



COPPE/UFRJ

DEGRADAÇÃO DOS ANTIINFLAMATÓRIOS DICLOFENACO, IBUPROFENO E
NAPROXENO POR OZONIZAÇÃO

Alessandra Diniz Coelho

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.

Orientador(es): Márcia Walquíria de Carvalho
Dezotti

Carmen Sans

Rio de Janeiro
Outubro de 2008

DEGRADAÇÃO DOS ANTIINFLAMATÓRIOS DICLOFENACO, IBUPROFENO E
NAPROXENO POR OZONIZAÇÃO

Alessandra Diniz Coelho

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.

Aprovada por:

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

Prof. José Roberto Guimarães, D.Sc.

Profª. Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc.

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Prof. Antônio Filipe Falcão de Montalvão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
OUTUBRO DE 2008

Coelho, Alessandra Diniz

Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização/ Alessandra Diniz Coelho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

XXIV, 190 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Carmen Sans

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2008.

Referências Bibliográficas: p. 178-188.

1. Ozonização. 2. Antiinflamatórios. 3. Biodegradabilidade. I. Dezotti, Márcia Walquíria de Carvalho *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

A Deus, pela vida
Ao meu filho Vincent e ao meu pai (*in memorium*), pela inspiração
Ao Leonardo, pelo amor e paciência
e a Minha Família, pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

As minhas orientadoras, Prof^a Márcia Dezotti (PEQ/COPPE/UFRJ) e Prof^a Carmen Sans (Departament d'Enginyeria Química/Universitat de Barcelona), pela orientação, apoio e atenção disponibilizada durante o desenvolvimento o trabalho.

Ao Leonardo por todo amor, paciência e companheirismo.

Al Prof. Santiago Esplugas por todo el apoyo y la atención que proporcionó durante todo el desarrollo del desenvolvimiento de la tesis, cuando estuve en su laboratorio.

Ao Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna pela amizade e ajuda nas correções dos trabalhos.

As amigas Simone e Dani pelo carinho, incentivo e amizade. Adoro vocês!

A todos os amigos que caminharam e que seguem caminhando comigo desde 2003, pelos corredores da COPPE, durante o mestrado e o doutorado, Alexandre, Lúcia, Nilson, Jackson, Amanda, Milena, pelo companheirismo nos bons e maus momentos. Lembrando também dos novos amigos adquiridos ao longo dessa jornada, Gustavo, Rafael, Luciana, Claudinei, Bárbara pelo incentivo.

A Isa y su familia, a Renato y Marimar por la amistad y por hacer los días de sábado y domingo menos tristes. Os quiero mucho.

A Oscar, Marc, Alex, Jordi, María Navarro, Roger, Sandra, Nardi, Marta, Edu, María Ohms, José, Bruno, las chicas francesas y griegas por las risas en las horas del café, de la comida y por las noches de fiestas.

Ao PEQ e ao Departamento de Engenharia Química da UB pela possibilidade de aprendizado e utilização das suas estruturas.

A CAPES e ao CNPq pelas bolsas de auxílio ao D.Sc. no Brasil e em Barcelona.

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

DEGRADAÇÃO DOS ANTIINFLAMATÓRIOS DICLOFENACO, IBUPROFENO E NAPROXENO POR OZONIZAÇÃO

Alessandra Diniz Coelho

Outubro/2008

Orientadores: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti
Carmen Sans

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho é apresentado um estudo da degradação de três antiinflamatórios não esteroidais (AINE) por ozonização, assim como, a avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade das soluções ozonizadas. Foi investigada a influência da dose de ozônio aplicada, da concentração inicial de fármaco, do pH e da temperatura. Foi observado que 200 mg L⁻¹ de diclofenaco e 100 mg L⁻¹ de naproxeno foram rapidamente degradados (100%), aplicando-se uma dose de ozônio de 0,435 g L⁻¹. Por outro lado, na degradação de 200 mg L⁻¹ de ibuprofeno, foram aplicados 2,3 g L⁻¹ de ozônio, atingindo uma remoção de 90%. No que diz respeito à mineralização, em nenhum dos três casos foi ultrapassado o valor de 30%. Pelos resultados da razão DBO₅/DQO obtidos após 1 hora de ozonização pode-se concluir que a biodegradabilidade da solução final aumentou com o tempo de 0,1 para 0,25, de praticamente zero para 0,19 e 0,29 para naproxeno, diclofenaco e ibuprofeno, respectivamente. A toxicidade aguda para os três AINE, usando o teste Microtox[®], diminuiu após 1 hora de ozonização. Sendo assim, analisando-se os resultados pode-se comprovar eficiência do processo de ozonização na degradação de tais compostos presentes nas soluções.

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 DICLOFENAC, IBUPROFEN AND NAPROXEN BY OZONIZATION

Alessandra Diniz Coelho

October/2008

Advisors: Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Carmen Sans

Department: Chemical Engineering

This work presents a study about the degradation of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAID) by ozone and evaluates the biodegradability and toxicity of the ozonated solution. The influence of ozone dose, initial NSAID concentration, pH and temperature effects on the removal yield were investigated. The results showed that 200 mg L⁻¹ of diclofenac and 100 mg L⁻¹ of naproxen are rapidly degraded applying using ozone doses of 0.435 g L⁻¹. Otherwise, ibuprofen required higher ozone dose for its abatement, achieving 90% with an ozone dose of 2.3 g L⁻¹. The mineralization of the three NSAID never overcame 30%. The results of BOD₅/COD ratio show that the biodegradability of the ozonated solution (60 minutes of ozonation) increased from near zero up to 0.19, 0.1 up to 0.25 and from near 0 up to 0.29 to diclofenac, naproxen and ibuprofen, respectively. The acute toxicity of the three NSAID, using Microtox[®] test, decreased with the increase of the ozonation time. Results clearly demonstrate the efficiency of ozonation process for degradation of NSAID solution.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Fontes de Fármacos no Meio Ambiente	3
2.2. Ocorrência dos Fármacos no Meio Ambiente e Possíveis Efeitos	5
2.3. Remoção dos Fármacos nas Estações de Tratamento de Esgoto.....	12
2.3.1. Sorção.....	13
2.3.2. Biodegradação.....	15
2.4. Avaliação da Biodegradabilidade e dos Efeitos Tóxicos dos Fármacos.....	16
2.5. Métodos de Extração e Identificação dos Fármacos em Águas de Rios e Efluentes	20
2.6. Ozonização.....	24
2.6.1. Ozônio.....	24
2.6.2. Geração do Ozônio.....	27
2.6.3. Ozonização.....	29
2.6.4. Cinética.....	33
2.6.5. Ozonização e Biodegradação.....	36
2.6.6. A Ozonização Aplicada a Degradação de Fármacos.....	39
2.7. Processos Oxidativos Avançados (POA)	45
2.7.1. Uso dos POA na Remoção dos Fármacos	49
2.8. Diferentes Tipos de Tratamento para Remoção de Fármacos.....	50
2.9. Comentários Gerais.....	54
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	55
3.1. Fármacos e Reagentes	55
3.2. Testes Preliminares	56
3.3. Unidade de Ozonização	56
3.3.1. Unidade Utilizada nos Experimentos com Radiação UV-vis	57
3.3.2. Concentração de Ozônio na Fase Gás	59
3.4. Métodos Analíticos	60
3.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	60
3.4.2. HPLC acoplada a Espectrometria de Massa (EM)	61

3.4.3. Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	62
3.4.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	62
3.4.5. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	63
3.4.6. Teste de Inibição da Taxa de Consumo de Oxigênio (OUR)	65
3.4.7. Reatores Zahn-Wellens e Reatores Biológicos Aeróbios	67
3.4.8. Absorbância a 254 nm	68
3.4.9. Teste de Toxicidade Aguda por Microtox®	69
3.4.10. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	69
4. RESULTADOS	71
4.1. Diclofenaco	71
4.1.1. Experimentos Prévios com O₂	71
4.1.2. Ozonização do DCF	72
4.1.2.1. Influência da concentração de ozônio.....	72
4.1.2.2. Efeito do pH.....	77
4.1.2.3. Efeito da temperatura.....	82
4.1.2.4. Influência da concentração inicial de DCF	84
4.1.2.5. Mineralização e liberação de Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e NH ₄ ⁺	88
4.1.2.6. Avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade do DCF.....	89
4.1.2.6.1. Razões DBO/DQO e DQO/COT	89
4.1.2.6.2. Teste de inibição da taxa de respiração	95
4.1.2.6.3. Reatores Zanh-Wellens	96
4.1.2.6.4. Avaliação da Toxicidade.....	97
4.1.2.7. Avaliação da combinação de O ₃ com radiação UV-vis (O ₃ /UV-vis) na remoção de DCF.....	98
4.1.2.7.1. Fotólise	98
4.1.2.7.2. Avaliação do sistema O ₃ /UV-vis na remoção do DCF	100
4.1.2.8. Ozonização combinada com H ₂ O ₂ (O ₃ /H ₂ O ₂).....	103
4.1.2.9. Ozonização combinada com UV-vis e H ₂ O ₂ (O ₃ /UV-vis/H ₂ O ₂)	105
4.1.2.10. Ozonização combinada com Fe(III) (O ₃ /Fe(III)/UV-vis).....	106
4.1.3. Comparação dos Diferentes Processos na Degradação e Mineralização do DCF	108

4.1.4. Identificação dos intermediários e mecanismos de degradação..	111
4.1.4.1. Mecanismo de degradação e a evolução dos intermediários	118
4.1.5. Determinação da Constante Cinética pelo Método de Cinética de Competição	119
4.2. Ibuprofeno	121
4.2.1. Experimentos Prévios com O₂.....	121
4.2.2. Ozonização do Ibuprofeno	121
4.2.2.1. Influência da concentração do ozônio.....	122
4.2.2.2. Efeito do pH.....	127
4.2.2.3. Efeito da temperatura.....	130
4.2.2.4. Influência da concentração inicial de IBU	131
4.2.2.5. Avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade	135
4.2.2.5.1. Razões DBO/DQO e DQO/COT	135
4.2.2.5.2. Reatores Zanh-Wellens	138
4.2.2.5.3. Avaliação da toxicidade	140
4.2.2.6. Avaliação da combinação do O ₃ com a radiação UV-vis (O ₃ /UV-vis)	141
4.2.2.6.1. Fotólise	141
4.2.2.6.2. Avaliação do sistema O ₃ /UV-vis	141
4.2.2.7. Ozonização combinada com H ₂ O ₂ (O ₃ /H ₂ O ₂).....	144
4.2.2.8. Ozonização combinada com UV-vis e H ₂ O ₂ (O ₃ /UV-vis/H ₂ O ₂)	147
4.2.2.9. Ozonização combinada com Fe(III) e UV-vis (O ₃ /Fe(III)/UV-vis) ..	150
4.2.3. Comparação dos Diferentes Processos na Degradação e Mineralização do IBU	153
4.2.4. Identificação dos Intermediários e Mecanismos de Degradação .	155
4.3. Naproxeno	157
4.3.1. Experimentos Prévios com O₂.....	157
4.3.2. Ozonização do Naproxeno.....	158
4.3.2.1. Influência da concentração inicial de NPX.....	158
4.3.2.2. Efeito da concentração de ozônio	162
4.3.2.3. Influência do pH	163
4.3.2.4. Efeito da temperatura.....	167
4.3.2.5. Determinação da constante cinética	167
4.3.2.6. Avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade	169

4.3.2.6.1. Razões DBO/DQO e DQO/COT	169
4.3.2.6.2. Reatores biológicos aeróbios	171
4.3.2.6.3. Avaliação da toxicidade	174
5. CONCLUSÕES	176
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	178
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático (Heberer, 2002).....	4
Figura 2: Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.....	25
Figura 3: Geração do Ozônio (adaptada de Magara <i>et al.</i> , 1995).....	28
Figura 4: Consumo de O ₃ tanto pela oxidação do substrato, quanto pela sua decomposição na presença de radical hidroxila.....	31
Figura 5: Esquema da unidade de ozonização. 1 – Ozonizador; 2 – Válvula de entrada do reator; 3 – Placa de agitação; 4 – Reator de ozonização; 5 - Rotâmetro; 6 – Analisador de ozônio na fase gás; 7 e 9 – solução de KI; 8 – Analisador de ozônio na entrada do reator.	57
Figura 6: Esquema da unidade utilizada nos experimentos com radiação UV-vis. Volume do Reator = 1,5 L.....	58
Figura 7: Espectro de absorção dos fármacos e da lâmpada de Xe.....	59
Figura 8: Sistema de medição de DQO.....	63
Figura 9: Foto do sistema utilizado para o teste de SOUR.	66
Figura 10: Sistema utilizado nos testes com os reatores Zahn-Wellens.	67
Figura 11: Sistema utilizado nos testes com os reatores biológicos aerados.	68
Figura 12: Remoção e mineralização de 200 mg L ⁻¹ DCF por borbulhamento de O ₂ . Sem ajuste de pH.....	71
Figura 13: Degradação de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função do tempo aplicando-se diferentes vazões de O ₃ na entrada do reator.	73
Figura 14: Remoção de DQO vs. o tempo de ozonização a diferentes vazões de ozônio. Para 200 mg L ⁻¹ de DCF e 300 mg L ⁻¹ de DQO iniciais. Sem ajuste de pH e temperatura.	74
Figura 15: Remoção do DCF em função da dose de ozônio consumida para diferentes vazões de ozônio aplicadas na entrada do reator. DCF ₀ = 200 mg L ⁻¹ , sem ajuste de pH.	75

Figura 16: Ozônio residual vs. tempo de ozonização para 200 mg L ⁻¹ de DCF. Com 8,7 e 11,5 g m ⁻³ de ozônio na entrada do reator, para 0,43 e 0,57 g h ⁻¹ , respectivamente. Sem ajuste de pH.....	76
Figura 17: Coeficiente estequiométrico da reação entre 8,7 e 11,5 g m ⁻³ de O ₃ (0,435 e 0,565 g h ⁻¹ , respectivamente) e 200 mg L ⁻¹ de DCF. Sem ajuste de pH.	77
Figura 18: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Ausência de t-BuOH.....	78
Figura 19: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Com adição de 3 mmol L ⁻¹ de t-BuOH e sem controle da temperatura.	79
Figura 20: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em pH 11 na presença (3 mmol L ⁻¹) e na ausência de t-BuOH.....	80
Figura 21: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Aplicando 10 mmol L ⁻¹ de t-BuOH.....	81
Figura 22: Monitoramento da concentração de ozônio residual, em fase gasosa, em função do tempo na ausência de t-BuOH.....	82
Figura 23: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes temperaturas. Sem controle de pH.	83
Figura 24: Remoção de COT em função da dose de ozônio consumida em diferentes temperaturas para 200 mg L ⁻¹ de DCF Sem controle de pH.	84
Figura 25: Remoção de DCF em função da dose de ozônio consumida para soluções com diferentes concentrações iniciais em pH 7. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	85
Figura 26: Estimativa da constante cinética de pseudo-primeira ordem na ozonização do DCF em pH 7. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	86
Figura 27: Ozônio residual vs. tempo de ozonização para soluções de DCF com diferentes concentrações iniciais em pH 7. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	88
Figura 28: Monitoramento dos produtos de degradação de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida. pH sem ajuste.	89
Figura 29: Monitoramento da DBO ₅ e da remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida para uma solução de DCF ozonizada durante 1 hora. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste do pH.	91

