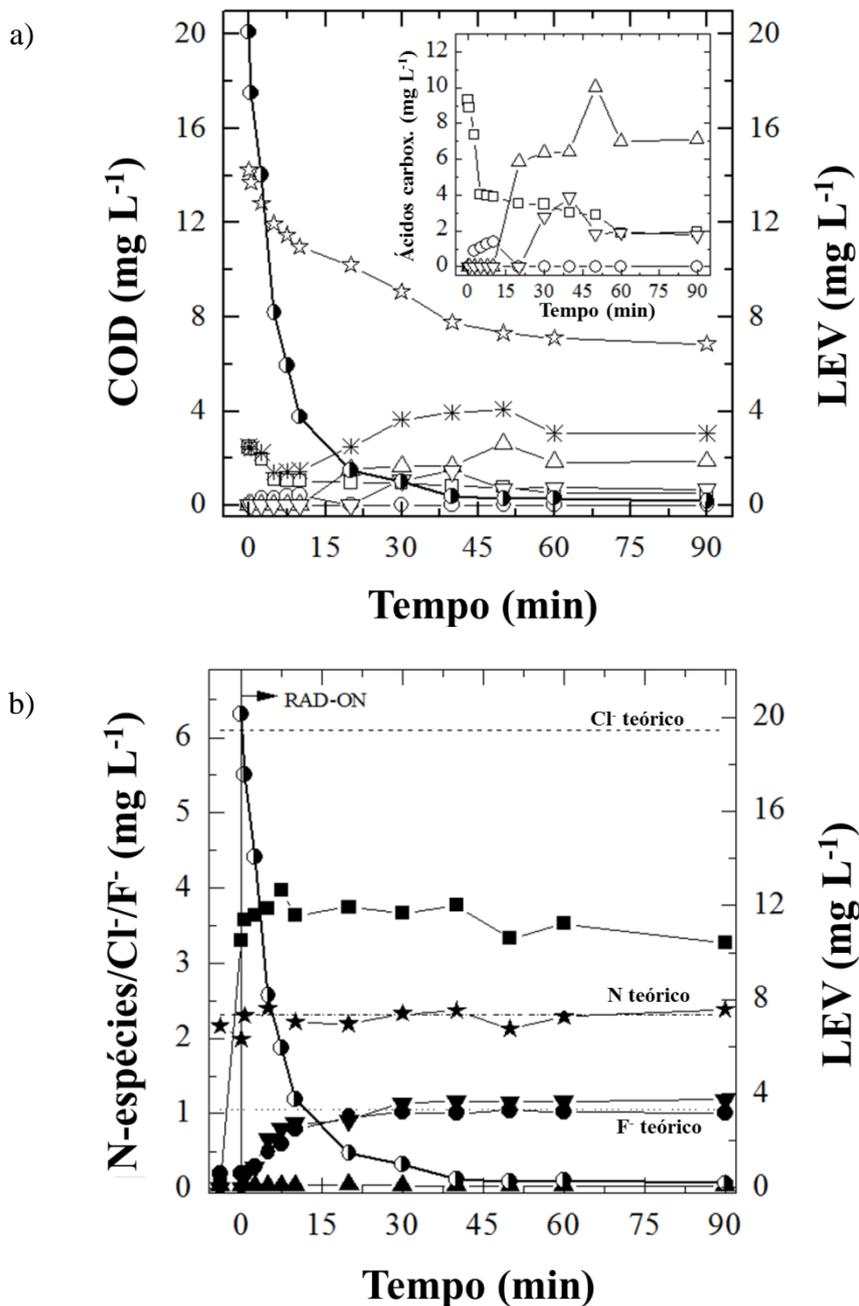


**Figura 5.19.** Comparação entre a escala de bancada (●,○) e planta-piloto (■,□). Escala de bancada:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 27,8 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ . Planta-piloto:  $T = 18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 23,7 \pm 1,6 \text{ W}_{UV} \text{ m}^{-2}$ . Símbolos aberto: eixo da direita. Símbolo fechado: eixo da esquerda. ( $[LEV]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,0$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , razão molar de ferro/oxalato de 1:3 e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Esses resultados são muito importantes, uma vez que podem permitir um escalonamento futuro desse processo para a remoção de micropoluentes presentes em efluentes domésticos.

No decorrer da reação, foram detectados alguns ácidos carboxílicos de baixo peso molecular (LMWCA) e espécies aniônicas que auxiliaram na confirmação da degradação completa da LEV e isso ajudou também a elucidar quais foram alguns dos produtos finais obtidos após o processo oxidativo. De acordo com os LMWCA analisados, os ácidos: oxálico, tartrônico, fórmico e cítrico foram detectados, como mostrado na Fig. 5.20a. Após 90 min de reação, a diferença entre a soma de ácidos carboxílicos identificados ( $3,03 \text{ mg L}^{-1}$ ) e DOC total ( $6,84 \text{ mg L}^{-1}$ ) sugerem a formação de outros compostos orgânicos não identificados.

As espécies de flúor e nitrogênio também foram avaliadas durante a degradação de LEV usando a reação foto-Fenton mediada por ferrioxalato no experimento de planta piloto (Figura 5.20b). Com o passar da reação, a quantidade total de espécies de fluoreto e nitrogênio libertadas para a solução se tornava cada vez mais semelhante à quantidade teórica de nitrogênio e fluoreto presentes na molécula de LEV, indicando assim que a molécula de LEV estava sendo totalmente destruída, como pode ser visto no perfil de concentração de LEV. O cloro proveniente da fonte de ferro não atingiu a concentração teórica, provavelmente devido à formação de ácidos carboxílicos clorados não identificados.



**Figura 5.20.** a) Ácidos carboxílicos identificados no ensaio de planta-piloto: (□) Ácido oxálico, (○) Ácido tartárico, (△) Ácido fórmico, (▽) Ácido cítrico, (☆) COD total, (※) Soma do DOC dos ácidos tartárico, fórmico e cítrico, (●) Levofloxacina. b) Concentrações de nitrogênio, cloreto e flúor em ensaio de planta piloto. (■) Cloreto, (●) Fluoreto, (▲) Nitrato, (▼) Nitrito, (★) Nitrogênio total. Símbolo semipreenchido: eixo direito. Demais símbolos: eixo esquerdo. Linhas de traço: Quantidade teórica. ( $[LEV_0] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5$ , relação molar ferro/oxálico de 1:3,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $T = 18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $I = 24 \pm 2 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ).

Na Tabela 5.1 pode-se observar um resumo de todos os parâmetros avaliados no processo foto-Fenton solar e suas respectivas cinéticas de pseudo-primeira ordem.

### 5.6 Degradação da LEV por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC

Após a realização dos experimentos envolvendo o Foto-Fenton solar, foram também testadas algumas situações em um diferente reator de escala de laboratório com o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC.