Figura 30: Monitoramento do grau de biodegradabilidade e da remoção do COT de uma solução de 200 mg L ⁻¹ de DCF ozonizada durante 1 hora. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste do pH.....	92
Figura 31: Monitoramento da evolução da razão DQO/COT durante a ozonização de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Sem ajuste de pH.....	93
Figura 32: Monitoramento da evolução do nível de oxidação média (NOM) durante a ozonização de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Sem ajuste de pH.....	94
Figura 33: Monitoramento da biodegradabilidade por reatores Zanh-Wellens. Evolução do COD com o tempo para soluções de 200 mg L ⁻¹ de DCF iniciais.	97
Figura 34: Toxicidade aguda e biodegradabilidade ao longo da ozonização de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.	98
Figura 35: Mudança da cor da solução de 200 mg L ⁻¹ de DCF irradiada por 1 hora. Sem ajuste de pH.....	99
Figura 36: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função do tempo para processos de ozonização, radiação UV, O ₃ /UV. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.....	100
Figura 37: Remoção do COT em função do tempo para os processos de ozonização, radiação UV e O ₃ /UV de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.....	101
Figura 38: Efeito da adição da radiação UV-vis sobre a concentração de O ₃ residual. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.....	102
Figura 39: DBO ₅ das soluções de 200 mg L ⁻¹ de DCF tratadas por 1 hora pelos processos de ozonização, radiação UV e O ₃ /UV. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.....	103
Figura 40: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função do tempo para os processos de ozonização, H ₂ O ₂ e O ₃ /H ₂ O ₂ . Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.	104
Figura 41: Remoção de COT de soluções contendo 200 mg L ⁻¹ de DCF em função do tempo para os processos de ozonização, H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ . Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.....	105

Figura 42: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de DCF em função do tempo nos processos de ozonização, O ₂ /Fe, O ₂ /Fe/UV e O ₃ /Fe/UV. Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH (6,5 – 7,0).....	107
Figura 43: Remoção de COD de soluções contendo 200 mg L ⁻¹ de DCF em função do tempo nos processos de ozonização, O ₂ /Fe, O ₂ /Fe/UV e O ₃ /Fe/UV. Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.....	108
Figura 44: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.....	109
Figura 45: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Avaliação da remoção de COT em função da dose de ozônio consumida. Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH e temperatura constante a 25°C.....	110
Figura 46: Avaliação da biodegradabilidade das soluções finais dos diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L ⁻¹ de DCF. Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.....	111
Figura 47: Mecanismo proposto para a transformação química do diclofenaco via ozonização.....	114
Figura 48: Evolução dos principais intermediários gerados através da degradação de 200 mg L ⁻¹ de DCF por ozonização. Utilizando 8,7 g cm ⁻³ de O ₃ e Q _{O₃} = 50 L h ⁻¹ , sem ajuste de pH.	119
Figura 49: Avaliação do efeito do borbulhamento de O ₂ em uma amostra de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Sem ajuste de pH.	121
Figura 50: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU com diferentes doses de ozônio. Sem ajuste de pH.	123
Figura 51: Remoção de COT em função do tempo para diferentes doses de ozônio aplicadas a 200 mg L ⁻¹ de IBU. Temperatura ambiente e sem ajuste de pH.	124
Figura 52: Monitoramento da concentração ozônio consumido em função do tempo durante a ozonização de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Utilizando um fluxo de O ₃ de 100 L h ⁻¹ , sem ajuste de pH.....	125

Figura 53: Determinação do coeficiente estequiométrico da reação entre o O ₃ e 200 mg L ⁻¹ de IBU. Sem ajuste de pH	126
Figura 54: Absorbância em 254 nm e remoção do COT em função da dose de ozônio consumida para a ozonização de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Sem ajuste de pH.	127
Figura 55: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU em função da dose de ozônio consumido em diferentes pH. Sem adição de t-BuOH, utilizando 15,3 g m ⁻³ 150 L h ⁻¹ de O ₃	128
Figura 56: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Utilizando 5,3 g m ⁻³ e 100 L h ⁻¹ de O ₃ e 10 mmol L ⁻¹ de t-BuOH.....	129
Figura 57: Monitoramento da concentração de ozônio consumido em função do tempo de ozonização. Na ausência de t-BuOH em três pH distintos para 200mg L ⁻¹ de IBU.....	130
Figura 58: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU em função da concentração de ozônio consumido em diferentes temperaturas. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃	131
Figura 59: Remoção de diferentes concentrações de IBU em solução aquosa em função do consumo de ozônio. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	132
Figura 60: Taxa de degradação de diferentes concentrações de IBU. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	133
Figura 61: Monitoramento do ozônio consumido em função do tempo de ozonização para diferentes concentrações de IBU.. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	134
Figura 62: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU e monitoramento da BOD ₅ em função da concentração de ozônio consumido. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , sem ajuste de pH.	136
Figura 63: Evolução da razão DBO ₅ /DQO e da remoção de COD em função da concentração de ozônio consumido para 200 mg L ⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃	137
Figura 64: Monitoramento do Nível de Oxidação Médio em função da concentração de ozônio consumido para 200 mg L ⁻¹ para IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃	138
Figura 65: Remoção de COD em função do tempo nos ensaios utilizando os reatores Zanh-Wellens.....	139
Figura 66: Toxicidade aguda e biodegradabilidade de 200 mg L ⁻¹ de IBU em função da concentração de ozônio consumida. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃	140

Figura 67: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU em função do tempo de irradiação, ozonização e O ₃ /UV-vis. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ .	142
Figura 68: Remoção do COD em função do tempo de irradiação, ozonização e O ₃ /UV-vis de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ .	143
Figura 69: DBO ₅ de 200 mg L ⁻¹ de IBU após 1 hora de tratamento com irradiação, ozonização e O ₃ /UV-vis. Volume do reator: 1,5 L, utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ .	144
Figura 70: Remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU ao longo do tempo de reação com a adição de H ₂ O ₂ . [IBU] ₀ = 200 mg L ⁻¹ e concentrações de H ₂ O ₂ de 0,80 g L ⁻¹ (-◆-), 0,003 g L ⁻¹ (-▲-), 0,009 g L ⁻¹ (-■-) e 0,80 g L ⁻¹ (-x-).	146
Figura 71: Remoção de COD em soluções de 200 mg L ⁻¹ de IBU em função do tempo de reação com adição de H ₂ O ₂ . Concentrações de H ₂ O ₂ de 0,80 g L ⁻¹ (-◆-), 0,003 g L ⁻¹ (-▲-), 0,009 g L ⁻¹ (-■-) e 0,80 g L ⁻¹ (-x-).	147
Figura 72: Avaliação da junção dos processos oxidativos na remoção de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , razão molar H ₂ O ₂ :IBU (0,1:1) e 0,003 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ .	148
Figura 73: Avaliação da junção dos processos oxidativos na mineralização de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , razão molar H ₂ O ₂ :IBU (0,1:1) e 0,003 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ .	149
Figura 74: Avaliação da biodegradabilidade dos processos combinados para 200 mg L ⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , razão molar H ₂ O ₂ :IBU (0,1:1) (0,003 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂), t _{irradiação} = 1 h, sem ajuste de pH.	150
Figura 75: Avaliação da adição de Fe(III)/UV-vis a ozonização na degradação de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , volume do reator = 1,5 L, t _{irradiação} = 1 h, sem ajuste de pH.	151
Figura 76: Avaliação da adição de Fe(III)/UV-vis a ozonização de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , t _{irradiação} = 1 h, sem ajuste de pH.	152
Figura 77: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mgL ⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ e 0,003 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , t _{irradiação} = 1 h, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.	153

Figura 78: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ e 0,003 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , t _{irradiação} = 1 h, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.....	154
Figura 79: Avaliação da biodegradabilidade das soluções finais dos diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L ⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m ⁻³ e 150 L h ⁻¹ de O ₃ , e 0,003 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , t _{irradiação} = 1 h, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.....	155
Figura 80: Mecanismo proposto para a degradação do ibuprofeno pela ozonização.	157
Figura 81: Remoção de 100 mg L ⁻¹ de NPX e COT por borbulhamento de O ₂ . Sem ajuste de pH e controle de temperatura.	158
Figura 82: Remoção de NPX em função da dose de ozônio consumida para soluções com diferentes concentrações iniciais de NPX. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	159
Figura 83: Remoção de COT em função da dose de ozônio consumida para soluções com diferentes concentrações iniciais de NPX. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	160
Figura 84: Determinação do coeficiente estequiométrico da reação entre o ozônio e o NPX. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.	161
Figura 85: Concentração de ozônio consumido em função do tempo para soluções com diferentes concentrações iniciais de NPX. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.	162
Figura 86: Remoção e mineralização de 100 mg L ⁻¹ de NPX em função do tempo de ozonização com diferentes concentrações de ozônio na entrada do reator. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.	163
Figura 87: Remoção de 100 mg L ⁻¹ de NPX em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	164
Figura 88: Mineralização de 100 mg L ⁻¹ de NPX em função da dose de ozônio consumida a diferentes pH. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃	165
Figura 89: Remoção de 100 mg L ⁻¹ de NPX em função da dose de ozônio consumido na presença e ausência de t-butanol. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , [t-BuOH] = 3 mmol L ⁻¹	166
Figura 90: Influência da temperatura na remoção e na mineralização de 100 mg L ⁻¹ de NPX. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH..	167

Figura 91: Remoção de 100 mg L ⁻¹ de NPX em três pH distintos. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , [t-BuOH] = 10 mM.....	168
Figura 92: Remoção de 100 mg L ⁻¹ de NPX em pH 7. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , 0,0817 g L ⁻¹ de fenol e 10 mmol L ⁻¹ de t-BuOH.	169
Figura 93: Avaliação da DBO ₅ e da mineralização de 100 mg L ⁻¹ de NPX versus a dose de ozônio consumida. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.....	170
Figura 94: Avaliação da biodegradabilidade durante a ozonização de 100 g L ⁻¹ de NPX. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.....	171
Figura 95: Monitoramento do COD nos reatores biológicos aeróbios R1 e R2 durante 31 dias. Para 100 mg L ⁻¹ de NPX, utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.	173
Figura 96: Monitoramento do COD nos reatores biológicos aeróbios R3, R4 e R2 durante 31 dias. Para 200 mg L ⁻¹ de NPX, utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.	174
Figura 97: Avaliação da toxicidade de uma solução de 100 mg L ⁻¹ de NPX ozonizada. Utilizando 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ , sem controle do pH.....	175

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações médias no meio ambiente e limite de detecção do método (LDM) para alguns fármacos encontrados em efluentes de ETE e corpos hídricos.	8
Tabela 2: Constante de sorção em lodo primário e secundário para alguns fármacos (Golet <i>et al.</i> , 2003; Ternes <i>et al.</i> , 2004b).	14
Tabela 3: Avaliação da biodegradabilidade de alguns fármacos (Richardson & Bowron, 1985).	16
Tabela 4: Toxicidade aguda de quatro antibióticos para <i>Artemia salina</i> (Migliore <i>et al.</i> , 1997).	18
Tabela 5: Métodos analíticos aplicáveis para a quantificação dos fármacos em efluentes.	21
Tabela 6: Recuperação média dos fármacos por Koutsouba <i>et al.</i> (2003).	22
Tabela 7: Limites de detecção e de quantificação por Koutsouba <i>et al.</i> (2003).	22
Tabela 8: Recuperação e LQ de alguns antiinflamatórios (Rodríguez <i>et al.</i> 2003).	23
Tabela 9: Reações de decomposição do ozônio em solução aquosa propostas por alguns pesquisadores.	26
Tabela 10: Potencial de oxidação de alguns oxidantes em água (snatural.com, 2004).	30
Tabela 11: Influência do pH na meia-vida do O ₃ em água (Stumm apud Azevedo, 2003).	31
Tabela 12: Resumo de trabalho que utilizaram a ozonização para remoção de fármacos.	42
Tabela 13: Trabalhos que acoplaram os processos biológicos com a ozonização.	44
Tabela 14: Estruturas químicas dos fármacos.	55
Tabela 15: Parâmetros empregados nas análises de HPLC.	61
Tabela 16: Faixa de DBO e volume total de amostra correlacionados para os testes utilizando o Oxitop [®]	64
Tabela 17: Constante cinética de pseudo-primeira ordem e tempo de meia-vida em função da concentração inicial de DCF.	87

Tabela 18: Ácidos orgânicos de cadeia curta identificados no meio reacional de uma amostra de 200 mg L ⁻¹ de DCF ozonizada durante 1 hora.....	95
Tabela 19: Estudo do tempo de meia-vida na avaliação da contribuição do Fe(III) e da radiação UV-vis na ozonização.	107
Tabela 20: Medidas exatas de massa obtidas através dos espectros HPLC/TOF-MS dos produtos protonados do diclofenaco identificados. Utilizando de 8,7 g m ⁻³ e 50 L h ⁻¹ de O ₃ e 200 mg L ⁻¹ de DCF, sem ajuste de pH.	112
Tabela 21: Intermediários formados na degradação de DCF previamente identificados por outros autores.....	115
Tabela 22: Contribuição dos ácidos orgânicos no COT e na DBO ₅ finais.....	118
Tabela 23: Constante de velocidade de reação com ozônio para o DCF e fenol em três pH diferentes.....	120
Tabela 24: Taxa de remoção do IBU por tempo para as concentrações estudadas.....	133
Tabela 25: Valores de mineralização para as diferentes concentrações de IBU estudadas.	134
Tabela 26: Medidas exatas de massa obtidas através dos espectros HPLC/EM-TOF dos produtos protonados identificados do ibuprofeno.....	156
Tabela 27: Taxa de remoção de NPX, na presença e ausência de t-BuOH.	166
Tabela 28: Constante cinética de pseudo-primeira ordem para o NPX em diferentes pH.	168
Tabela 29: Distribuição dos reatores biológicos aeróbios para o NPX.....	172

LISTA DE ABREVIATURAS

AINES	Antiinflamatórios Não Esteroidais
BDE	Equivalência de ligação dupla e anéis
C ₁₈	Octadesilsilano
CaCl ₂ .2H ₂ O	Cloreto de Cálcio dihidratado
CE ₅₀	Concentração que causa 50% da inativação das bactérias
CG	Cromatografia Gasosa
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CG/EM/EM	Cromatografia gasosa acoplada a dois espectrômetros de massas em série
C ₄ H ₉ OH	Álcool terc-butanol
CI	Carbono inorgânico
CIS	Cromatografia de íon seletivo
CIT	Cromatografia de íon total
CL	Cromatografia Líquida
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CL-ES/EM	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas
CL-ES/EM/EM	Cromatografia líquida de alta performance acoplada a dois espectrômetros de massas em série por interfase de eletrosplay
CL/EM	Cromatografia líquida acoplada a espectrômetro de massas
CLAE/EM/EM	Cromatografia líquida de alta performance acoplada a dois espectrômetros de massas em série
ClO ₂	Dióxido de Cloro
CO ₂	Dióxido de Carbono
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCF	Diclofenaco
DQO	Demanda química de oxigênio
DPR	Desvio Padrão Relativo
EFS	Extração em Fase Sólida
EM	Espectrometria de massas
EM/EM	Dois espectrômetros de massa em série

ENV	Resina de copolímero poliestireno
EPA	Environmental Protection Agency
ETA	Estações de tratamento de água
ETE	Estações de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
MgSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de magnésio heptahidrado
HO [•]	Radical hidroxila
HO ₂ [•]	Radical hidroperoxila
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HOCl	Ácido hipocloroso
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IBU	Ibuprofeno
IT	Índice de toxicidade
K ₂ HPO ₄	Perfosfato de potássio
K _d	Constante de sorção
KO ₃	Constantes das taxas de reação de compostos orgânicos com o ozônio
K _{OH}	Constantes das taxas de reação de compostos orgânicos com o radical OH
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
LD	Limite de detecção
LDM	Limite de detecção do método
LQ	Limite de quantificação
MMTD-Me	Metabólito 5-metil-1, 3, 4-tiadiazol-2-metilol
MTBSTFA	N-metil-N-(terc-butildimetilsilil)trifluoroacetamida
Na ₂ HPO ₄	Hidrofosfato de sódio
NaCl	Cloreto de sódio
Na ₃ PO ₄	Fosfato de sódio
NDIR	Método de detecção por inflavermelho não disperso
NH ₄ Cl	Cloreto de amônio
NOM	Número de oxidação médio
NPX	Naproxeno
O ₂	Oxigênio

O ₃	Ozônio
OD	Oxigênio dissolvido
OECD	European Organization for Economic Co-operation and Development
OH	Hidroxila
PD	Produtos de degradação
POA	Processos oxidativos avançados
RBS	Reator de batelada seqüencial
SIM	Monitoramento de íon seletivo
SLÇ	Soluç
SOUR	Teste de inibição da taxa de consumo de oxigênio
SS	Concentração de sólidos suspensos
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
THM	Trihalometanos
TiO ₂	Dióxido de titânio
UERJ	Universidade estadual do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade federal do Rio de Janeiro
USEPA	United State Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
UV-vis	Radiação ultravioleta na faixa do visível

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Os fármacos são substâncias químicas importantes e indispensáveis para a vida moderna. São empregados na medicina humana e veterinária, na agricultura e na aquicultura. Até os anos 90, todavia, pouca importância havia sido dada à ocorrência, ao destino ou aos efeitos dos fármacos no meio ambiente após a sua utilização tradicional (Dietrich *et al.*, 2002). O despejo de fármacos e de seus metabólitos nos esgotos hospitalares e domiciliares e nos efluentes das próprias indústrias produtoras, assim como a destinação não adequada de fármacos não utilizados contribui para o aumento da sua quantidade no meio ambiente (Christensen *et al.*, 1998). Estas substâncias atingem os sistemas aquáticos, as estações de tratamento de esgotos (ETE), os rios e lagos e, mais raramente, as águas subterrâneas (Ternes, 1998; Hirsch *et al.*, 1998; Stumpf *et al.*, 1999) nas suas formas intactas ou de seus metabólitos. Conseqüentemente, vários compostos ativos atingem os esgotos e os corpos receptores sem que os seus efeitos no meio aquático tenham sido convenientemente avaliados (Ternes *et al.*, 2004a).

Estudos têm mostrado que vários fármacos não são completamente removidos durante o tratamento convencional aplicado nas estações de tratamento e, como resultado, essas substâncias são encontradas em efluentes de ETE, nas águas de rios e lagos, e com menos freqüência em águas subterrâneas (Hirsch *et al.*, 1998, 1999; Ternes, 1998; Kolpin *et al.*, 2002; Zuccato *et al.*, 2000; Cunningham *et al.*, 2006; Drury *et al.*, 2007). Ademais, pouco se sabe sobre os processos de degradação e remoção dessas substâncias nas estações de tratamento. Em geral, dois processos podem ser os responsáveis por sua remoção: i) sorção e ii) biodegradação. A determinação exata da taxa de biodegradação é extremamente difícil devido ao grande número de produtos de degradação formados. A sorção sobre as partículas do lodo pode representar uma rota importante para os poluentes em ETE e, conseqüentemente, no meio ambiente (Ternes *et al.*, 2004b).

Obviamente, as técnicas de tratamento de efluentes corretamente utilizadas são insuficientes para remover significativamente traços de tais poluentes. Conseqüentemente, técnicas mais avançadas como ozonização, processos oxidativos avançados (POA) ou filtração com o uso de membranas, podem ser futuramente considerados como formas de tratamento (Ternes *et al.*, 2003).

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a ozonização, assim como suas demais combinações (O_3/H_2O_2 , $O_3/UV-vis$, $O_3/H_2O_2/UV-vis$ e $O_3/UV-vis/Fe(III)$), para remoção em solução aquosa de três antiinflamatórios não-esteroidais (Diclofenaco, Ibuprofeno e Naproxeno), atualmente largamente empregados no mundo.

E como objetivos específicos:

- Avaliar a biodegradabilidade das soluções tratadas pela razão DBO/DQO e pelo teste de inibição da taxa de consumo de oxigênio utilizando os reatores Zanh-Wellens;
- Avaliar a toxicidade aguda das soluções tratadas utilizando o teste Microtox[®];
- Identificar os intermediários formados ao longo do processo de ozonização por cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa;
- Baseado nos intermediários identificados propor um mecanismo de degradação pelo ozônio;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fontes de Fármacos no Meio Ambiente

Um balanço realizado entre as concentrações de fármacos na entrada e saída das plantas de tratamento de esgotos, revela que durante o tratamento do esgoto nem todos os fármacos são completamente removidos (Ternes, 1998). Conseqüentemente, eles são encontrados nas águas superficiais. Este fato é importante, uma vez que, a água superficial é uma importante fonte de água potável. Em uma estação de tratamento de água os fármacos podem ser removidos por diversos processos como floculação, filtração, adsorção ou oxidação. No caso do tratamento de água de rios, o filtro de areia é freqüentemente utilizado como primeiro passo. Os fármacos que não forem removidos pelos processos aplicados acabam alcançando o consumidor final (seres humanos e animais) (Zwiener & Frimmel, 2000).

A existência de fármacos nas águas naturais pode ser resultado do descarte de efluente por indústrias farmacêuticas, do uso no tratamento terapêutico por seres humanos e animais e do descarte dos fármacos caducados. Heberer (2002) mostrou as possíveis fontes e rotas dos resíduos farmacêuticos no ambiente aquático, conforme mostrado na Figura 1. Após a administração em humanos e animais uma grande parte dos fármacos pode ser excretada por meio da urina e das fezes diretamente do sistema de esgoto. Por isso, quantidade significativa desses é descartada para o meio ambiente e pode se difundir no ambiente terrestre e aquático. Conseqüentemente, a concentração dos fármacos nas águas superficiais e nas subterrâneas pode chegar a ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (Halling-Sorensen *et al.*, 1998). Os fármacos vêm sendo encontrados, na ordem de ng L^{-1} , nas águas subterrâneas devido à infiltração das águas contaminadas dos rios ou de canais (Heberer *et al.*, 1998).

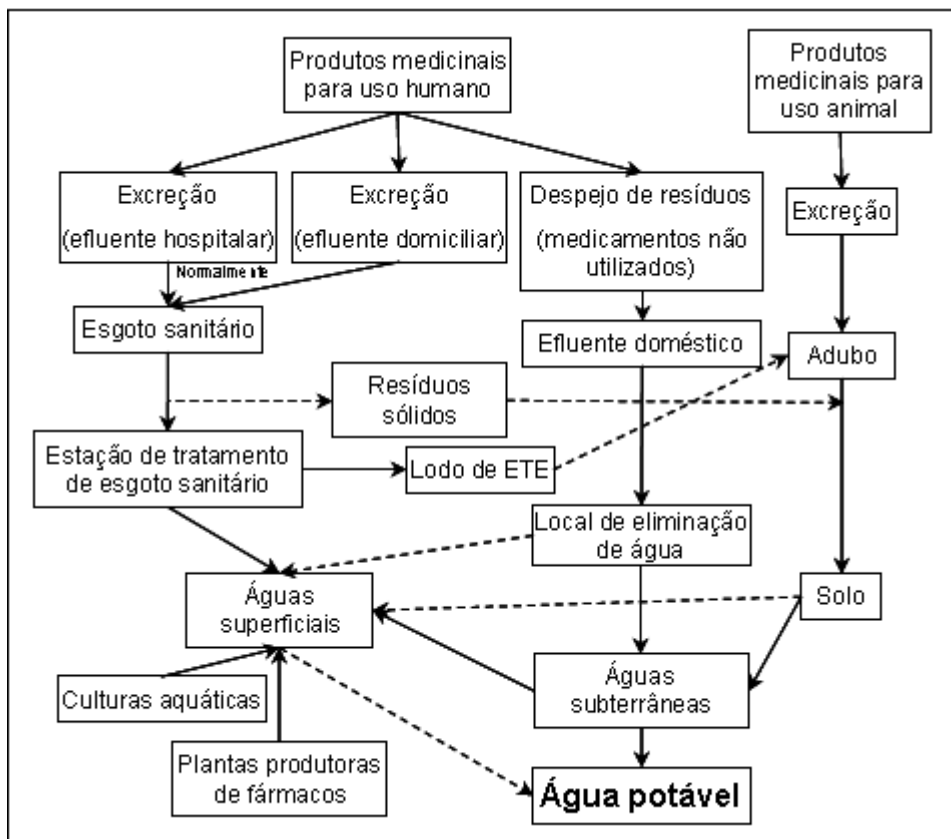


Figura 1: Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático (Heberer, 2002).

Atividades da indústria farmacêutica também podem ser responsáveis pela presença de fármacos em águas naturais. Uma indústria farmacêutica que inclua diferentes tipos de processos de fabricação, fermentação, síntese química, extração e formulação (EPA, 1991), frequentemente gera um efluente altamente resistente e com alta variabilidade (em concentração de matéria orgânica e em volume gerado) dependendo do processo de fabricação utilizado e da estação do ano (Nemerow apud Balcioğlu *et al.*, 2003). Entre os diferentes efluentes destas indústrias, o efluente proveniente da lavagem dos equipamentos é caracterizado pela baixa vazão e baixa concentração poluentes. No entanto, um pré-tratamento químico é necessário para os efluentes farmacêuticos, como os provenientes da formulação dos antibióticos que contém altas concentrações de compostos bio-inibidores (Balcioğlu *et al.*, 2003).

2.2. Ocorrência dos Fármacos no Meio Ambiente e Possíveis Efeitos

Milhares de diferentes moléculas ativas são atualmente usadas no Brasil e no mundo para tratar ou prevenir doenças, sendo que centenas de novas moléculas são sintetizadas anualmente para substituir os fármacos ultrapassados. Uma vez administrados, os fármacos podem ser excretados na sua forma original ou como metabólitos ativos, e podem alcançar o meio ambiente por diversos caminhos (Göbel *et al.*, 2005; Zuccato *et al.*, 2005). As quantidades de fármacos que chegam as águas superficiais dependem de vários fatores, alguns teoricamente previsíveis, como metabolismo e degradação, alguns imprevisíveis, como a disposição imprópria. O monitoramento da contaminação do meio ambiente por fármacos é aconselhável por várias razões, incluindo uma avaliação confiável dos riscos para o meio ambiente e, através da cadeia alimentar, para o homem. Entretanto, um monitoramento completo é difícil devido ao excessivo número existente de fármacos e metabólitos, com diferentes estruturas químicas e propriedades físico-químicas (Castiglioni *et al.*, 2004). Além disso, estudos têm mostrado que os processos de transformação dos fármacos podem variar em uma ETE, dependendo das características do esgoto, das condições do tempo e do processo de tratamento empregado (Ternes, 1998; Johnson & Sumpter, 2001).

Os fármacos que não são realmente biodegradáveis atingem os corpos receptores pelo descarte dos efluentes das ETE, podendo chegar às plantações quando o lodo, proveniente das ETE, é aplicado como fertilizante (Ternes *et al.*, 2004). Sendo assim, a eficiência de remoção dos fármacos nas ETE é crucial.

Boyd *et al.* (2003) avaliaram a presença de nove fármacos e produtos de uso pessoal em amostras de dois corpos receptores de efluentes de ETE, de vários estágios de uma planta de tratamento de água na Louisiana (EUA), de amostras de um corpo receptor e de uma planta de tratamento de água em Ontário (Canadá). Naproxeno foi detectado na estação de tratamento da Louisiana na faixa de 81 – 106 ng L⁻¹ e nas águas de superfície, em Ontário, na faixa de 22 – 107 ng L⁻¹. Esses resultados também foram relatados por Ternes (1998) e por Ternes *et al.* (1999a) para amostras de águas superficiais na Alemanha, no Canadá e no Brasil. Ibuprofeno não foi detectado nas amostras de águas superficiais da Louisiana, nem do Canadá. Amostras coletadas na

entrada da planta de tratamento de água, provenientes do Rio Detroit, na Louisiana, apresentaram naproxeno na faixa de 63 – 65 ng L⁻¹.

Zuccato *et al.* (2005) identificaram a presença de fármacos de uso humano no sistema aquático da Itália. Os autores consideraram somente aqueles fármacos que eram facilmente metabolizados e degradados antes de serem excretados, dentre eles, o ibuprofeno e a sulfametoxazol. Eles observaram que o ibuprofeno se apresentou na faixa de 121, 20 e 15 ng L⁻¹, para amostras de efluente da estação de tratamento de esgoto urbano, de água do rio Lambro e do rio Po, respectivamente.

É grande o número de trabalhos em que foram estudados e avaliados a ocorrência e o destino dos fármacos no meio ambiente e nas estações de tratamento de esgoto e de água (Ternes, 1998; Ternes *et al.*, 1999a, b; Jones *et al.*, 2002; Thomas *et al.*, 2004; Robert *et al.*, 2005; Bendz *et al.*, 2005). A Tabela 1 apresenta um resumo de alguns desses trabalhos. Vários grupos de pesquisa estiveram ou estão trabalhando na identificação e na avaliação dos efeitos tóxicos causados pelos fármacos no meio ambiente. Dentre esses grupos, três se destacam: na Europa, o “Repharmawater” e o “Poseidon” e nos EUA, a “U.S.EPA” (Ternes *et al.*, 2004a). Os projetos europeus estão voltados para o estabelecimento de uma base de tratamento de esgotos que seja apropriada para a redução dos fármacos com um custo relativamente baixo. No projeto “Poseidon”, pesquisas foram realizadas com base no conhecimento já adquirido, para se entender a relevância dos processos das ETE para remoção dos fármacos e produtos de uso pessoal, de forma a desenvolver uma estratégia apropriada para diminuição das concentrações encontradas nos efluentes das ETE. No Brasil, poucas são as informações existentes a respeito da ocorrência de fármacos no meio ambiente e nos sistemas de tratamento de esgoto e de água. Stumpf *et al.* (1999) realizaram um estudo a respeito da presença de resíduos de fármacos polares nas águas naturais e nos efluentes das estações de tratamento de esgoto no estado do Rio de Janeiro. Os autores estudaram principalmente o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno. A concentração média no efluente das ETE, para a maioria dos fármacos estudados, ficou na faixa de 0,1 a 1 µg L⁻¹. A taxa de remoção dos fármacos individuais após a passagem pelas ETE variou de 12 a 90 %. Como consequência dessa remoção incompleta dos fármacos durante a passagem pelas ETE, os rios também se apresentaram contaminados. A concentração média dos fármacos nos rios oscilou entre 0,02 e 0,04 µg L⁻¹, enquanto que o valor máximo

observado foi de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Em 2006 foi apresentada uma reportagem na TV Globo, na qual se anunciava a contaminação de dois canais (do Camorim e de Marapendi) localizados na zona oeste do estado do Rio de Janeiro. Tal reportagem foi baseada em um estudo realizado em conjunto pelo Departamento de Ecologia da UFRJ e pela Faculdade de Medicina da UERJ. Os autores identificaram a presença de fármacos nos rios, assim como a presença de bactérias resistentes a antibióticos, comuns apenas em ambientes hospitalares. O estudo fez um alerta sobre o efeito prejudicial do despejo de esgoto hospitalar diretamente nos corpos receptores (rjtv.globo.com, 2006).

Tabela 1: Concentrações médias no meio ambiente e limite de detecção do método (LDM) para alguns fármacos encontrados em efluentes de ETE e corpos hídricos.