Para a degradação da LEV foram obtidos bons resultados, mostrando um aumento de eficiência considerável quando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foi aumentada. Testou-se nesta etapa a influência da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação, a adição de Fe<sup>2+</sup> como um auxiliador na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diferentes tipos de lâmpadas e a influência da irradiação. Lembrando que estes testes foram realizados, diferente de boa parte dos experimentos apresentados até aqui, com efluente doméstico (assim como no tópico 5.6.9) com um *spike* de 2 mg L<sup>-1</sup> de LEV.

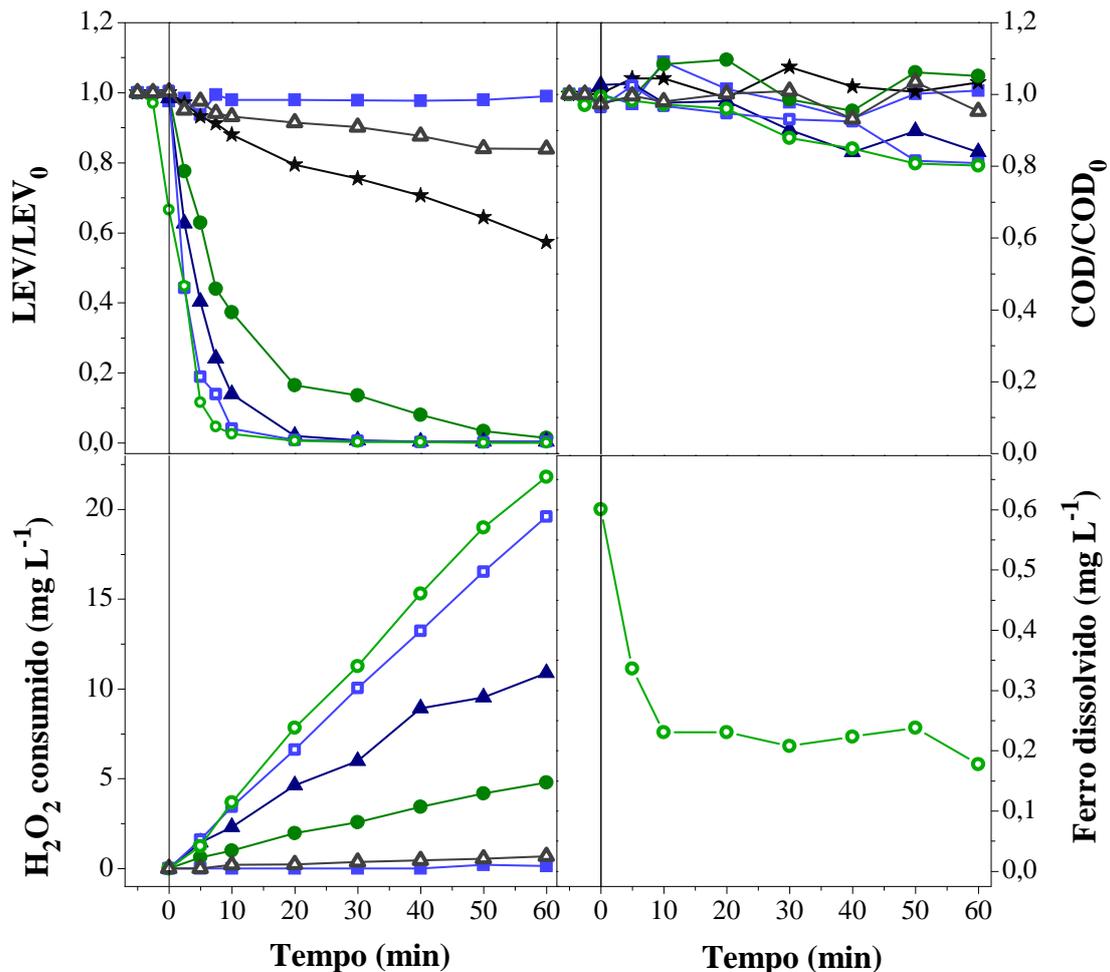
Os resultados estão apresentados na Figura 5.21, que mostra, entre outras coisas, que as taxas de degradação e mineralização aumentam significativamente com a disponibilidade de peróxido de hidrogênio na reação, sendo quase duas vezes superior para a dose inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 40 mg L<sup>-1</sup> quando comparada com a dose de 10 mg L<sup>-1</sup>, obtendo constantes cinéticas de 0,19 e 0,35 L kJ<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 5.3). Para as dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superiores a 40 mg L<sup>-1</sup>, as taxas de reação permanecem praticamente inalteradas. Shu et al. [163], relataram que quando um equilíbrio entre os radicais hidroxila e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é alcançado, um aumento na concentração de peróxido de hidrogênio não significará um aumento na concentração de radicais livres disponíveis na solução. Além disso, maiores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poderiam inibir a taxa de reação, uma vez que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode atuar como um agente sequestrante de radicais hidroxila (Equação 5.10) [164-166]. Adicionalmente, os radicais hidroxila gerados em alta concentração dimerizam em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Equação 5.11). Os radicais peróxi

produzidos (Equação. 5.1) também podem resultar em outras vias de reação (Equações 5.12–3.14) [167-169].



Com a adição de uma pequena concentração de  $Fe^{2+}$  ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) ao sistema, houve também uma pequena melhora na taxa de degradação do antibiótico. A intenção desta adição era auxiliar a degradação a partir de uma reação de Fenton/foto-Fenton concomitante à reação  $H_2O_2/UVC$ . Comparando as duas reações, com e sem o uso do ferro, pode-se observar um aumento da taxa em aproximadamente 1,2 vezes, obtendo constantes cinéticas de  $0,35$  e  $0,41 \text{ L kJ}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 5.3). Embora possa ser observada (Figura 5.21) uma queda brusca na concentração do ferro ao iniciar o experimento, caindo para menos da metade em apenas 10 min de reação.

A utilização apenas de peróxido de hidrogênio, mostrou que o uso do  $H_2O_2$  como agente oxidante não era satisfatório para a degradação do antibiótico, o que já era de se esperar. Por outro lado, a fotólise da LEV por luz UVC rendeu uma degradação de aproximadamente 40% da concentração inicial do antibiótico em 60 min. Um resultado até expressivo, porém incomparável com os resultados obtidos com a oxidação a partir do radical hidroxila, gerado nas reações de  $H_2O_2/UVC$  e  $H_2O_2/Fe^{2+}/UVC$ , que atingiram valores abaixo do limite de detecção em quase todos os testes realizados.



**Figura 5.21.** Avaliação da degradação da LEV com a utilização do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC em diferentes situações. (■) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (★) UVC, (●) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 10 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, (▲) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 20 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, (□) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 40 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, (▲) UVA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 40 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (○) UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 40 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> + Fe<sup>2+</sup> = 0,5 mg L<sup>-1</sup>.