Substância	Classificação das Substâncias	Fórmula	Local	Concentração		Referências
				Média no Ambiente (ng/L)	LDM (ng/L)	
Diclofenaco	Antiinflamatório	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	Afluente de ETE/Espanha	50	16,7	Carballa <i>et al.</i> (2004)
			Rio Paraíba do Sul/Brasil	-	10	Stumpf <i>et al.</i> (1999)
			Efluente de ETE/Alemanha	289	8	Robert <i>et al.</i> (2005)
			Rio Tyne/Reino Unido	<8	8	Robert <i>et al.</i> (2005)
			Efluente de ETE/Espanha	2,56	-	Rodríguez <i>et al.</i> (2003)
			Água de Estuários/Reino Unido	50	<8	Thomas <i>et al.</i> (2004)
			Efluente de ETE/Alemanha	810	50	Ternes (1998)
			Rios/Alemanha	150	10	Ternes (1998)
			Rio Hoje/EUA	120	-	Bendz <i>et al.</i> (2005)
Afluente de ETE/Europa	84 x 10 ⁺³	100	Gómez <i>et al.</i> (2007)			
Ibuprofeno	Antiinflamatório	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	Afluente de ETE/Espanha	20	6,7	Carballa <i>et al.</i> (2004)
			Rio Paraíba do Sul/Brasil	-	10	Stumpf <i>et al.</i> 1999
			Efluente de ETE/Reino Unido	297	8	Robert <i>et al.</i> (2005)
			Rio Tyne/Reino Unido	260	8	Robert <i>et al.</i> (2005)
			Água de Estuários/Reino Unido	<8	8	Thomas <i>et al.</i> (2004)
			Efluente de ETE/Espanha	2,10	-	Rodríguez <i>et al.</i> (2003)
			Efluente de ETE/Alemanha	370	50	Ternes (1998)
			Rio Hoje/EUA	220	-	Bendz <i>et al.</i> (2005)
			Afluente de ETE/Europa	1,5	23	Gómez <i>et al.</i> (2007)
Efluente de ETE/México	4,38 x 10 ⁺³	50	Gibson <i>et al.</i> (2007)			
Efluente de ETE/Espanha	10,30 x 10 ⁺³	500	Santos <i>et al.</i> (2007)			

Continuação da Tabela 1: Concentrações médias no meio ambiente e limite de detecção do método (LDM) para alguns fármacos encontrados em efluentes de ETE e corpos hídricos.

Substância	Classificação das Substâncias	Fórmula	Local	Concentração		Referências
				Média no Ambiente (ng/L)	LDM (ng/L)	
Naproxeno	Antiinflamatório	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	Afluente de ETE/Espanha	20	6,7	Carballa <i>et al.</i> (2004)
			Rio Paraíba do Sul/Brasil	-	10	Stumpf <i>et al.</i> (1999)
			Efluente de ETE/Alemanha	270	50	Ternes (1998)
			Rios/Alemanha	40	10	Ternes (1998)
			Efluente de ETE/Espanha			
			Rio Hoje/EUA	250	-	Bendz <i>et al.</i> (2005)
			Efluente de ETE/México	15,22 x 10 ⁻³	50	Gibson <i>et al.</i> (2007)
Afluente de ETE/Espanha	6,5 x 10 ⁺³	20	Santos <i>et al.</i> (2007)			
Iopromide	Meio de contraste	C ₁₈ H ₂₄ I ₃ N ₃ O ₈	Afluente de ETE/Espanha	20	6,7	Carballa <i>et al.</i> (2004)
Estrona	Estrogênio natural	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	Afluente de ETE/Espanha	1	0,5	Carballa <i>et al.</i> (2004)
17β-estradiol	Estrogênio natural	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	Afluente de ETE/Espanha	1	0,5	Carballa <i>et al.</i> (2004)
17α-etinilestradiol	Estrogênio sintético	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	Afluente de ETE/Espanha	1	0,5	Carballa <i>et al.</i> (2004)
Eritromicina	Antibiótico	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	Efluente de ETE/Reino Unido	202	7	Robert <i>et al.</i> (2005)
			Rio Tyne/Reino Unido	<4	4	Thomas <i>et al.</i> (2004)
			Água de Estuários/Reino Unido	<4	4	Thomas <i>et al.</i> (2004)

Continuação da Tabela 1: Concentrações médias no meio ambiente e limite de detecção do método (LDM) para alguns fármacos encontrados em efluentes de ETE e corpos hídricos.

Substância	Classificação das Substâncias	Fórmula	Local	Concentração		Referências
				Média no Ambiente (ng/L)	LDM (ng/L)	
Roxitromicina	Antibiótico	C ₁₈ H ₂₆ O	Afluente de ETE/Espanha	20	6,7	Carballa <i>et al.</i> (2004)
			Efluente de ETE/Suíça	20	10	Göbel <i>et al.</i> (2005)
			Efluente de ETE/Alemanha	680	20	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
			Água Superficial/Alemanha	560	20	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
Sulfametoxazol	Antibiótico	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	Afluente de ETE/Espanha	20	6,7	Carballa <i>et al.</i> (2004)
			Efluente de ETE/Suíça	290	20	Göbel <i>et al.</i> (2005)
			Efluente de ETE/Alemanha	400	20	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
			Água Superficial/Alemanha	480	20	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
			Água de Estuários/Reino Unido	<20	20	Thomas <i>et al.</i> (2004)
			Rio Tyne/Reino Unido	<20	20	Roberts <i>et al.</i> (2005)
			Rio Hoje/EUA	n.d.	-	Bendz <i>et al.</i> (2005)
Efluente de ETE/EUA	270	50	Karthikeyan <i>et al.</i> (2005)			
Tetraciclina	Antibiótico	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈	Efluente de ETE/Alemanha	n. d.	50	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
			Água de Superficial/Alemanha	n. d.	50	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
			Efluente de ETE/EUA	170	50	Karthikeyan <i>et al.</i> (2005)

Diferentes estudos realizados na última década têm mostrado que um dos grupos mais comumente encontrado nos efluentes, nas águas de rios e até mesmo em água potável, é o dos antiinflamatórios não-esteroidais (AINES). Isto ocorre porque esse grupo de fármacos é largamente utilizado contra dores leves a moderadas e cronicamente contra dores reumáticas. Além disso, alguns deles podem ser vendidos sem prescrição médica (Farré *et al.*, 2008). Dentre os AINES de maior consumo estão: diclofenaco (nomes comerciais no Brasil: Voltarem[®] e Cataflan[®]), ibuprofeno (nomes comerciais no Brasil: Motrin[®] e Ozonol[®]) e o naproxeno (nome comercial no Brasil: Naprosyn[®]).

Diclofenaco (DCF) é um analgésico comumente utilizado contra dores de artrite reumatóide. Apesar de estudos terem mostrado que o DCF é rapidamente degradado por fotólise direta sobre as condições normais no meio ambiente (Buser *et al.*, 1998a; Tixier *et al.*, 2003; Bartels *et al.*, 2007), ele continua sendo um dos fármacos mais comumente detectado em água, em concentrações maiores que $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ternes, 1998; Buser *et al.*, 1998b, 1999; Stumpf *et al.*, 1999, Agüera *et al.*, 2005). Esses dados indicam que uma contínua introdução do DCF no meio ambiente pode ser explicada em parte pela ineficiência dos processos biológicos utilizados nas estações de tratamento de esgotos em remover esse fármaco. Mesmo que a toxicidade do DCF seja relativamente baixa e seus efeitos agudos sejam raramente detectados nos níveis de concentração em que se encontram na natureza (aproximadamente 1000 vezes menor que a concentração considerada efetiva), tem sido mostrado que na sua combinação com outros fármacos, presentes nas amostras aquosas, os efeitos tóxicos podem consideravelmente aumentar, até em concentrações em que o DCF sozinho não causaria efeito (Cleuvers, 2005). Existe evidência que uma exposição prolongada a concentrações ambientalmente relevantes de diclofenaco conduz a alterações na saúde dos peixes, induzindo a lesões renais e alterações nas brânquias, na menor concentração que se observa os efeitos, nesse caso $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (Schwaiger *et al.*, 2004). Por essa razão, técnicas de tratamento mais avançadas como a ozonização e os processos de oxidação avançada (POA) vêm sendo utilizados com tratamento alternativo na remoção desse fármaco (Ternes *et al.*, 2003; Huber *et al.*, 2003; Vogna *et al.*, 2004; Wert *et al.*, 2007; Pérez-Estrada *et al.*, 2005a).

Estudos recentes têm claramente mostrado que a eliminação dos fármacos e dos produtos de uso pessoal é freqüentemente incompleta (Ternes, 1998), com eficiências

variando entre 60 e 90 % para uma variedade de compostos polares. A remoção desses produtos pode ser atribuída não somente à biodegradação, mas também à adsorção no lodo biológico. Como consequência, frações significativas dos fármacos são lançadas com o efluente final da estação de tratamento no meio aquático. Além disso, estas substâncias também podem significar uma importante fonte poluidora para o solo, caso o lodo dos tratamentos primário e secundário (onde eles estão adsorvidos) seja despejado sobre o solo (Carballa *et al.*, 2004).

Como já mencionado anteriormente pouco se sabe sobre os efeitos causados devido à presença dos fármacos no meio ambiente, como em águas de rios, lagos, assim como, no solo. O principal problema está nas possíveis interações desses fármacos com os microrganismos presentes nesses meios aquáticos, assim como, terrestres. É possível que as bactérias em contato com esses fármacos, presentes em concentrações relativamente baixas, passem a desenvolver certa resistência a esses. Estudos recentes têm demonstrado a ocorrência de vários agentes antimicrobianos em esgotos (Hirsch *et al.*, 1999). Embora, geralmente, sejam encontrados em concentrações pelo menos 1.000 vezes menores que as concentrações necessárias para inibir o crescimento de bactérias resistentes, as concentrações dos agentes antimicrobianos encontradas em esgoto municipal podem afetar as bactérias suscetíveis (Backhaus & Grimme, 1999), e por essa razão, têm o potencial de determinar uma seleção a favor das bactérias resistentes.

2.3. Remoção dos Fármacos nas Estações de Tratamento de Esgoto

A eliminação dos traços de poluentes nas ETE depende essencialmente dos estágios do tratamento biológico. Desde os anos 50, o tratamento biológico vem sofrendo modificações tanto para melhorar o seu desempenho na remoção de vários poluentes, como para atender as exigências cada vez maiores dos órgãos ambientais. Sendo assim, as estações de tratamento de efluentes (esgotos) passaram de simples sistemas de lodo ativado e clarificação, existentes nos anos 50, para sistemas onde existem não só o lodo ativado e a clarificação, mas também tanques para remoção de nitrato, nitrito, fósforo e outros compostos específicos.

A maior influência na eficiência de remoção dos poluentes de um efluente é a habilidade dessas substâncias de interagir com as partículas sólidas, tanto naturais (argila, sedimentos, microrganismos), como as que são adicionadas ao efluente (carvão ativado, coagulantes). Essa interação determina a facilidade ou não de remoção desses compostos por processos físico-químicos (coagulação, floculação) ou processos biológicos (biodegradação). Entretanto, compostos com baixo coeficiente de adsorção tendem a permanecer na fase aquosa, o que favorece a sua mobilidade através da ETE e do corpo receptor (Hirsch apud Carballa *et al.*, 2004). Muitos fármacos permanecem na fase aquosa, como alguns antibióticos e antiinflamatórios.

2.3.1. Sorção

Um dos mais importantes processos de remoção dos fármacos nas ETE é a sorção desses aos sólidos suspensos existentes nos esgotos e subsequente remoção via sedimentação como lodo primário e secundário. A sorção ocorre principalmente pela absorção, envolvendo as interações hidrofílicas entre os grupos alifáticos e aromáticos das substâncias com as membranas celulares lipofílicas dos microrganismos e com a fração gordurosa do lodo, e por adsorção, onde são importantes as interações eletrostáticas dos grupos carregados positivamente (por exemplo: grupos aminos) com as superfícies carregadas negativamente dos microrganismos (Ternes *et al.*, 2004a).

A quantidade de substâncias que fica sorvida no lodo por litro de esgoto ($C_{sorvido}$) pode ser expressa pela equação linear simplificada, apresentada na Equação 1 (Ternes *et al.*, 2004a).

$$C_{sorvido} = K_d \cdot SS \cdot C_{dissolvido} \quad (1)$$

Sendo K_d a constante de sorção, definida como partição do composto entre o lodo e a fase aquosa; SS é a concentração de sólidos suspensos presentes no esgoto; e $C_{dissolvido}$ a concentração da substância dissolvida.

Um exemplo é o antibiótico ciprofloxacina, que apesar de ser um composto extremamente polar, é adsorvido nos sólidos suspensos presentes em altas concentrações

no lodo (Golet *et al.*, 2003), conforme mostrado na Tabela 2. Em pH neutro, a sorção é baseada principalmente nas interações eletrostáticas entre os grupos amino carregados positivamente e a superfície dos microrganismos carregada negativamente. Os microrganismos presentes no lodo secundário estão em maior proporção nos sólidos suspensos, conseqüentemente tem-se alta remoção desse fármaco por adsorção. Entretanto, o lodo primário contém poucos microrganismos e tem uma grande fração de gordura, resultando assim em pequena constante de sorção.

Tabela 2: Constante de sorção em lodo primário e secundário para alguns fármacos (Golet *et al.*, 2003; Ternes *et al.*, 2004b).

Composto	K_d no lodo primário (L/g_{ss})	K_d no lodo secundário (L/g_{ss})
Ácido Clofibríco	<30	0,048
Ciprofloxacina	2	20
Diclorofenaco	0,46	0,016
Ibuprofeno	<0,002	0,007
17 α -etinilestradiol	0,28	0,35

Alguns fármacos ácidos, como os antiinflamatórios ibuprofeno e ácido acetilsalicílico e os reguladores de lipídios ácido clofibríco e benzafibrato, são carregados negativamente em pH neutro, devido aos seus grupamentos carboxílicos estarem desprotonados. Para todos esses fármacos polares, a sorção no lodo é muito pequena. Atualmente não está confirmado se alguns destes fármacos são biodegradados em uma pequena extensão ao passar pelas ETE. Somente para o ibuprofeno uma remoção significativa nas ETE é citada na literatura (Ternes *et al.*, 1998; Buser *et al.*, 1999). Devido ao baixo valor de K_d , apresentado na Tabela 2, a remoção do ibuprofeno pode estar fundamentada na biodegradação.

No caso do diclofenaco, a diferença entre os valores de K_d para os lodos primário e secundário pode, em parte, ser causada pela diferença de pH entre os dois lodos. No pH 6, no lodo primário, uma alta porção de diclofenaco está protonada em relação ao pH 7,5 do lodo secundário. Não se pode esquecer também que a composição diferente dos lodos contribui para os valores diferentes de K_d (Ternes *et al.*, 2004b; Göbel *et al.*, 2005).

2.3.2. Biodegradação

Normalmente, os fármacos estão presentes nas ETE em concentrações menores que 10^{-4} g L⁻¹ (Ternes *et al.*, 1998; Herberer, 2002). A esses níveis, a transformação biológica ou degradação desses micropoluentes ocorre somente se um primeiro substrato está disponível para a bactéria se multiplicar. Conseqüentemente, o co-metabolismo provavelmente ocorre, neste caso a bactéria rompe ou converte parcialmente o poluente e não o usa diretamente como fonte de carbono.

A afinidade das enzimas das bactérias, presentes no lodo ativado pelos micropoluentes influencia a transformação ou a decomposição dos poluentes. Buser *et al.* (1998a) mostraram que a decomposição biológica de vários compostos aumenta com a idade do lodo. Os autores observaram que o ibuprofeno, a sulfametoxazol, o benzafibrato e o ácido acetilsalisílico requerem uma idade do lodo entre 2 a 5 dias para obter-se uma boa degradação. Para o 17 α -etinilestradiol, o diclofenaco, o iopromida e a roxitromicina é necessário uma idade do lodo de 5 a 15 dias. No caso da carbamazepina e do diazepam não foi observada degradação até mesmo com lodo com idade superior a 20 dias.

Dois possíveis mecanismos podem explicar esta tendência de aumento da degradação dos compostos com o aumento da idade do lodo. A população bacteriana pode se tornar mais diversificada com o aumento da idade do lodo, possivelmente devido ao baixo crescimento bacteriano de alguns gêneros de bactérias, que pode alcançar uma concentração relevante no sistema. Alternativamente, os microrganismos podem diversificar suas atividades metabólicas em resposta à baixa disponibilidade de substrato. Neste caso, um aumento na remoção dos fármacos pode ser devido somente ao alargamento do espectro enzimático e não necessariamente à comunidade microbiana (Ternes *et al.*, 2004a). Os antiinflamatórios diclofenaco e ibuprofeno e o contraceptivo 17 α -etinilestradiol são bons exemplos. Para o ibuprofeno foram observados valores altos de remoção (80 – 100 %) quando o tempo de retenção do lodo era superior a 10 dias. No caso do diclofenaco e do 17 α -etinilestradiol foi observada significativa degradação somente quando o lodo aeróbio apresentava idade de pelo menos 20 dias (Clara *et al.*, 2005).

2.4. Avaliação da Biodegradabilidade e dos Efeitos Tóxicos dos Fármacos

Richardson & Bowron (1985) avaliaram a biodegradabilidade de alguns fármacos durante o tratamento de esgotos. Os fármacos foram selecionados devido ao seu alto consumo, por serem nocivos ou com base em estudos anteriores que relatavam resistência ao tratamento biológico convencional. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados obtidos por esses autores.

Tabela 3: Avaliação da biodegradabilidade de alguns fármacos (Richardson & Bowron, 1985).

Fármacos	Biodegradabilidade
Ampilicilina	48 % biodegradável
Ibuprofeno	intrinsecamente biodegradável
Naproxeno	não biodegradável
Sulfametoxazol	não biodegradável
Tetraciclina	não biodegradável

No momento, um ponto crítico neste tema é saber se existe um nível elevado dessas substâncias no meio ambiente que sejam suficientes para exercer efeitos adversos em seres vivos. Esta questão estimula o desenvolvimento de estudos de impacto ambiental causado por diferentes fármacos presentes no meio ambiente. Dados ecotoxicológicos têm sido levantados por pesquisadores para se identificar fármacos que são potencialmente perigosos para o meio ambiente. A ocorrência desses fármacos residuais em águas superficiais e de subsolo mostra a necessidade de estudos que determinem seus efeitos tóxicos no meio ambiente.

Os dados dos efeitos tóxicos (CE_{50}) de alguns fármacos para várias espécies aquáticas podem ser encontrados na literatura (Lanzky *et al.*, 1997; Migliore *et al.*, 1997; Halling-Sorensen, 2000; Wollenberger *et al.*, 2000). Wollenberger *et al.* (2000) investigaram as toxicidades aguda e crônica para o microcrustáceo da espécie *Daphnia magna* para nove

antibióticos, dentre eles, oxitetraciclina, sulfadiazina, tetraciclina e tilosina. Os autores observaram que os efeitos tóxicos na reprodução do microcrustáceo ocorreram geralmente em concentrações uma ordem de magnitude menor do que aquelas que causaram efeitos agudos.

Henschel *et al.* (1997) avaliaram a biodegradabilidade e a toxicidade de alguns fármacos, dentre eles estão o ácido salicílico, o paracetamol e ácido clofíbrico. A avaliação da biodegradabilidade foi realizada segundo os métodos descritos em OECD (Método 301F, teste de respirometria). Para os testes de toxicidade foram utilizadas algas, microcrustáceos (*Daphnia*), embriões de peixes, bactérias luminescentes e protozoários ciliados. Os valores de EC₅₀ obtidos para os organismos mais sensíveis testados foram: para ácido salicílico, 37 mg L⁻¹, com embriões de peixes; para paracetamol, 50 mg L⁻¹, com *Daphnia* e para ácido clofíbrico, 86 mg L⁻¹, com embriões de peixes. O ácido salicílico e o paracetamol apresentaram valores razoáveis de biodegradabilidade, 94 e 57 %, respectivamente. Entretanto o ácido clofíbrico se mostrou não biodegradável.

Migliore *et al.* (1997) avaliaram a toxicidade de cinco antibióticos (aminosidina, bacitracina, eritromicina, flumequina e lincomicina) em “nauplii” e em cistos de *Artemia salina*. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de CE₅₀ obtidos para quatro dos antibióticos estudados. Não foi possível determinar o valor de CE₅₀ para a eritromicina devido ao fato de que a toxicidade aumentou com o tempo de exposição e não com a concentração do antibiótico, sendo menor que 10% após 72h, aproximadamente 40 % em 96 h e 100 % em 120 h, independentemente da concentração.

Tabela 4: Toxicidade aguda de quatro antibióticos para *Artemia salina* (Migliore *et al.*, 1997).

Antibiótico	Tempo (h)	CE ₅₀ (mg L ⁻¹)	Limite de Confiança de 95%
Aminosidina	48	2220	1.835 - 2.686
	72	846,5	694,7 - 1.103
Bacitracina	24	34,06	29,70 - 39,00
	48	21,82	18,50 - 25,70
Flumequina	24	476,8	91,60 - 2.480
	48	307,7	80,90 - 6.114
	72	96,35	38,90 - 238,8
Lincomicina	72	283,1	130,9 - 611,9

São escassas as informações dos efeitos ecotóxicos e biológicos dos AINE. Ensaios biológicos conduzidos com diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno em invertebrados aquáticos e plantas sugeriram que os efeitos agudos e crônicos não são provavelmente baseados nas concentrações encontradas nos efluentes das ETE (Brun *et al.*, 2006). Geralmente, informações sobre o sinergismo e efeitos adicionais, metabolismo, dispersão, e bioacumulação nos organismos são poucos. AINE como o diclofenaco e o ibuprofeno possuem valores de logK_{ow} acima de três, indicando que eles possuem capacidade de se bioacumular nos tecidos dos organismos (Nakada *et al.*, 2007; Sanderson *et al.*, 2003).

Sanyal *et al.* (1993) observaram que o ibuprofeno apresenta alguma atividade antimicrobiana em certos fungos dermatófitos. A atividade antifungal do ibuprofeno aumentou com redução do pH. Os autores observaram também que o ibuprofeno atuava sobre a bactéria *Staphylococcus aureus*, inibindo seu crescimento quando utilizado em concentrações maiores que 150 µg L⁻¹ e pH 7 e quando aplicado a pH 6, nas mesmas concentrações, evitava o seu crescimento. Elvers & Wright (1995) mostraram que o ibuprofeno inibiu o crescimento de bactérias Gram-positivas e que duas espécies Gram-negativas não foram afetadas.

Schwaiger *et al.* (2004) avaliaram os efeitos tóxicos subletais do diclofenaco em peixes. Foi utilizada a truta (*Oncorhynchus mykiss*), que foi exposta a concentrações de diclofenaco de 1 a 500 µg L⁻¹ por um período de 28 dias. As análises mostraram que ocorreram alterações nos rins e nas brânquias quando a concentração de 5 µg L⁻¹ foi

utilizada. Os autores observaram também um acúmulo de diclofenaco em todos os órgãos examinados e que a maior concentração se encontrava no fígado (de 12 a 2732 vezes), seguido pelos rins (5 a 971 vezes), brânquias (3 a 763 vezes) e tecidos musculares (0,3 a 69 vezes), dependendo da concentração de diclofenaco aplicada.

Heckmann *et al.* (2007) avaliaram a toxicidade aguda do ibuprofeno utilizando o organismo teste *Daphnia magna*. Os resultados da avaliação de toxicidade aguda indicam que após 48 horas de exposição os valores de EC_{50} foram de 10 – 100 mg L⁻¹. Os autores avaliaram também os efeitos de uma exposição prolongada (14 dias) do crustáceo a diferentes concentrações de ibuprofeno (0, 20, 40 e 80 mg L⁻¹), medindo os efeitos crônicos sobre os indivíduos e sobre o desenvolvimento da população. A taxa de crescimento da população foi significativamente reduzida quando altas concentrações de IBU foram utilizadas, entretanto a sobrevivência só foi afetada quando aplicado 80 mg L⁻¹ de ibuprofeno. A reprodução foi afetada a baixas concentrações ($EC_{50,14 \text{ dias}} = 13,4 \text{ mg L}^{-1}$) e completamente inibida a altas concentrações do fármaco.

Cooper *et al.* (2008) estabeleceram um “ranking” da toxicidade de vários fármacos, tendo como foco alguns organismos marinhos. Os autores separaram os fármacos em cinco combinações diferentes, segundo dados toxicológicos e características físico-químicas. Os resultados mostraram que os fármacos prescritos para doenças do sistema nervoso central, problemas cardiovasculares e infecções, foram os que se apresentaram mais tóxicos. Os autores comentam também que o diclofenaco, assim como o ibuprofeno e a oxitetraciclina se encontram entre os 10 mais tóxicos, enquanto que, o 17 α -etinilestratiol e o metoprolol se encontram em 42 e 231º lugar, respectivamente.

Quinn *et al.* (2008) avaliaram o potencial teratogênico de 10 fármacos sobre a cnidária *Hydra attenuata*, um microrganismo invertebrado existente nas águas doces da Europa, da Ásia e nas Américas. Os autores observaram que a regeneração do microrganismo foi inibida nas concentrações de 0,1; 5 e 1 mg L⁻¹ de genfibrozil, ibuprofeno e naproxeno, respectivamente e a altas concentrações de 50 mg L⁻¹ para bezafibrato e trimetropim. Por outro lado, a carbamazepina e os antibióticos sulfapiridina e oxitetraciclina estimularam a regeneração da cnidária quando aplicados em concentrações de 25, 5 e 50 mg L⁻¹, respectivamente. Um índice de toxicidade (IT) foi calculado e os resultados

mostraram que genfibrozil, ibuprofeno, naproxeno e bezafibrato apresentam um alto potencial teratogênico.

Os efeitos tóxicos de fármacos residuais têm sido avaliados utilizando a biota aquática, no entanto, poucos dados experimentais têm sido obtidos para comunidades terrestres. Como exemplo, o estudo desenvolvido por Migliore *et al.* (1995) avaliou os efeitos do antibiótico sulfonamida na contaminação de um sistema terrestre em três espécies de plantas, fornecendo informações das alterações no desenvolvimento normal, crescimento e bioacumulação em diferentes compartimentos da planta. Outros problemas observados foram: a modificação da comunidade microbiana do solo, incluindo o desenvolvimento de resistência bacteriana e a inibição do mecanismo natural de descontaminação para pesticidas e outros xenobióticos.

2.5. Métodos de Extração e Identificação dos Fármacos em Águas de Rios e Efluentes

A identificação de fármacos no meio ambiente é um desafio, não somente devido à diversidade das propriedades químicas destes compostos, mas também devido às baixas concentrações em que se encontram (normalmente na faixa de ppb ou ppt) e às complexas matrizes onde se localizam (Petrović *et al.*, 2003). Vários métodos vêm sendo desenvolvidos para a determinação de fármacos e seus metabólitos em baixas concentrações, em torno de ng L^{-1} , usando extração em fase sólida (EFS), derivatização, detecção e confirmação por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa (CG/EM e CG/EM/EM) ou cromatografia líquida acoplada ao espectro de massa por meio de uma interface chamada “eletrospray” (CL-ES/EM/EM). Uma ampla quantidade de fármacos de diferentes classes medicinais pode ser determinada em concentrações menores que ng L^{-1} .

Os métodos analíticos utilizados para determinação dos fármacos em amostras biológicas de sangue, soro e urina em concentrações de $\mu\text{g L}^{-1}$, são cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE em português e em inglês HPLC, nesse trabalho será adotada a sigla HPLC) e cromatografia a gás/espectrometria de massa (CG/EM), que usam volumes de amostra de 10 mL ou menos. Para atender os limites de quantificação de uma grande variedade de fármacos, em ng L^{-1} , em matrizes aquáticas ambientais, são essenciais:

materiais de extração em fase sólida que adsorvam eficientemente os fármacos, procedimentos modificados de derivatização, assim como técnicas de CG/EM e de CL-ES/EM/EM (Ternes, 2001).

Na Tabela 5 está apresentado um resumo dos métodos analíticos aplicados para quantificação dos fármacos polares usados regularmente, proposto por Petrović *et al.* (2003).

Tabela 5: Métodos analíticos aplicáveis para a quantificação dos fármacos em efluentes.

Fármacos	Método de Extração	Método Cromatográfico	Deteção	LD (ng L⁻¹)
Bezafibrato, diclofenaco, ibuprofeno, carbamazepina	EFS seqüencial (C ₁₈ + adsorvente polimérico)	HPLC	EM	2
Ácido salicílico, ibuprofeno, artrosil, benzafibrato, diclofenaco	EFS (adsorvente polimérico)	HPLC	EM	5-56
Ácido clofíbrico, ibuprofeno, fenoprofeno, inometacina, artrosil, benzafibrato, diclofenaco	EFS (C ₁₈)	HPLC	EM-EM	5-20
Ácido clofíbrico, ibuprofeno, benzafibrato	EFS (adsorvente polimérico)	HPLC	EM-EM	0,016-2,18
Ácido clofíbrico, ibuprofeno, artrosis, benzafibrato	EFS	CG	EM	0,3-4,5
Ácido clofíbrico, ibuprofeno, diclofenaco, fenazona, propifenazona	EFS (C ₁₈)	CG	EM	0,6-20
Ácido clofíbrico, ibuprofeno	EFS (disco polar empore)	CG	EM	0,4-2,6
Ibuprofeno, artrosil, diclofenaco	EFS	CG	EM	20

LD – limite de deteção; EM – espectrometria de massa; EFS – extração em fase sólida; HLB – cartucho com balanço lipofílico-hidrofílico.

Koutsouba *et al.* (2003) estudaram a determinação de fármacos polares em amostras de esgoto na Grécia por CG/EM. A extração e a derivatização foram realizadas com cartuchos C₁₈ e com brometo de pentafluorbenzil, respectivamente. Para a avaliação da recuperação, amostras de esgoto doméstico (1 L) foram enriquecidas com uma mistura de cinco fármacos, em níveis de concentração de 1.000 ng L⁻¹. Os resultados obtidos para dois dos fármacos, após a extração das amostras, estão apresentados na Tabela 6. A precisão do método expressa pelo desvio padrão relativo (D.P.R.) dos valores médios de recuperação foi menor que 18 %.

Tabela 6: Recuperação média dos fármacos por Koutsouba *et al.* (2003).

Composto	Recuperação Média (%) ± D.P.R.
Ibuprofeno	67 ± 18
Diclofenaco	76 ± 9

Os limites de detecção do método (LDM) dos compostos estudados foram calculados pela seleção das menores concentrações das amostras contaminadas que produziam um pico cromatográfico, no qual a altura era igual a três vezes o desvio padrão do ruído base da amostra controle. Os resultados de LDM e do limite de quantificação (LQ) em modo de varredura total e em modo de monitoramento de íon seletivo (SIM) estão apresentados na Tabela 7. No modo de aquisição de varredura completa, os valores de LDM se encontraram na faixa de 36 - 340 ng L⁻¹, enquanto que no modo de aquisição SIM se encontraram na faixa de 0,6 - 20 ng L⁻¹. Comparando os dois modos pode-se observar que existe uma grande diferença entre os valores de LDM obtidos.