Em relação à mineralização obtida pelos processos testados neste item, os valores não foram satisfatórios, atingindo o máximo de 20% no teste utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UVC. Vale destacar, negativamente, o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC utilizando apenas 10 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio (concentração mais baixa testada), onde praticamente inexistiu a mineralização do poluente, mesmo com a sua degradação ao fim dos 60 min de reação (atingindo valor próximo ao limite de detecção). Os demais obtiveram valores próximos, 16% para a concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 19% para a concentração de 40 mg L<sup>-1</sup>.

A substituição da lâmpada UVC por uma lâmpada UVA só demonstrou a ineficácia da mesma, uma vez que, mesmo utilizando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com melhor desempenho (40 mg L<sup>-1</sup>), os resultados obtidos foram piores que os obtidos pelo uso da radiação UVC apenas. O que já era esperado, uma vez que o comprimento de onda necessário para a clivagem da molécula de peróxido de hidrogênio é em torno de 220 nm [170], o que em geral pode ser obtido pelas lâmpadas de UVC (200 - 280 nm, tendo seu pico de emissão em 254 nm). Em contrapartida, as lâmpadas UVA trabalham com uma faixa diferente de emissão, que está entre 315 - 400 nm, fora da faixa de interesse, justificando a sua baixa eficiência [171], o que era um resultado previsível.

Embora as taxas de degradação da LEV aumentem significativamente com a dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quantidades maiores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são consumidas. Além disso, no final dos experimentos, obtêm-se maiores concentrações residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando se utilizam altas dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sendo talvez necessário um sistema subsequente para a completa decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente nas águas residuais antes de seu descarte para o corpo receptor.

**Tabela 5.3.** Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem das reações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC.

Processo	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	K (L kJ <sup>-1</sup> )	Erro	R <sup>2</sup>
UVC	-	-	0,0249	7,85826*10 <sup>-4</sup>	0,989
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC	10	-	0,18903	0,00664	0,987
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC	20	-	0,32228	0,02944	0,915
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC	40	-	0,3501	0,03953	0,876
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC/Fe <sup>2+</sup>	40	0,5	0,40851	0,03254	0,940
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA	40	-	0,00901	7,2728*10 <sup>-4</sup>	0,933

**Tabela 5.1.** Valores das constantes da cinética de pseudo-primeira ordem das reações de degradação da LEV para várias condições testadas.

Exp	Processo	Ligante Orgânico (OL)	pH	Fe <sup>3+</sup> :OL razão molar	Condições iniciais						Modelo de Pseudo-primeira ordem	
					<i>I</i> (W <sub>UV</sub> m <sup>-2</sup> )	<i>T</i> (°C)	Íon/sequestrador	[LEV] (mg L <sup>-1</sup> )	[Fe <sup>3+</sup> ]ou[Fe <sup>2+</sup> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	[Levofloxacina]	
											<i>k</i> <sub>LEV</sub> <sup>a</sup> (L kJ <sup>-1</sup> )	<i>R</i> <sup>2</sup>
1	SPFF	Oxalato	6,0	1:3	41,6	25	-	20	1,0	20	0,89 ± 0,01	0,922
2	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	-	20	1,0	20	1,57 ± 0,02	0,995
3	SPFF	Oxalato	4,0	1:3	41,6	25	-	20	1,0	20	2,72 ± 0,10	0,983
4	SPFF	Oxalato	3,0	1:3	41,6	25	-	20	1,0	20	3,29 ± 0,20	0,997
5	SPFF	Oxalato	6,0	1:3	41,6	25	-	20	2,0	20	3,05 ± 0,20	0,988
6	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	-	20	2,0	20	6,00 ± 0,40	0,994
7	CSPF	-	6,0	-	41,6	25	-	20	1,0	20	0,14 ± 0,21	0,701
8	CSPF	-	5,0	-	41,6	25	-	20	1,0	20	0,49 ± 0,02	0,754
9	CSPF	-	4,5	-	41,6	25	-	20	1,0	20	1,18 ± 0,10	0,913
10	CSPF	-	4,0	-	41,6	25	-	20	1,0	20	1,53 ± 0,12	0,928
11	CSPF	-	3,5	-	41,6	25	-	20	1,0	20	1,90 ± 0,15	0,977
12	CSPF	-	3,0	-	41,6	25	-	20	1,0	20	3,77 ± 0,21	0,864
13	CSPF	-	5,0	-	41,6	25	-	20	2,0	20	2,32 ± 0,07	0,950
14	CSPF	-	3,0	-	41,6	25	-	20	2,0	20	5,58 ± 0,11	0,831
15	UVA	-	5,0	-	41,6	25	-	20	-	-	0,04 ± 0,01	0,920
16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	5,0	-	-	25	-	20	-	20	0,02 ± 0,01	0,978
17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVA	-	5,0	-	41,6	25	-	20	-	20	0,06 ± 0,02	0,769
18	UVC	-	5,0	-	-	25	-	20	-	-	0,17 ± 0,02	0,978
19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UVC	-	5,0	-	-	25	-	20	-	20	1,24 ± 0,10	0,992
20	Fenton	-	5,0	-	-	25	-	20	2,0	20	3,17 ± 0,13	0,797
21	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	-	2,0	2,0	20	4,70 ± 0,5	0,942
22	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	25	-	2,0	2,0	20	4,80 ± 0,9	0,814
23	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	25	-	5,0	2,0	20	5,46 ± 0,21	0,946
24	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	25	-	10	2,0	20	5,78 ± 0,12	0,957
25	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	25	-	20	2,0	20	5,64 ± 0,11	0,971
26	SPFF	Oxalato	5,0	1:9	41,6	25	-	20	2,0	20	5,36 ± 0,05	0,990
27	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	15	-	20	2,0	20	5,36 ± 0,12	0,990
28	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	35	-	20	2,0	20	6,98 ± 0,13	0,983

29	SPFF	Oxalato	5,0	1:6	41,6	45	-	20	2,0	20	8,09 ± 0,17	0,986
30	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	27,8	25	-	20	2,0	20	5,83 ± 0,08	0,995
31	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	59,9	25	-	20	2,0	20	4,37 ± 0,11	0,968
32	SPFM	Malato	5,0	1:1	41,6	25	-	20	2,0	20	0,52 ± 0,02	0,394
33	SPFC	Citrato	5,0	1:1	41,6	25	-	20	2,0	20	4,16 ± 0,11	0,927
34	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	D-mannitol	20	2,0	20	0,48 ± 0,01	0,957
35	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	Ácido húmico	20	2,0	20	3,93 ± 0,09	0,914
36	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	NaN <sub>3</sub>	20	2,0	20	0,88 ± 0,02	0,979
37	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20	2,0	20	4,26 ± 0,11	0,992
38	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	20	2,0	20	6,86 ± 0,18	0,988
39	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	2,0	20	7,79 ± 0,21	0,988
40	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	Cl <sup>-</sup>	20	2,0	20	7,05 ± 0,17	0,957
41 <sup>*</sup>	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	23,7 ± 1,6	18 ± 2	-	20	2,0	20	4,83 ± 0,24	0,983
42 <sup>**</sup>	SPFF	Oxalato	5,0	1:3	41,6	25	-	2,0	2,0	20	2,63 ± 0,16	0,924

<sup>a</sup>Constante cinética de pseudo-primeira ordem para a degradação da levofloxacin

\* Experimento na planta-piloto

\*\* Experimento com efluente real.