Tabela 7: Limites de detecção e de quantificação por Koutsouba *et al.* (2003).

Composto	Modo de Varredura Total		Modo SIM	
	LDM (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LDM (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
Ibuprofeno	36	104	0,6	1,6
Diclofenaco	38	108	1	2

Rodríguez *et al.* (2003) estudaram a determinação de cinco antiinflamatórios ácidos não-esteroidais (AINE), dentre eles o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno, em amostras de esgoto doméstico. O método de análise envolveu a concentração das amostras por EFS (com cartuchos poliméricos funcionalizados com N-vinilpirolidona). Os analitos foram eluídos com acetato de etila, derivatizados com N-metil-N-(terc-butildimetilsilil)trifluoroacetamida (MTBSTFA) e analisados por CG-EM. O limite de quantificação do método analítico oscilou entre 20 e 50 ng L⁻¹. Recuperações de 90 a 115 % foram alcançadas para as amostras contaminadas com os compostos estudados. Na Tabela 8 estão apresentados os valores de recuperação e os limites de quantificação desse método analítico. Os autores comentam que o uso do MTBSTFA com derivatizante levou a uma alta eficiência na recuperação dos fármacos tanto da água quanto do esgoto filtrado.

Tabela 8: Recuperação e LQ de alguns antiinflamatórios (Rodríguez *et al.* 2003).

Composto	Recuperação (%)			
	(concentração do fármaco de 2 µg L ⁻¹)		LQ (S/N=10 ng L ⁻¹)	
	Água Milli-Q	Esgoto	Água Milli-Q	Esgoto
Ibuprofeno	98 ± 14,0	90,0 ± 13,4	10	20
Naproxeno	102,6 ± 7,2	88,3 ± 7,5	10	20
Diclofenaco	101,3 ± 6,0	105,0 ± 2,8	25	50

LQ: limite de quantificação

2.6. Ozonização

2.6.1. Ozônio

Os gregos antigos, bem como os índios na América do Norte, reconheciam a relação entre uma pescaria bem sucedida e o odor produzido por relâmpagos após uma tempestade. A explicação reside no fato que após os raios a camada superior da água dos lagos é enriquecida com ozônio atraindo os peixes para a superfície (geocities.com, 2004). Em 1785 detectava-se um odor característico nas proximidades da máquina eletrostática de Van Marum, quando as centelhas passavam pelo ar. Em 1801 o mesmo odor era detectado durante o processo de eletrólise da água. Em 1840 Shonbein chamou a substância que desprendia tal odor de “OZÔNIO”, que em grego significa “OZEIN” ou seja, odor. Em 1857 a Siemens construiu a primeira máquina geradora de ozônio (geocities.com, 2004). A habilidade do ozônio para desinfecção de água foi descoberta em 1886 e em 1891 testes pilotos já eram realizados. A primeira instalação industrial de ozônio ocorreu em 1893, em Oudshoorn, na Holanda, para desinfecção na estação de tratamento de água potável. Até 1914 o número de estações de tratamento de água utilizando ozônio cresceu e, na Europa, já havia pelo menos 49 instalações. Em 1936 o número passou para 100 instalações na França e 140 no mundo. O cloro, sempre de menor custo e mais usado, sofreu um grande revés, quando em 1975 se descobriu que ele gerava compostos cancerígenos, os organoclorados, os trihalometanos (THM), subprodutos de reações com matéria orgânica (snatural.com, 2004).

O ozônio é obtido diretamente do oxigênio gasoso, que se decompõe completamente neste elemento e é uma vez e meia mais denso do que este. Deduz-se que suas moléculas são constituídas por três átomos de oxigênio, sendo sua fórmula O_3 . O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio. O ozônio é uma molécula triatômica e, ao contrário do oxigênio, diamagnética, não tendo assim comportamento de radical livre (Cotton *et al.*, 1988). As estruturas ressonantes da molécula de ozônio são apresentadas na Figura 2.

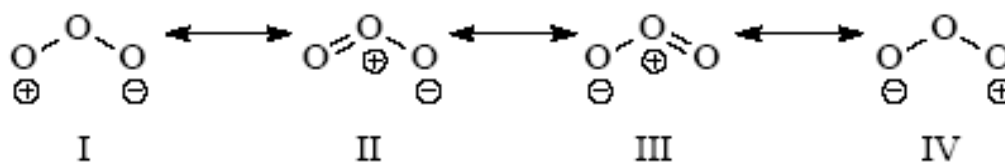


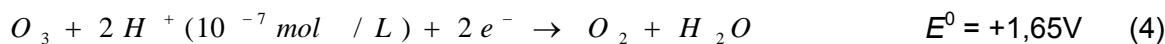
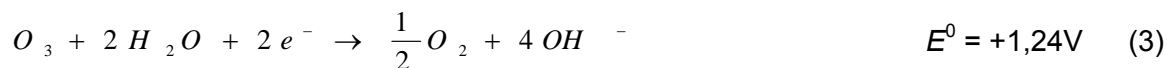
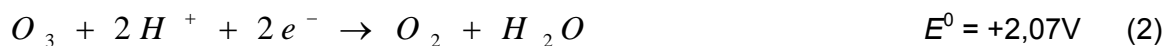
Figura 2: Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.

A estrutura do ozônio é híbrida de ressonância entre as formas acima. As formas I e IV são as principais responsáveis pela estrutura ressonante; elas são caracterizadas por conter um átomo de oxigênio com apenas seis elétrons na última camada. Tal fato, explica a característica eletrofílica do ozônio, a qual é demonstrada em quase todas as suas reações químicas (Azevedo, 2003).

O ozônio é um oxidante muito mais poderoso do que o O_2 e reage com a maioria das substâncias a 25 °C. Ele é freqüentemente usado em sínteses na química orgânica. As oxidações, indubitavelmente, envolvem reações em cadeia com radicais livres assim como peroxo intermediários.

O ozônio é um gás instável, o qual deve ser gerado e usado “*in situ*”, podendo ser produzido por três técnicas: (1) exposição do oxigênio à radiação UV, (2) eletrólise do ácido perclórico e (3) descarga elétrica silenciosa no oxigênio, que é a mais usada, dando um rendimento de aproximadamente 10 % de O_3 .

Os potenciais globais em solução aquosa são apresentados nas reações descritas nas Equações de 2 a 4.



Em solução ácida, o O₃ tem o seu poder oxidante apenas suplantado pelo flúor, oxigênio atômico, radicais OH e algumas outras poucas espécies.

A cinética de decomposição do ozônio em solução aquosa tem sido muito estudada, uma vez que envolve um grande número de reações. Essas reações, obtidas da literatura, são apresentadas na Tabela 9, Equações 5 - 12.

Tabela 9: Reações de decomposição do ozônio em solução aquosa propostas por alguns pesquisadores.

Reação	Referência	Equação
$O_3 + H_2O \rightarrow 2 \bullet OH + O_2$	von Guten (2003)	(5)
$O_3 + OH^- \rightarrow \bullet O_2^- + \bullet HO_2$	Soletto <i>et al.</i> (1987); von Guten (2003)	(6)
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	Soletto <i>et al.</i> (1987)	(7)
$O_3 + \bullet OH \rightarrow O_2 + \bullet HO_2$	Soletto <i>et al.</i> (1987); von Guten (2003)	(8)
$O_3 + \bullet HO_2 \rightarrow 2O_2 + \bullet OH$	von Guten (2003)	(9)
$2 \bullet HO_2 \rightarrow O_2 + H_2O_2$	von Guten (2003)	(10)
$O_3 + \bullet O_2^- \rightarrow O_2 + \bullet O_3^-$	Staehelin <i>et al.</i> (1982)	(11)
$O_3 + HO_2^- \rightarrow \bullet O_2^- + \bullet OH + O_2$	Soletto <i>et al.</i> (1987)	(12)

A taxa de decomposição do ozônio, segundo a Equação 6, aumenta com o aumento do pH e se torna instantânea em pH igual a 10. Entretanto, os radicais OH formados são tão instáveis e reativos e eles são consumidos dentro de mili-segundos pela maioria dos compostos oxidáveis, por exemplo, íons bicarbonatos e carbonatos e compostos orgânicos presentes na água. Certos halogenados e outros orgânicos refratários (benzeno, tetracloreto de carbono e outros compostos voláteis) podem ser somente oxidados pelos radicais OH, que são produzidos quando o ozônio é acoplado à radiação UV e/ou ao H₂O₂ (Harrison, 2000).

2.6.2. Geração do Ozônio

O ozônio é produzido naturalmente na estratosfera pela ação fotoquímica dos raios ultravioleta sobre as moléculas de oxigênio. Esses raios, com $\lambda < 200$ nm, são suficientemente intensos para separar os dois átomos que compõem a molécula de O_2 , produzindo assim o oxigênio atômico, conforme a Equação 13.



Sendo que $h\nu$ representa a energia correspondente à luz ultravioleta necessária para a dissociação.

A produção de ozônio é realizada numa etapa imediatamente posterior, resultando da reação entre o átomo de oxigênio dissociado e uma molécula de O_2 na presença de um catalisador metálico (M), conforme descrito na Equação 14.



Outra forma de produção natural do ozônio é a que ocorre durante as tempestades quando há emissão de um relâmpago. A descarga elétrica dissocia a molécula de oxigênio em dois átomos de oxigênio. Estes dois átomos instáveis se combinam com outras moléculas de oxigênio, ficando num menor estado de energia. Esta combinação forma o ozônio, conforme descrito na Equação 15. Este fenômeno é conhecido como descarga corona.



Para uso industrial, o ozônio é normalmente gerado por descarga elétrica silenciosa (descarga corona) de um gás que contem oxigênio (Magara *et al.*, 1995). Na Figura 3 descreve como o ozônio é gerado. O gás contendo oxigênio flui entre dois eletrodos e recebe uma descarga de corrente alternada (4 – 15 kV).

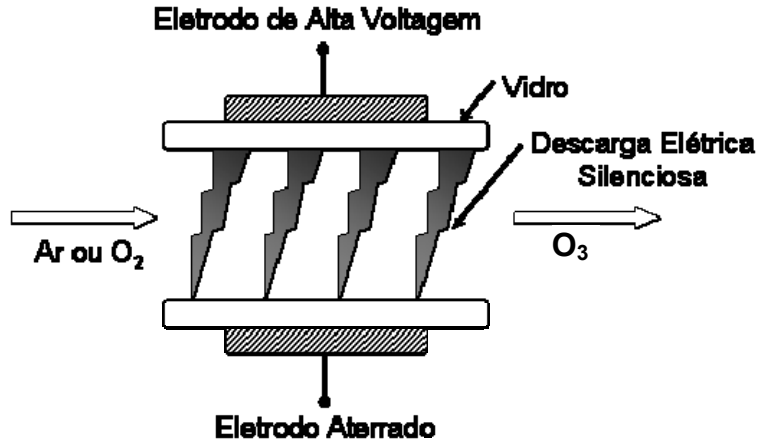
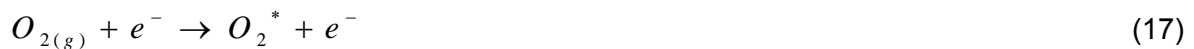


Figura 3: Geração do Ozônio (adaptada de Magara *et al.*, 1995).

Como resultado da colisão entre os elétrons e as moléculas de oxigênio, tanto átomos de oxigênio quanto moléculas excitadas são formados, conforme as Equações 16 e 17. O ozônio é formado como resultado da reação entre moléculas de oxigênio no estado fundamental e átomos de oxigênio na presença de um catalisador e a partir da reação entre as moléculas de oxigênio excitadas e moléculas de oxigênio no estado fundamental, conforme mostram as Equações de 18 a 21.



A eficiência da formação de ozônio depende da concentração de oxigênio no gás de alimentação. Quando o ar é usado, a concentração de ozônio varia de 10 a 20 g Nm⁻³ e o consumo de energia do gerador é de aproximadamente 15 kWh kgO₃⁻¹. Por outro lado, quando oxigênio puro é usado, a concentração de ozônio varia de 60 a 120 g Nm⁻³ e o consumo de energia é de aproximadamente 8 kWh kgO₃⁻¹ (Azevedo, 2003).

A decomposição do ozônio e a formação de oxigênio no gerador são aceleradas em altas temperaturas, conforme mostram as Equações 20 e 21. Portanto, a temperatura dos eletrodos deve ser mantida baixa para se obter um maior rendimento na formação do ozônio.

2.6.3. Ozonização

A ozonização é uma técnica de oxidação química que promove a decomposição completa ou parcial de poluentes orgânicos de difícil degradação. Tais poluentes orgânicos, quando sofrem decomposição, formam CO₂ e H₂O; e quando sofrem decomposição parcial são transformados em moléculas menores (menos complexas) (Azevedo, 2003).

A ozonização é freqüentemente considerada como um método em potencial para a eliminação oxidativa de todos os tipos de impurezas orgânicas na água. Entretanto, as reações do ozônio são conhecidas pelas suas altas especificidade e seletividade, o que levou à ampla aplicação do ozônio em química analítica e na síntese de substâncias orgânicas (Hoigné *et al.*, 1983a).

O interesse no uso do ozônio em tratamento de efluentes deve-se ao seu alto potencial de oxidação. Porém, ele é altamente reativo e instável: Não podendo ser transportado ou armazenado no local de aplicação.

O efeito de oxidação pelo ozônio é geralmente intensificado pela formação dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), os quais podem ser produzidos pela adição de peróxido (H₂O₂), catalisadores e pela radiação UV. Em particular, o uso de H₂O₂ e radiação UV em adição à ozonização melhoram o desempenho da decomposição de poluentes (Glaze *et al.*, 1987, Steensen, 1997; Huber *et al.*, 2003). Os potenciais de oxidação para oxidantes comuns são listados na Tabela 10, mostrando que o radical hidroxila é a espécie oxidante mais poderosa.

Talvez por isso os processos oxidativos avançados (POA) baseados nos $\bullet\text{OH}$ ganharam atenção e difusão nos últimos anos (EPA, 1998).

Tabela 10: Potencial de oxidação de alguns oxidantes em água (snatural.com, 2004)

Oxidantes	Potencial de Oxidação (eV)
<i>Radical Hidroxila</i>	2,80
<i>Oxigênio Atômico</i>	2,42
<i>Ozônio</i>	2,07
<i>Peróxido de hidrogênio</i>	1,77
<i>Permanganato de Potássio</i>	1,67
<i>Dióxido de Cloro</i>	1,50
<i>Cloro</i>	1,36
<i>Oxigênio</i>	0,40

As reações envolvidas na ozonização podem ser reações do ozônio molecular diretamente com componentes específicos (contaminantes) no efluente; ou indiretamente por meio dos radicais OH gerados pela decomposição do ozônio (Beltrán *et al.*, 2004).

O ozônio pode reagir diretamente com os substratos (S) ou pelos radicais OH formados na sua decomposição (em pH alcalino). Em pH alcalino, o produto de decomposição do O_3 , como os radicais OH, se torna o agente oxidante, conforme mostrado na Figura 4. Este valor de pH depende tanto da taxa com a qual o O_3 reage diretamente com os substratos, quanto dos solutos, incluindo os produtos de reação, que aumentam ou retardam a decomposição do O_3 (S'). Além disso, deve-se considerar que para valores de pH maiores que 11, os radicais OH se encontram significativamente dissociados em espécies O^- .