## 6. Conclusões

A degradação da levofloxacina (LEV) por meio do processo foto-Fenton solar mediado por complexos de ferrioxalato (SPFF) obteve resultados promissores, tanto em escala de bancada quanto em escala piloto, em condições de pH perto da neutralidade e utilizando baixas concentrações de ferro ( $[\text{Fe}^{3+}] \leq 2 \text{ mg / L}$ ). O pH e a concentração de ferro se mostraram parâmetros de importância primordial para a cinética da reação. O papel do pH pode ser explicado pelas espécies dos complexos férricos formadas, sendo algumas mais solúveis e fotoativas do que outras.

O SPFF com fração molar de ferro/oxalato de 1:3 e  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  obteve valores de  $k_{\text{LEV}}$  1,8, 3,2 e 8,9 vezes maiores para os pH 4,0, 5,0 e 6,0, respectivamente, comparando com o processo foto-Fenton solar convencional (CSPF). Para remoção de COD, foram obtidos aumentos percentuais de 25, 7,7 e 13,2 para o SPFF em pH 4,0, 5,0 e 6,0, respectivamente, quando comparados com CSPF.

Embora a degradação de LEV seja principalmente atribuída aos radicais hidroxila, outros radicais formados durante a fotodecarboxilação de complexos de ferrioxalato também podem desempenhar um papel importante nesta degradação.

Em geral, os íons inorgânicos ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) não interferem nas remoções de LEV, embora se tenha observado uma ligeira diminuição na taxa cinética na presença de  $\text{NH}_4^+$ , obtendo uma ordem de eficiência:  $\text{NH}_4^+ < \text{sem íons} < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- = \text{HCO}_3^-$  após 60 min ( $3,3 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ) da reação. A irradiação ( $27,8 - 59,9 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ), por sua vez, não influenciou significativamente a taxa de degradação da LEV. Temperaturas de solução mais elevadas levaram a uma remoção de LEV ligeiramente mais rápida com valor de  $k_{\text{LEV}}$  a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  sendo aproximadamente 1,5 vezes maior do que a encontrada na reação usando  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . O desempenho da oxidação de LEV utilizando complexos de Fe (III)-oxalato (fração molar de ferro-oxalato de 1:3) teve um desempenho superior quando

comparada com as reações utilizando complexos de Fe (III)-citrato e Fe (III)-malato (fração molar ferro/ligante orgânico de 1:1) em pH 5,0.

Os experimentos realizados utilizando esgoto doméstico fortificado com LEV apresentaram uma cinética de remoção de LEV mais lenta e uma menor redução de COD devido principalmente à precipitação de  $\text{FePO}_4(\text{s})$  (que pode inviabilizar o processo, se não houver uma estratégia para perpetuar a reação), além da competição existente entre o composto alvo e a matéria orgânica existente no efluente, já que o radical hidroxila é não seletivo.

Os ácidos oxálico, fórmico, cítrico e tartrônico foram gerados durante o processo SPFF a escala piloto. Além disso, a quantidade total de espécies de fluoreto e nitrogênio libertadas para a solução é semelhante à quantidade teórica dos mesmos presentes na molécula de LEV, sugerindo a destruição completa do composto alvo.

Para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$  foram também obtidos bons resultados para a degradação da LEV, mostrando um aumento de eficiência considerável quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também foi aumentada. As taxas de degradação foram quase três vezes superiores para a dose inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  quando comparada com a dose de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

A adição de uma pequena concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) ao sistema, proporcionou uma pequena melhora na taxa de degradação do antibiótico, obtendo um aumento da taxa em aproximadamente 1,2 vezes.

Em relação à mineralização, os valores não foram satisfatórios, atingindo o máximo de 20% no teste utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UVC}$ . E a substituição da lâmpada UVC por uma lâmpada UVA só demonstrou a ineficácia da mesma frente à lâmpada utilizada anteriormente, obtendo resultados piores do que uso da radiação UVC apenas.

## 7. Sugestões de trabalhos futuros

Algumas sugestões podem ser avaliadas para trabalhos futuros, como por exemplo:

- Degradação da Levofloxacin em concentrações mais baixas, na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;
- Degradação de mistura de fármacos ou micropoluentes para avaliar o efeito sinérgico dos mesmos;
- Avaliação de toxicidade dos sub-produtos gerados;
- Determinação das vias de oxidação;
- Investigar mais o processo envolvendo complexos de citrato, uma vez que se mostrou efetivo;
- Utilizar um processo biológico acoplado para aumentar a mineralização, uma vez que boa parte dos produtos formados é biodegradável;
- Avaliação de outros processos oxidativos avançados.

## Referências

- [1] C. G. Daughton, T. A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives* 107:6 (1999) 907-938.
- [2] T. A. Ternes, W. Giger, A. Joss, Introduction in: T. A. Ternes e A. Joss, *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management*, London: IWA Publishing (2006).
- [3] C. Blasco e Y. Picó, Prospects for combining chemical and biological methods for integrated environmental assessment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28:6 (2009) 745–757.
- [4] C. Rodrigues-Silva, M. G. Maniero, M. S. Peres, J. R. Guimarães, Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados, *Química Nova* 37:5 (2014) 868-885.
- [5] C. Hignite e D. L. Azarnoff, (1977) Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sciences* 20:2 (1977) 337-341.
- [6] L. H. Keith, (1976) Recent advances in the identification and analysis of organic pollutants in water. *Life Sciences* 19:11 (1976) 1631-1635.
- [7] M. D. Hernando, M. Mezcua, A. R. Fernandez-Alba, D. Barcelo, Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta* 69:2 (2006) 334-342.
- [8] World Health Organization, *Antimicrobial resistance: global report on surveillance*, WHO, Genebra, 2014. ISBN: 978 92 4 156474 8.

- [9] Center for Disease Dynamics, Economics & Policy, *The State of the World's Antibiotics*, Washington, D.C., 2015.
- [10] T. P. Van Boeckel, S. Gandra, A. Ashok, Q. Caudron, B. T. Grenfell, S. A. Levin, R. Laxminarayan, Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data, *The Lancet Infectious Diseases* 14:8 (2014) 742–750.
- [11] Y. Xiao, H. Chang, A. Jia, J. Hu, Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1214:1-2 (2008) 100-108.
- [12] K. Fent, A. A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology* 76:2 (2006) 122-159.
- [13] H. T. Lai e J. J. Lin, Degradation of oxolinic acid and flumequine in aquaculture pond waters and sediments, *Chemosphere* 75:4 (2009) 462-468.
- [14] T. An, H. Yang, W. Song, G. Li, H. Luo, W. J. Cooper, Mechanistic Considerations for the Advanced Oxidation Treatment of Fluoroquinolone Pharmaceutical Compounds using TiO<sub>2</sub> Heterogeneous Catalysis, *The Journal of Physical chemistry A* 114:7 (2010) 2569–2575.
- [15] B. De Witte, J. Dewulf, K. Demeestere, H. Van Langenhove, Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water, *Journal of Hazardous Materials* 161:2–3 (2009) 701–708.
- [16] C. Liu, V. Nanaboina, G. V. Korshin, W. Jiang, Spectroscopic study of degradation products of ciprofloxacin, norfloxacin and lomefloxacin formed in ozonated wastewater, *Water Research* 46:16 (2012) 5235–5246.
- [17] C. Bojer, J. Schöbel, T. Martin, M. Ertl, H. Schmalz, J. Brey, Clinical wastewater treatment: Photochemical removal of an anionic antibiotic (ciprofloxacin) by

mesostructured high aspect ratio ZnO nanotubes, *Applied Catalysis B: Environmental* 204 (2017) 561–565.

[18] M. Cleuvers, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59:3 (2004) 309-315.

[19] R. P. Schwarzenbach, B. I. Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, U. von Gunten, B. Wehrli, (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems, *Science* 313:5790 (2006) 1072-1077.

[20] W. J. Cosgrove e F. R. Rijsberman, *World Water Vision: Making Water Everybody's Business*, World Water Council (2000), London, Earthscan.

[21] R. P. Schwarzenbach, T. Egli, T. B. Hofstetter, U. von Gunten, B. Wehrli, *Global Water Pollution and Human Health*, *Annual Review of Environment and Resources* 35 (2010) 109–136.

[22] S. Webb, T. Ternes, M. Gilbert, K. Olejniczak, Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water, *Toxicology Letters* 142:3 (2003) 157-167.

[23] R. V. Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy, Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane, *Water Research* 45:20 (2011) 6737–6744.

[24] V. Yangali-Quintanilla, A. Sadmani, M. McConville, M. Kennedy, G. Amy, A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes, *Water Research* 44:2 (2010) 373-384.

[25] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, Nova York 2003.

- [26] M. Shao, X. Y. Tang, Y. H. Zhang, W. J. Li, City clusters in China: air and surface water pollution, *Frontiers in Ecology and the Environment* 4 (2006) 353–361.
- [27] K. Kümmerer, A. al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere* 40:7 (2000) 701-710.
- [28] S.-W. Nam, B.-J. Jo, Y. Yoon, K.-D. Zoh, Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant, *Chemosphere* 95 (2014) 156–165.
- [29] T. A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist, Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment, *Environmental Science & Technology* 38:20 (2004) 392A–399A.
- [30] D. E. Helbling, J. Hollender, H.-P. E. Kohler, H. Singer, K. Fenner, High-Throughput Identification of Microbial Transformation Products of Organic Micropollutants, *Environmental Science and Technology* 44:17 (2010) 6621–6627.
- [31] A. D. Vethaak, J. Lahr, S. M. Schrap, A. C. Belfroid, G. B. Rijs, A. Gerritsen, J. de Boer, A. S. Bulder, G. C. Grinwis, R. V. Kuiper, J. Legler, T. A. Murk, W. Peijnenburg, H. J. Verhaar, P. de Voogt, An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands, *Chemosphere* 59:4 (2005) 511-24.
- [32] C. R. Tyler, S. Jobling, Roach, Sex, and Gender-Bending Chemicals: The Feminization of Wild Fish in English Rivers, *BioScience* 58:11 (2008) 1051-1059.
- [33] N. J. Niemuth, R. D. Klaper, Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish, *Chemosphere* 135 (2015) 38–45.
- [34] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK, *Water Research* 42:13 (2008) 3498–3518.

- [35] Y. Yoon, J. Ryu, J. Oh, B.-G. Choi, S. A. Snyder, Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea), *Science of the Total Environment* 408:3 (2010) 636–643.
- [36] S. Kern, K. Fenner, H. P. Singer, R. P. Schwarzenbach, J. Hollender, Identification of transformation products of organic contaminants in natural waters by computer-aided prediction and high-resolution mass spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 7039–7046.
- [37] L. Proia, G. Lupini, V. Osorio, S. Pérez, D. Barceló, T. Schwartz, S. Amalfitano, S. Fazi, A.M. Romání, S. Sabater, Response of biofilm bacterial communities to antibiotic pollutants in a Mediterranean river, *Chemosphere*92:9 (2013) 1126–1135.
- [38] T. A. Ternes, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*32:11 (1998) 3245–3260.
- [39] M. Stumpf, T. A. Ternes, R. D. Wilken, S. V. Rodrigues, W. Baumann, Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Science of the Total Environment* 225:1-2 (1999) 135-141.
- [40] M. Winkler, J. R. Lawrence, T. R. Neu, Selective degradation of ibuprofen and clofibrac acid in two model river biofilm systems, *Water Research* 35:13 (2001) 3197–3205.
- [41] H.-R. Buser, T. Poiger, M. D. Müller, Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake, *Environmental Science & Technology* 32:22 (1998) 3449–3456.
- [42] D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton, Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science & Technology* 36:6(2002) 1202–1211.

- [43] X.-Y. Xiao, D. V. McCalley, J. McEvoy, Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography–negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives, *Journal of Chromatography A* 923:1–2 (2001) 195–204.
- [44] C. Baronti, R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia, A. Gentili, R. Samperi, Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water, *Environmental Science & Technology* 34:24 (2000) 5059–5066.
- [45] J.-W. Kim, H.-S. Jang, J.-G. Kim, H. Ishibashi, M. Hirano, K. Nasu, N. Ichikawa, Y. Takao, R. Shinohara, K. Arizono, Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in Surface Water from Mankyung River, South Korea, *Journal of Health Science* 55:2 (2009) 249-258.
- [46] K. Kümmerer, Significance of antibiotics in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 52 (2003) 5–7.
- [47] J. Koschorreck, A. Petra, A Brief Overview on the Legal Background and the Regulatory Instruments of the Environmental Risk Assessment for Pharmaceuticals in the EU, USA, Japan, Australia and Canada in: T. A. Ternes e A. Joss, *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management*, London: IWA Publishing (2006).
- [48] E. J. Routledge, J. Parker, J. Odum, J. Ashby, J. P. Sumpter, Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic, *Toxicology and Applied Pharmacology* 153:1(1998) 12-9.
- [49] F. Lange, S. Cornelissen, D. Kubac, M. M. Sein, J. von Sonntag, C. B. Hannich, A. Golloch, H. J. Heipieper, M. Möder, C. von Sonntag, Degradation of macrolide

antibiotics by ozone: a mechanistic case study with clarithromycin, *Chemosphere*65:1 (2006) 17-23.