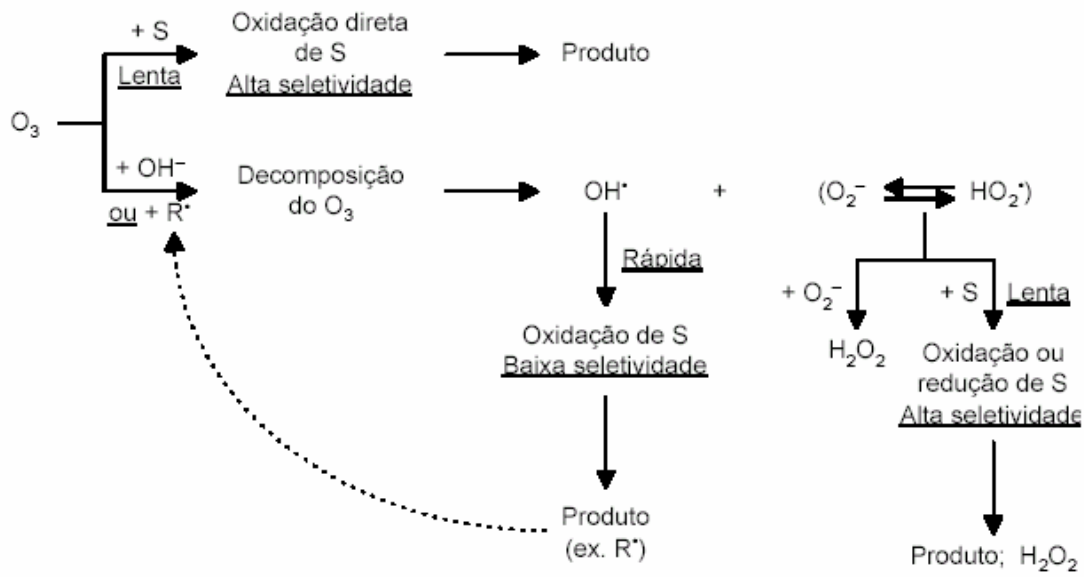


Figura 4: Consumo de O_3 tanto pela oxidação do substrato, quanto pela sua decomposição na presença de radical hidroxila.

A decomposição do O_3 é consideravelmente acelerada pelo aumento do pH da solução (Gordon *et al.*, 1985), que favorece a formação de radicais OH^\bullet . Stumm apud Azevedo (2003) relatou meias-vida do ozônio para valores de pH acima de 7,5, conforme mostra Tabela 11.

Tabela 11: Influência do pH na meia-vida do O_3 em água (Stumm apud Azevedo, 2003).

pH	Meia-vida (s)
7,6	2.460
8,5	660
8,9	420
9,2	240
9,7	120
10,4	30

Também está evidente que a decomposição do ozônio em um dado pH é freqüentemente acelerada por reações radicalares em cadeia, as quais podem ser iniciadas, promovidas ou inibidas por vários solutos (Staehelin & Hoigné, 1985).

O ozônio pode ser empregado para a mineralização total de moléculas orgânicas, no entanto, muitas vezes isso implica numa alta dosagem de ozônio. Um caminho interessante é a aplicação do ozônio apenas para “romper” as moléculas, as quais não são biodegradáveis ou não são prontamente biodegradáveis, a fim de torná-las disponíveis biologicamente e, nesse caso, uma menor dosagem de ozônio é necessária. Leitzke *et al.* (1997) relataram em seus estudos que os produtos da ozonização são geralmente menores e mais facilmente biodegradáveis do que os seus precursores.

Em geral, as reações do ozônio com compostos orgânicos podem ser classificadas em reações diretas entre o ozônio com a molécula alvo e em reações mediadas pelo radical hidroxila. Reações diretas do ozônio são adições específicas aos hidrocarbonetos insaturados e reações de transferência de elétron. As reações mediadas por radicais começam com a geração de radicais OH inicializadas por reações entre íons hidroxilas e ozônio de acordo com a reação em cadeia proposta por Staehelin & Hoigné (1982, 1985).

Devido ao seu caráter eletrofílico, o ozônio pode reagir de formas distintas nas soluções aquosas. Essas reações podem ser divididas em três categorias:

- Reações de oxi-redução;
- Reações de cicloadição dipolar;
- Reações de substituição eletrofílica.

As reações de oxi-redução são caracterizadas pela transferência de elétrons de uma espécie (reduzidor) para a outra (oxidante). A característica redutora ou oxidante é dada pelo potencial padrão redox. O ozônio possui um dos maiores potencial redox, conforme mostrado na Tabela 10. Devido ao seu alto potencial redox a molécula de ozônio tem uma alta capacidade de reagir com inúmeros compostos (Beltrán, 2004).

As reações de adição são resultantes da combinação de duas moléculas gerando uma terceira. Uma das moléculas geralmente possui átomos capazes de compartilhar mais

de dois elétrons (por exemplo, compostos insaturados como as olefinas) e outra molécula que possui caráter eletrofílico (Beltrán, 2004).

Nas reações de substituição eletrofílica, um agente eletrofílico (ozônio) ataca uma molécula orgânica na sua posição nucleofílica (por exemplo, compostos aromáticos). No mecanismo das reações eletrofílicas, as reações acontecem nos sítios ativados, isto é, com o anel aromático ou com ligações duplas. Reações com componentes saturados, tais como alcanos, ou substâncias fortemente desativadas, tais como hidrocarbonetos clorados, ocorrem muito lentamente (Glaze, 1987).

2.6.4. Cinética

O estudo cinético do processo de ozonização leva a determinação da constante cinética, que é um dado importante na modelagem e na otimização do ataque do ozônio a molécula alvo. Geralmente, a reação do ozônio e dos compostos orgânicos pode ser descrita segundo a Equação 22.



Sendo:

n : é o coeficiente estequiométrico que determina os moles de ozônio consumido por moles removidos do composto;

k : é a constante cinética da reação.

Quando a taxa de reação segue uma cinética de segunda ordem, a taxa de degradação pode ser expressa segundo as Equações 23 e 24.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [C][O_3] \quad (23)$$

$$-\frac{1}{n} \frac{d[O_3]}{dt} = k_{oz} \cdot [C][O_3] \quad (24)$$

Sendo:

[C] = concentração da substância;

[O₃] = concentração de ozônio;

k_{oz} = constante de ozonização.

Cinética de Pseudo-primeira Ordem

É importante mencionar que a transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase aquosa pode controlar o processo de ozonização (Beltrán, 2004). Quase nunca a cinética de pseudo-primeira ordem se ajusta com os resultados experimentais.

Algumas vezes, o cálculo da constante de segunda ordem pode ser difícil devido ao fato de que a concentração dos dois reagentes (ozônio e substrato) deve ser correta e simultaneamente seguida durante a reação. Uma solução comum para esse problema é o uso de uma aproximação utilizando uma cinética de pseudo-primeira ordem. Assim, a determinação da constante cinética de segunda ordem pode ser desenvolvida se for considerado que um dos reagentes está em excesso durante a ozonização. Este método possibilita calcular facilmente a constante cinética de segunda ordem da reação monitorando o consumo de apenas de um dos reagentes. A Equação 25 apresenta a equação geral da ozonização de um composto orgânico.

$$v = k.[C][O_3] \quad (25)$$

Sendo:

[C]: é a concentração do substrato;

[O₃]: é a concentração do ozônio.

Se a concentração de ozônio for considerada muito maior que a concentração do composto orgânico ao longo da ozonização, ela não vai mudar durante o curso da reação. Isto significa que a concentração do ozônio permanece constante. Assim, a dependência da taxa estará baseada na concentração do composto orgânico, conforme descrita pelas Equações 26 e 27.

$$v = -\frac{d[C]}{dt} = k'.[C] \quad (26)$$

Sendo:

$$k' = k \cdot [O_3] \quad (27)$$

Nesse caso, k' é a constante cinética de pseudo-primeira ordem. Como a remoção do composto orgânico pode ser monitorada com o tempo, é possível calcular k' com a Equação 28. Pelo gráfico do logaritmo neperiano da concentração com o tempo é possível obter k' .

$$\ln \left[\frac{[C]}{[C]_0} \right] = k' \cdot t \quad (28)$$

Método de Competição

O método de competição é baseado na comparação da taxa de degradação de um composto orgânico e de um composto de referência (C_r), cuja constante cinética é sabida. A escolha do composto referência é baseada na similaridade entre sua constante cinética e a constante cinética esperada para o composto orgânico. As Equações 29 e 30 descrevem a degradação dos dois compostos.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_c \cdot [O_3] \cdot [C] \quad (29)$$

$$\frac{d[C_r]}{dt} = -k_{c_r} \cdot [O_3] \cdot [C_r] \quad (30)$$

Dividindo-se a Equação 29 pela Equação 30 e integrando de $t = 0$ e $t = t_R$, tem-se a relação dada pela Equação 31.

$$\ln \frac{[C_r]}{[C_r]_0} = -\frac{k_{c_r}}{k_c} \ln \frac{[C]}{[C]_0} \quad (31)$$

Traçando-se um gráfico da Equação 31 é possível, pela inclinação da reta, se obter a relação entre as duas constantes cinéticas. De posse do valor de k_{Cr}/k_C e do valor k_{Cr} , conhecido da literatura é possível calcular k_C .

2.6.5. Ozonização e Biodegradação

O tratamento biológico é normalmente um processo que apresenta menor custo e é o mais eficiente na remoção de poluentes orgânicos. Muitos poluentes podem ser completamente biodegradados (mineralizados) pelos microrganismos presentes no meio. Muitos processos físicos e químicos somente concentram os poluentes ou transferem estes de um meio para outro, deixando assim o seu destino final na natureza não muito claro (Gottschalk *et al.*, 2000). Projetos de tratamento combinando os processos químicos e biológicos são baseados nas descobertas de que os produtos resultantes de oxidação de compostos biorecalcitrantes são mais facilmente biodegradados. A combinação dos dois processos pretende utilizar o que cada um tem de melhor, por exemplo: contaminantes biorecalcitrantes, mas facilmente ozonizáveis (por exemplo, aromáticos), são parcialmente oxidados pelo ozônio resultando em produtos que são facilmente (ou pelo menos mais) biodegradáveis em relação ao composto inicial. O principal objetivo da combinação dos processos químico e biológico está na redução da quantidade de oxidante utilizado e obter uma redução do custo total de tratamento de um efluente.

O ozônio mostrou-se capaz de destruir compostos recalcitrantes em efluentes e causar alterações da biodegradabilidade conforme observado em vários estudos (Baig *et al.*, 2001; Beltrán *et al.*, 2004; Bijan *et al.*, 2005).

Para o tratamento biológico, uma alta demanda biológica de oxigênio (DBO) é favorável e a ausência de componentes que causam inibição biológica é requerida. Então, uma pré-oxidação com ozônio pode ser recomendada para diminuir a demanda química de oxigênio (DQO) e remover componentes inibidores e tóxicos ao processo biológico. Por outro lado, o tratamento oxidativo químico pode ser aplicado após o processo de lodo ativado como um tratamento terciário, a fim de remover os compostos recalcitrantes remanescentes (Beltrán *et al.*, 2004).

A pré-ozonização pode reduzir o tempo de retenção requerido no tratamento biológico, o que representa uma melhora substancial em termos de eficiência do processo. Beltran-Heredia *et al.* (2000) avaliaram a degradação de um efluente proveniente da indústria de processamento de azeitonas por ozonização e por tratamento biológico aeróbio. Os autores observaram que a aplicação isolada da ozonização levava a uma redução moderada da DQO (42 – 55 %), mas uma alta destruição dos compostos aromáticos (75 %) e fenólicos (67 %). Já no caso do tratamento biológico ocorreu o inverso: alta remoção de DQO (83 – 86 %) e baixa destruição dos compostos aromáticos (22,5 %) e fenólicos (51 %). A combinação dos tratamentos (biológico e ozonização) promoveu uma alta eficiência de remoção de DQO (99 %), dos compostos aromáticos (96 %) e fenólicos (98 %).

Amat *et al.* (2003) avaliaram a ozonização de um efluente contendo fenóis antes do tratamento biológico. Os autores observaram que para uma fluxo de O₃ de 4 g h⁻¹ no intervalo de 3 a 5 minutos foi possível aumentar a biodegradabilidade em mais de 10 vezes e aumentar a remoção de DQO do processo global.

Alaton *et al.* (2004a) utilizaram a ozonização como pré-tratamento para o biológico de um efluente contendo penicilina em solução aquosa (DQO = 830 mg L⁻¹). Com uma dosagem de ozônio de 2.500 mg L⁻¹ e o pH variando entre 2,5 - 12 foi obtida uma remoção de DQO na faixa de 10-56 %. Os autores concluíram que a utilização de uma dosagem de ozônio de 800 mg L⁻¹ por 20 minutos foi suficiente para atingir uma alta biodegradabilidade (DBO₅/DQO = 0,45). Depois de estabelecida a dosagem ótima de ozônio, uma mistura de efluente doméstico sintético e de efluente ozonizado (contendo penicilina) foi submetida ao tratamento biológico por lodo ativado. O valor final de DQO para a mistura efluente doméstico e efluente contendo penicilina ozonizada, após 24 horas de tratamento biológico, foi de 100 mg L⁻¹ contra 180 mg L⁻¹ que foi o valor final de DQO obtido para a mistura efluente doméstico e efluente contendo penicilina na sua forma original, após as mesmas 24 h, indicando que a pré-ozonização removeu, ao menos parcialmente, e/ou modificou as substâncias presentes responsáveis pela DQO não biodegradável.

Aparicio *et al.* (2007) avaliaram a ozonização entre dois estágios de tratamento biológico. Os autores empregaram o tratamento com ozônio a um efluente proveniente de ETE de uma indústria de fabricação de resinas, rico em compostos recalcitrantes, e depois da ozonização esse efluente foi enviado novamente a um tratamento biológico. Eles

observaram que a combinação da pós-ozonização e o tratamento biológico levou a uma melhora na remoção dos compostos recalcitrantes e na mineralização total do efluente.

Wang *et al.* (2007) avaliaram o uso da ozonização como pré-tratamento ao processo de filtro biológico aeróbio para um efluente proveniente de uma indústria têxtil contendo o corante ácido vermelho rosado. Os autores observaram que o emprego da razão O_3 /corante de 4,5:1 promoveu uma eficiência de 99 % na remoção da cor e um aumento na biodegradabilidade (DBO/DQO) de 0,18 para 0,36. Eles concluíram que a combinação dos dois processos foi eficiente no tratamento desse tipo de efluente, uma vez que conduziu a valores de DQO de 40 mg L^{-1} , podendo ser considerado o seu reúso.

Sangave *et al.* (2007) avaliaram o emprego da ozonização como pré e pós-tratamento ao processo aeróbio de um efluente proveniente de uma destilaria (DQO= 59.000 mg L^{-1}). A utilização da ozonização ($0,30 \text{ g L}^{-1}$ de O_3) como pré-tratamento resultou 27 % de remoção de DQO e aumentou 2,5 vezes a taxa de oxidação do tratamento biológico. No caso do pós-tratamento, os autores observaram que o emprego da ozonização levou a uma maior remoção de DQO e a completa descoloração do efluente. A integração dos processos (ozônio – oxidação aeróbia – ozônio) alcançou aproximadamente 79 % de remoção de DQO quando comparada a 34,9 % obtido para as amostras não ozonizadas, sujeitas a um mesmo período de tratamento biológico.