[50] R. Altenburger, T. Backhaus, W. Boedeker, M. Faust, M. Scholze, L. H. Grimme, Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to *Vibrio fischeri*: Mixtures composed of similarly acting chemicals, *Environmental Toxicology and Chemistry* 19 (2000) 2341–2347.

[51] F. Baquero, J. L. Martínez, R. Cantón, Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology*19:3 (2008) 260-265.

[52] G. A. Jacoby, Mechanisms of resistance to quinolones, *Clinical Infectious Diseases* 41:2(2005) S120–S126.

[53] J. O'Neill, Antimicrobial Resistance:Tackling a crisis for the health and wealth of nations, *The Review on Antimicrobial Resistance*, (2014).

[54] L. H. Yang, G. G. Ying, H. C. Su, J. L. Stauber, M. S. Adams, M. T. Binet, Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Environmental Toxicology and Chemistry* 27:5(2008) 1201-1208.

[55] H. Lopes, O papel das novas fluoroquinolonas na terapia antibiótica, *Revista Panamericana de Infectología* 6:4 (2004) 18-20.

[56] M. Ferech, S. Coenen, S. Malhotra-Kumar, K. Dvorakova, E. Hendrickx, C. Suetens, E.P. Group, European Surveillance of Antimicrobial Consumption (ESAC): outpatient quinolone use in Europe, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* (2006) 423-427.

[57] D. C. M. D. Hooper, Mode of action of fluoroquinolones, *Drugs* 58 (1999) 6-10.

[58] M. Brugueras, M. GARCIA, R. DÍAZ, Actualidad de las quinolonas, *Revista cubana de farmacia* 39:1(2005).

- [59] S. J. Jiao, S. R. Zheng, D. Q. Yin, L. H. Wang, L. Y. Chen, Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria, *Chemosphere* 73(2008) 377–382.
- [60] Y. Luo, L. Xu, M. Rysz, Y. Wang, H. Zhang, P. J. J. Alvarez, Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China, *Environmental Science & Technology* 45 (2011) 1827–1833.
- [61] J. M. Conley, S. J. Symes, M. S. Schorr, S. M. Richards, Spatial and temporal analysis of pharmaceutical concentrations in the upper Tennessee River basin, *Chemosphere* 73 (2008) 1178–1187.
- [62] G. A. Khan, B. Berglund, K. M. Khan, P.-E. Lindgren, J. Fick, Occurrence and Abundance of Antibiotics and Resistance Genes in Rivers, Canal and near Drug Formulation Facilities – A Study in Pakistan, *PLoS One* 8:6 (2013).
- [63] J. Xu, Y. Xu, H. Wang, C. Guo, H. Qiu, Y. He, Y. Zhang, X. Li, W. Meng, Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river, *Chemosphere* 119 (2015) 1379–1385.
- [64] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, (2005) Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin, *Journal of Hazardous Materials* 122:3 (2005) 243-250.
- [65] Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Antimicrobianos – Base teórica e uso clínico, III. Antimicrobianos – principais grupos disponíveis para uso clínico, 2. Quinolonas, disponível em: <  
[http://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede\\_rm/cursos/rm\\_controle/opas\\_web/modulo1/quinolonas4.htm](http://www.anvisa.gov.br/servicos/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo1/quinolonas4.htm)>, 24 de abril de 2017.
- [66] V. Yargeau, C. Leclair, Potential of ozonation for degradation of antibiotics in wastewater. *Water Science and Technology* 55:12 (2007)321–326.

- [67] V. Yargeau, C. Leclair, Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review. *Ozone: Science & Engineering Journal* 30:3 (2008) 175–188.
- [68] O. González, C. Sans, S. Esplugas, Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 459–464.
- [69] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, A. Radonkovic, Ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *Journal of Hazardous Materials* B103(2003) 233–246.
- [70] T. E. Doll, F. H. Frimmel, Fate of pharmaceuticals – photodegradation by simulated solar UV-light, *Chemosphere* 52:10 (2003) 1757–1769.
- [71] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Research* 43:4(2009) 979–988.
- [72] M. C. Dodd, M. O. Buffle, U. Von Gunten, Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone based wastewater treatment, *Environmental Science & Technology* 40:6 (2006) 1969–1977.
- [73] I. Siminiceanu, M. M. Bobu, A comparative study of the ciprofloxacin degradation in water by several advanced oxidation processes, *Revista de Chimie* 57 (2006) 1082–1085.
- [74] T. Paul, P. L. Miller, T. J. Strathmann, Visible-light-mediated TiO<sub>2</sub> photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents, *Environmental Science & Technology* 41:13 (2007) 4720–4727.
- [75] B. De Witte, J. Dewulf, K. Demeestere, V. van der Vyvere, P. De Wispelaere, H. van Langenhove, Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction

products and pathways, *Environmental Science & Technology* 42:13 (2008) 4889–4895.

[76] J. Margot, C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L. F. de Alencastro, C. Abegglen, D. Thonney, N. Chèvre, M. Schärer, D.A. Barry, Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?, *Science of the Total Environment* 461–462 (2013) 480–498.

[77] D. Croisier, M. Etienne, E. Bergoin, P. Charles, C. Lequeu, L. Piroth, et al., Mutant Selection Window in levofloxacin and moxifloxacin treatments of experimental pneumococcal pneumonia in a rabbit model of human therapy, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 48:5 (2004) 1699–1707.

[78] P. M. Roblin, T. Reznik, M. R. Hammerschlag, In vitro activity of a novel new antibiotic, NVP-PDF386, against *Chlamydia pneumoniae*, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 47:4 (2003) 1447–1448.

[79] R. C. Owens Jr., P. G. Ambrose, Clinical use of the fluoroquinolones, *Medical Clinics of North America* 86:6 (2000) 1447–1469.

[80] E. M. Golet, I. Xifra, H. Siegrist, A. C. Alder, W. Giger, Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil, *Environmental Science & Technology* 37:15 (2003) 3243–3249.

[81] E. De Bel, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, C. Janssen, Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products, *Chemosphere* 77:2 (2009) 291–295.

[82] T. An, H. Yang, G. Li, W. Song, W. J. Cooper, X. Nie, Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 94:3 (2010) 288–294.

- [83] B. De Witte, H. Van Langenhove, K. Hemelsoet, K. Demeestere, P. De Wispelaere, V. Van Speybroeck, et al., Levofloxacin ozonation in water: Rate determining process parameters, *Chemosphere* 76:5 (2009) 683–689.
- [84] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today* 53:1 (1999) 51–59.
- [85] B. S. Souza, Avaliação do Processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como Pós-Tratamento e Remoção da Atrazina de um Efluente Secundário de ETE para Fins de Reúso. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- [86] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research* 36:4 (2002) 1034–1042.
- [87] W. H. Glaze, J. W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation, *Ozone Science Engineering* 9:4 (1987) 335–352.
- [88] S. C. Iglesias, Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone, Tese de D.Sc., Universidade de Barcelona (2005), Espanha.
- [89] A. Safarzadeh-Amiri, J. BOLTON, R. S. CATER, The use of iron in advanced oxidation processes, *Journal of Advanced Oxidation Technology* 1:1(1996) 18-26.
- [90] D. M. Bila, E. B. Azevedo, M. Dezotti, Ozonização e Processos Oxidativos Avançados. In: M. Dezotti, *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos* (pp. 53-241). Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

- [91] B. M. Souza, Avaliação de Processos Oxidativos Avançados acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- [92] D. M. Oliveira, M. D. Leão, Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com Reagente de Fenton, Química Nova 32:9(2009) 2282-2286.
- [93] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2:1 (2014) 557-572.
- [94] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4:1 (2016) 762-787.
- [95] C. Teixeira, W. Jardim, Processos oxidativos avançados. Conceitos teóricos. Caderno temático 3, Campinas, SP, Brasil, 2004.
- [96] A. A. Nogueira, J. P. Bassin, A. C. Cerqueira, M. Dezotti, Integration of biofiltration and advanced oxidation processes for tertiary treatment of an oil refinery wastewater aiming at water reuse, Environmental Science and Pollution Research 23:10 (2016) 9730-9741.
- [97] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36:1 (2006) 1-84.
- [98] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, Applied Catalysis B: Environmental 47 (2004) 219–256.

- [99] J. F. Yang, H. H. Chen, Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution by the Fenton process, *Advanced Materials Research* 610-613 (2013) 352-355.
- [100] I. N. Dias, Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetoprima por fotocatalise, Foto-Fenton e Foto-Fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial, Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.
- [101] S. P. Sun, H. Q. Guo, Q. KE, J. H. Sun, S. H. Shi, M. L. Zhang, et al., Degradation of Antibiotic Ciprofloxacin Hydrochloride by Photo-Fenton Oxidation Process, *Environmental Engineering Science* 26:4 (2009) 753-759.
- [102] M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, 36 (2002) 2703-2710.
- [103] J.M. Monteagudo, A. Durán, I. San Martín, M. Aguirre, Effect of continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 510-518.
- [104] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, 31 (1997) 787-798.
- [105] B.M. Souza, M.W.C. Dezotti, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 256 (2014) 448-457.
- [106] J.H.O.S. Pereira, D.B. Queirós, A.C. Reis, O.C. Nunes, M.T. Borges, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Process enhancement at near neutral pH of a homogeneous photo-Fenton reaction using ferricarboxylate complexes: Application to oxytetracycline degradation, *Chemical Engineering Journal* 253 (2014) 217-228.

- [107] C.Y. Kwan, W. Chu, A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation, *Water Research* 38 (2004) 4213-4221.
- [108] W. Huang, M. Brigante, F. Wu, K. Hanna, G. Mailhot, Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 239 (2012) 17-23.
- [109] M.R.A. Silva, A.G. Trovó, R.F.P. Nogueira, Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191 (2007) 187-192.
- [110] J. A. Perinia, M. Perez-Moyab, R. F. Nogueira, Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 259 (2013) 53– 58.
- [111] Y. S. Shen, Y. Ku, K. C. Lee, Decomposition of chlorophenols in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Toxicology Environmental Chemistry* 54 (1996) 51–67.
- [112] T. A. Tuhkanen, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, Parsons, IWA Publishing, Londres, p. 86–110, 2004.
- [113] J. Bandara, V. Nadtochenko, J. Kiwi, et al., Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies, *Water Science & Technology* 35 (1997) 87-93.
- [114] C. Höfl, G. Sigl, O. Sprech, et al., Oxidative Degradation of AOX and COD by Different Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study with Two Samples of a Pharmaceutical Wastewater, *Water Science Technology* 35 (1997) 257-264.

- [115] P. Soares, T.C.V. Silva, D. Manenti, S.A.G.U. Souza, R.R. Boaventura, V.P. Vilar, Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 932-945.
- [116] I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J. Duguet, C. Bonnel, Use of U.V. radiation in water treatment: Measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Water Research* 24 (1990) 157–168.
- [117] P. A. Soares, R. Souza, J. Soler, T. F. C. V. Silva, S. M. A. G. U. Souza, R. A. R. Boaventura, V. J. P. Vilar, Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes, *Separation and Purification Technology* 172 (2017) 450–462
- [118] J.O.S. Pereira, A. Reis, O. Nunes, M. Borges, V.P. Vilar, R.R. Boaventura, Assessment of solar driven TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 1292-1303.
- [119] M. Dezotti, R. Maciel, G. L. Sant'anna Junior, Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions, *Chemosphere* 57 (2004) 711- 719.
- [120] R.F.P. Nogueira, M.C. Oliveira, W.C. Paterlini, Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta* 66 (2005) 86-91.
- [121] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- [122] S.O. Lee, *Dissolution of Iron Oxides by Oxalic Acid*, Doctoral Thesis, University of New South Wales, Sydney, Australia, September 2005.

- [123] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, *Hydrometallurgy* 42 (1996) 257-265.
- [124] W.D. Schecher, D.C. McAvoy, MINEQL+: A Chemical Equilibrium Modeling System ; Version 4.5 for Windows, User's Manual, 2<sup>a</sup> Ed. ed., Environmental Research Software, Hallowell, Maine, 2003.
- [125] Y. Kawai, K. Matsubayashi, H. Hokusui, Interaction of Quinolones with Metal Cations in Aqueous Solution, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 44 (1996) 1425-1430.
- [126] I. Sousa, V. Claro, J.L. Pereira, A.L. Amaral, L. Cunha-Silva, B. de Castro, M.J. Feio, E. Pereira, P. Gameiro, Synthesis, characterization and antibacterial studies of a copper(II) levofloxacin ternary complex, *J Inorg Biochem* 110 (2012) 64-71.
- [127] R.M. Smith, A.E. Martell, NIST critically selected stability constants of metal complexes database, Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, U.S. Dept. of Commerce, Gaithersburg, MD, 2004.
- [128] L. Vincze, S. Papp, Individual quantum yields of  $\text{Fe}^{3+}\text{OX}_n^{2-}\text{H}_m^+$  complexes in aqueous acidic solutions ( $\text{OX}^{2-}\equiv\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $n=1-3$ ,  $m=0,1$ ), *Journal of Photochemistry* 36 (1987) 289-296.
- [129] T.B Field, J.L. McCourt, W.A.E. McBryde, Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution, *Canadian Journal of Chemistry* 52 (1974) 3119-3124.
- [130] C.F. Timberlake, Iron-malate and iron-citrate complexes, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1964) 5078-5085.

- [131] P. Vukosav, V. Tomišić, M. Mlakar, Iron(III)-Complexes Engaged in the Biochemical Processes in Seawater. II. Voltammetry of Fe(III)-Malate Complexes in Model Aqueous Solution, *Electroanalysis* 22 (2010) 2179-2186.
- [132] C.N. Sawyer, P.L. MacCarty, G.F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill Science Engineering, New York, USA, 2002.
- [133] X. Qin, F. Liu, G. Wang, L. Weng, L. Li, Adsorption of levofloxacin onto goethite: Effects of pH, calcium and phosphate, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 116 (2014) 591-596.
- [134] I. Turel, The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents, *Coordination Chemistry Reviews* 232 (2002) 27-47.
- [135] A. Serafin, A. Stańczak, The complexes of metal ions with fluoroquinolones, *Russian Journal of Coordination Chemistry* 35 (2009) 81-95.
- [136] F.A.I. Al-Khodir, M.S. Refat, Vital metal complexes of levofloxacin as potential medical agents: Synthesis and their spectroscopic, thermal, computational, and anticancer studies, *Russian Journal of General Chemistry* 85 (2015) 718-730.
- [137] I. Turel, N. Bukovec, E. Farkas, Complex formation between some metals and a quinolone family member (ciprofloxacin), *Polyhedron* 15 (1996) 269-275.
- [138] G.S. Wang, C.H. Liao, H.W. Chen, H.C. Yang, Characteristics of Natural Organic Matter Degradation in Water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment, *Environmental Technology* 27 (2006) 277-287.
- [139] D. Nasuhoglu, A. Rodayan, D. Berk, V. Yargeau, Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Chemical Engineering Journal* 189–190 (2012) 41-48.

- [140] M.N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez, J. Costa, Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 233-241.
- [141] A.P.S. Batista, R.F.P. Nogueira, Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation – Iron complexation and substituent group, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 232 (2012) 8-13.
- [142] S.-J. Lucas, M.A. Ana, A. Antonio, Strategies to Drive Photo-Fenton Process at Mild Conditions for the Removal of Xenobiotics from Aqueous Systems, *Current Organic Chemistry* 21 (2017) 1-1.
- [143] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials* 98 (2003) 33-50.
- [144] S. Miralles-Cuevas, A. Arqués, M.I. Maldonado, J.A. Sánchez-Pérez, S. Malato Rodríguez, Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants, *Chemical Engineering Journal* 224 (2013) 89-95.
- [145] S. Miralles-Cuevas, F. Audino, I. Oller, R. Sánchez-Moreno, J.A. Sánchez Pérez, S. Malato, Pharmaceuticals 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* 122 (2014) 515-522.
- [146] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (2006) 1-84
- [147] N. De la Cruz, L. Esquiús, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, L.F. de Alencastro, C. Pulgarín, Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant, *Water Research* 47 (2013) 5836-5845.

- [148] Y. Zuo, Y. Deng, Iron(II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in atmospheric liquid phases, *Chemosphere* 35 (1997) 2051-2058.
- [149] Y. Kawai, K. Matsubayashi, H. Hokusui, Interaction of Quinolones with Metal Cations in Aqueous Solution, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 44 (1996) 1425-1430.
- [150] J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Chemosphere* 55 (2004) 715-723.
- [151] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today* 147 (2009) 1–59.
- [152] A.Y. Sychev, V.G. Isak, Iron compounds and their mechanisms of the homogenous catalysis of the activation of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and of oxidation of organic substrates, *Russian Chemical Reviews* 64 (1995) 1105–1129.
- [153] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 26 (1992) 944-951.
- [154] A. Machulek, J.E.F. Moraes, C. Vautier-Giongo, C.A. Silverio, L.C. Friedrich, C.A.O. Nascimento, M.C. Gonzalez, F.H. Quina, Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process, *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 8459-8463.
- [155] B.M. Souza, B.A. Marinho, F.C. Moreira, M.W.C. Dezotti, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Photo-Fenton oxidation of 3-amino-5-methylisoxazole: a by-product from

biological breakdown of some pharmaceutical compounds, *Environmental Science and Pollution Research* (2015) 1-10.

[156] R. Valentine, H. Wang, Iron Oxide Surface Catalyzed Oxidation of Quinoline by Hydrogen Peroxide, *Journal of Environmental Engineering* 124 (1998) 31-38.

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

[158] H.B. Abrahamson, A.B. Rezvani, J.G. Brushmiller, Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta* 226 (1994)117–127

[159] E.M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, F.J. Beltrán, Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental* 89(2009) 214–222.

[160] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, V. J. P. Vilar, Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)–carboxylate complexes, *Applied Catalysis B: Environmental* 162 (2015) 34–44.

[161] B. Lai, Y. Zhou, P. Yang, J. Wang, J. Yang, H. Li, Removal of FePO<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals on the surface of passive fillers in Fe<sup>0</sup>/GAC reactor using the acclimated bacteria, *Journal of Hazardous Materials* 242 (2012) 241-251.

[162] F.C. Moreira, S. Garcia-Segura, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Degradation of the antibiotic trimethoprim by electrochemical advanced oxidation processes using a carbon-PTFE air-diffusion cathode and a boron-doped diamond or platinum anode, *Applied Catalysis B: Environmental* 160–161 (2014) 492-505.

- [163] H.Y. Shu, M.C. Chang, H.J. Fan, Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, *Journal of Hazardous Materials* 118 (2005) 205–211.
- [164] N.S. Shah, X. He, H.M. Khan, J.A. Khan, K.E. O’Shea, D.L. Boccelli, D.D. Dionysiou, Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UVC/peroxides: a comparative study, *Journal of Hazardous Materials* 263 (Part 2) (2013) 584–592.
- [165] C. Zhou, N. Gao, Y. Deng, W. Chu, W. Rong, S. Zhou, Factors affecting ultraviolet irradiation/hydrogen peroxide (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) degradation of mixed N-nitrosamines in water, *Journal of Hazardous Materials* 231–232 (2012) 43–48.
- [166] C.S. Zalazar, M.D. Labas, R.J. Brandi, A.E. Cassano, Dichloroacetic acid degradation employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemosphere* 66 (2007) 808–815.
- [167] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. acid blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes, *Chemical Engineering Journal* 160 (2010) 226–231.
- [168] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of direct yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigments* 68 (2006) 53–60.
- [169] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite, *Dyes Pigments* 77 (2008) 327–334.
- [170] F. J. Beltrán, J. F. Garcia-Araya, B. Acedo, Advanced oxidation of atrazine in water. Part II: ozonation combined with ultraviolet radiation, *Water Research* 28 (1994) 2153–2164

[171] EPA - United States Environmental Protection Agency, Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, Office of Water (EPA 815-R-99-014), EPA, 1999.

[172] E. Hapeshi, A. Achilleos, M. I. Vasquez, C. Michael, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, et al, Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. *Water Research* 44 (2010) 1737-1746.

[173] E. M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, F. J. Beltrán, Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water. *Applied Catalysis B* 89 (2009) 214-222.

## Anexo I – Curvas de calibração para Levofloxacin