Caballa *et al.* (2007) estudaram os efeitos da utilização da ozonização como pré-tratamento de um processo anaeróbio para um efluente contendo fármacos e produtos de higiene pessoal. Foi observada uma alta remoção (> 80 %) para a sulfametoxazol, 17α -etinilestradiol e para os estrogênios após o tratamento anaeróbio. No caso do diclofenaco observou-se uma remoção de 60% e do ibuprofeno de 20 a 50 %.

Lu *et al.* (2008) avaliaram a utilização da ozonização como pré-tratamento ao processo de filtro biológico aeróbio para um efluente proveniente de indústria têxtil contendo o corante azo vermelho brilhante X-3B. Os autores observaram que a ozonização foi eficiente na remoção de cor (~ 100 % após 2 horas de contacto com $0,034 \text{ g L}^{-1}$ de O_3). No que diz respeito à biodegradabilidade (DBO₅/DQO) um aumento na razão de 0,102 para 0,406 foi observado após a ozonização, o que levou a um aumento na eficiência do processo biológico subsequente. Os autores concluem que a qualidade do efluente final (97 e 90 % de

redução de cor e de DQO, respectivamente) foram tais que ele poderia ser um candidato ao reúso.

2.6.6. A Ozonização Aplicada a Degradação de Fármacos

Zwiener & Frimmel (2000) observaram uma alta remoção do ibuprofeno em água de rio pelo processo O_3/H_2O_2 utilizando doses de O_3 maiores que $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ e doses de H_2O_2 de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$. Huber *et al.* (2003) compararam a eficiência da ozonização na presença e na ausência de H_2O_2 . Os autores observaram que a combinação O_3/H_2O_2 aumentou a remoção do ibuprofeno em aproximadamente 40 %.

Boyd *et al.* (2005) estudaram a remoção do naproxeno por meio da combinação dos processos de coagulação/floculação e ozonização e observaram que a remoção foi completa.

Huber *et al.* (2003) obtiveram alta remoção de diclofenaco aplicando ozônio em doses acima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Zwiener & Frimmel (2000) observaram que a combinação do processo de ozonização com o H_2O_2 resultou na degradação completa do diclofenaco.

Ternes *et al.* (2003) avaliaram a utilização da ozonização na remoção de diversos fármacos, contraste para raio-X e fragrância musc, presentes em efluentes proveniente de ETE na Alemanha. No efluente foram detectados a presença de 5 antibióticos ($0,34 - 0,63 \text{ mg L}^{-1}$), 5 betabloqueadores ($0,18 - 1,7 \text{ mg L}^{-1}$), 4 antiflogístico ($0,10 - 1,3 \text{ mg L}^{-1}$), 2 metabólitos de reguladores de lipídios ($0,12 - 0,13 \text{ mg L}^{-1}$), carbamazepina ($2,1 \text{ mg L}^{-1}$), estrona ($0,015 \text{ mg L}^{-1}$) e outros. Os autores observaram que a aplicação de $10 - 15 \text{ mg L}^{-1}$ de ozônio promoveu a eliminação de todos os fármacos investigados, assim como, da estrona. Dentre os fármacos estudados estão o diclofenaco, o ibuprofeno e o naproxeno. Foram avaliados também alguns POA ($O_3/UV_{\text{baixa pressão}}$, O_3/H_2O_2) e obteve-se uma baixa remoção dos fármacos estudados.

Balcioğlu *et al.* (2003) estudaram a ozonização e o processo O_3/H_2O_2 como pré-tratamento de um efluente proveniente de três processos de formulação de antibióticos com o objetivo de melhorar a sua degradabilidade. Os três grupos de antibióticos escolhidos

foram: cefalosporina (I), penicilina (II) e a quinolona (III). Os autores trabalharam com efluente sintético mantido nas condições (DQO) do efluente real das indústrias farmacêuticas. Os efluentes sintéticos com os antibióticos humanos continham somente as substâncias ativas, enquanto o efluente de uso veterinário continha 10 % de substância ativa e aditivos inorgânicos. Foram realizados experimentos com duração de 1 hora com taxa de difusão do ozônio de $2,96 \text{ g h}^{-1}$. Nos experimentos de ozonização foram obtidas altas reduções de carbono orgânico dissolvido (COD) e DQO para o efluente contendo antibiótico veterinário. Para os efluentes dos antibióticos humano I e veterinário os resultados foram excelentes para degradação dos aromáticos utilizando uma dosagem específica de $1,4 \text{ g de O}_3/\text{g de COD}_i$. No caso do efluente contendo antibiótico humano II observou-se a formação de um ou mais intermediários. Para o efluente contendo o antibiótico I obteve-se remoções de 50 % de COD e 74 % de DQO utilizando-se $2,96 \text{ g L}^{-1}$ de O_3 . Foi avaliado também o efeito do pH na ozonização. Foram utilizadas três soluções tampão com pH iguais a 3,7 e 11. Do pH 3 para 7 houve um aumento na remoção de DQO para os três efluentes estudados. Já o aumento do pH para 11 resultou num aumento na remoção da DQO somente para os efluentes contendo antibióticos humanos e no caso do efluente contendo o antibiótico veterinário a remoção de DQO diminuiu, devido à presença dos aditivos inorgânicos que podem ter agido como seqüestradores de radicais OH.

Andreozzi *et al.* (2005) avaliaram a remoção de amoxicilina, um antibiótico largamente utilizado, de uma solução aquosa. Os autores obtiveram remoção de mais de 90 % do antibiótico com aplicação de $1,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ozônio em pH 5,5 por 4 min. Eles observaram também que o pH exerce uma forte influência sobre a parte da molécula que sofre ação do ozônio. Em pH básico o ozônio ataca preferencialmente a amina ligada ao anel fenólico, enquanto em pH menores que 5 ele ataca a ligação com o átomo de enxofre.

Nakada *et al.* (2007) investigaram a remoção de 24 fármacos ativos de um efluente proveniente de uma ETE. Os autores utilizaram um filtro de areia (tempo de retenção = 1 h) seguido da ozonização (3 mg L^{-1} durante 27 min). Dentre os principais fármacos estão: ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno, sulfametoxazol, triclosan, trimetropim e os hormônios naturais 17 β -estradiol e estrona. Os autores observaram que o filtro de areia foi ineficiente na remoção dessas substâncias, provavelmente devido ao caráter hidrofóbico desses. Por outro lado, a ozonização removeu aproximadamente 80 % dos compostos fenólicos, dos antibióticos (sulfonamidas e macrolídeos) e do 17 β -estradiol. Os autores comentaram que a

oxidação das substâncias pelo ozônio é função de suas estruturas químicas, uma vez que compostos com ligações duplas entre carbono ou aromáticos ligados a grupos doadores de elétrons (fenol, alquil, metoxi ou amina não-protonadas) são susceptíveis a ozonização. Por outro lado, compostos que possuem em sua estrutura o grupo amida são resistentes ao ataque do ozônio. No que diz respeito à combinação dos dois processos com o processo de lodo ativado, foi observada uma eficiência de remoção > 80 % para a maioria das substâncias, exceto para a carbamazepina. Dentre todos os estágios existentes na planta de tratamento, a ozonização contribuiu substancialmente para a remoção total do naproxeno, triclosan, antibióticos macrolídeos e estrona.

Na Tabela 12 está apresentado um resumo de alguns artigos encontrados na literatura que utilizaram a ozonização como processo para a remoção de fármacos e na Tabela 13 está apresentado um resumo de alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizaram a ozonização acoplada ao tratamento biológico com o objetivo de aumentar a remoção dos poluentes.

Tabela 12: Resumo de trabalho que utilizaram a ozonização para remoção de fármacos

Composto	Concentração do fármaco	Tipo de meio	Dosagem de ozônio (mg L ⁻¹)	pH	Tempo de contato do ozônio (min)	Remoção (%)	Referência
Amoxicilina	5,0 x 10 ⁻⁴ **	H ₂ O	1,6 x 10 ^{-4**}	5,5	4	90	Andreozzi <i>et al.</i> (2005)
Bezafibrato	2 µg/L	Esgoto	≥2	7	4,2 ± 0,2	20	Huber <i>et al.</i> (2005)
	0,5 µ**	H ₂ O	2	8	10	>99	Huber <i>et al.</i> (2003)
Carbamazepina	5,0 x 10 ⁻⁴ **	H ₂ O	1,6 x 10 ^{-4**}	5,5	2	100	Andreozzi <i>et al.</i> (2002)
Diazepan	0,5 µ**	H ₂ O	2	8	10	~23	Huber <i>et al.</i> (2003)
Diclofenaco	2 µg/L	Esgoto	≥2	7	4,2 ± 0,2	~90	Huber <i>et al.</i> (2005)
	2 µg/L	H ₂ O	1	7	10	96	Zwiener & Frimmel (2000)
	1,3 ± 0,1 µg/L	H ₂ O	5	7,2	18	>96	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	1,3 ± 0,1 µg/L	H ₂ O	10/15	7,2	18	>96	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	1,0 x 10 ⁻⁴ **	H ₂ O	1,6 x 10 ^{-4**}	7	6	100	Vogna <i>et al.</i> (2004)
Eritromicina	0,62 ± 0,24 µg/L	Esgoto	5	7,2	18	>92	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	0,62 ± 0,24 µg/L	Esgoto	10/15	7,2	18	>92	Ternes <i>et al.</i> (2003)

** : mol L⁻¹

Continuação da Tabela 12: Resumo de trabalho que utilizaram a ozonização para remoção de fármacos.

Composto	Concentração do fármaco	Tipo de meio	Dosagem de ozônio (mg L ⁻¹)	pH	Tempo de contato do ozônio (min)	Remoção (%)	Referência
Ibuprofeno	2 µg/L	Esgoto	≥2	7	4,2 ± 0,2	~90	Huber <i>et al.</i> (2005)
	0,5 µ ^{**}	H ₂ O	2	8	10	41	Huber <i>et al.</i> (2003)
	2 µg/L	H ₂ O	1	7	10	12	Zwiener & Frimmel (2000)
	0,13 ± 0,03 µg/L	H ₂ O	5	7,2	18	48	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	0,13 ± 0,03 µg/L	H ₂ O	10/15	7,2	18	>62	Ternes <i>et al.</i> (2003)
Naproxeno	≥20 µg/L	Esgoto	≥2	7	4,2 ± 0,2	~90	Huber <i>et al.</i> (2005)
	0,10 ± 0,01 µg/L	H ₂ O	5	7,2	18	>50	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	0,10 ± 0,01 µg/L	H ₂ O	10/15	7,2	18	>50	Ternes <i>et al.</i> (2003)
Paracetamol	5,0 x 10 ⁻³ ^{**}	H ₂ O	1,6 x 10 ⁻⁴ ^{**}	2	15	~100	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
Roxitromicina	0,54 ± 0,04 µg/L	H ₂ O	5	7,2	18	>91	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	0,54 ± 0,04 µg/L	H ₂ O	10/15	7,2	18	>91	Ternes <i>et al.</i> (2003)
Sulfametoxazol	2 µg/L	Esgoto	≥2	7	4,2 ± 0,2	>90	Huber <i>et al.</i> (2005)
	0,62 ± 0,05 µg/L	Esgoto	5	7,2	18	>85	Ternes <i>et al.</i> (2003)
	0,62 ± 0,05 µg/L	Esgoto	10/15	7,2	18	>85	Ternes <i>et al.</i> (2003)

^{**}: mol L⁻¹

Tabela 13: Trabalhos que acoplaram os processos biológicos com a ozonização.

Composto	DQO (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	Dosagem de ozônio	pH	Remoção pelo processo biológico (%)	Remoção por ozonização (%)	Remoção ozonização / processo biológico (%)	Referência
Efluente da indústria de papel	1615,9 ± 24,5	700,5 ± 9,5	0,7 mg/L	11	~14	~14	~58	Bijan <i>et al.</i> (2005)
Efluente de Curtume	1500 ± 8000	600 ± 2500-	0,98 gO ₃ /gDQO ₀	7,5	~60	~70	~76**	Jochimsen <i>et al.</i> (1997)
			2,1 gO ₃ /gDQO ₀			~72	~81**	
			2,9 gO ₃ /gDQO ₀			~80	~90**	
Efluente da fabricação de penicilina	~1395	920	20 g/h	3	~69	15	~86	Alaton <i>et al.</i> (2004b)
				7		28		
				11,5		49		
				7***		60		
				11,5***		86		

** : processo biológico/ozonização

*** : tamponado

A eficiência do tratamento com ozônio depende das propriedades químicas dos compostos e da concentração de carbono orgânico dissolvido no efluente (Huber *et al.*, 2003). Embora a ozonização custe somente uns poucos centavos por metro cúbico de esgoto, o gasto energético é de 0,1 - 0,2 kilowatt-horas m^{-3} , que é alto em comparação com o consumo total de energia de uma ETE. Além disso, ainda que os resultados indiquem uma significativa redução da toxicidade, os produtos de oxidação formados durante a ozonização devem ser investigados antes de uma aplicação em larga escala (Huber *et al.*, 2005).

2.7. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como processos de tratamento de água e efluentes que envolvem a geração de intermediários radiculares altamente reativos, especialmente o radical OH. O ozônio em pH básico é considerado um tipo de POA, pois nesse caso o ozônio reage com os contaminantes orgânicos, por meio dos radicais OH formados na sua decomposição. Sendo assim, os POA representam uma técnica alternativa de catálise da produção desses radicais, acelerando assim a destruição dos contaminantes orgânicos. Os radicais OH são relativamente não seletivos, sendo capazes de oxidar a maioria dos compostos e não se restringirem a uma classe específica de contaminantes, como no caso do ozônio molecular. Os POA têm se mostrado uma tecnologia eficiente na degradação de contaminantes, sendo muito empregados no tratamento de águas de subsolo e de superfícies contaminadas, efluentes industriais, água potável, percolado de aterros sanitários e esgoto doméstico.

Devido ao fato do ozônio possuir uma constante de taxa de reação menor que a do radical OH e em muitos casos promover uma mineralização incompleta, foram desenvolvidos outros métodos de tratamento que geram um oxidante mais forte, o radical OH, tais como:

- Ozônio e peróxido de hidrogênio;
- Ozônio e radiação UV;
- Ozônio, radiação UV e peróxido de hidrogênio;
- Ozônio, radiação UV e íons de Fe.

Os POA O₃/UV, H₂O₂/UV e O₃/H₂O₂/UV empregam a fotólise por UV do H₂O₂ e/ou O₃ com a finalidade de gerar de radicais OH, como mostram as Equações de 32 a 36 (EPA, 1998).



Os radicais OH têm tempo de vida curto, mas são agentes oxidantes extremamente potentes. Estes radicais, quando na presença de compostos orgânicos, podem desencadear uma série de reações, levando a mineralização das substâncias orgânicas, ou seja, formando dióxido de carbono, água e sais orgânicos como mostram as Equações 37 e 38.



Uma vantagem do tratamento com O₃/H₂O₂ está no fato de que esse processo não necessita de limpeza e nem troca de lâmpadas UV, e a energia requerida é usualmente menor (Gottschalk *et al.*, 2000).

Beltrán *et al.* (1999) avaliaram a degradação de um efluente proveniente da indústria de processamento de azeitonas utilizando a ozonização e os processos O₃/H₂O₂ e O₃/UV. Os autores observaram reduções na DQO de 80 e 90 % utilizando doses de ozônio entre 3 e 4 g L⁻¹ em presença de 2,4 g L⁻¹ de H₂O₂ ou radiação UV, enquanto que a redução de COD foi de 40 e 60 %. A remoção dos compostos aromáticos, em ambos os tratamentos foi praticamente completa e a biodegradabilidade (DBO/DQO) aumentou de

0,16 (efluente não tratado) para 0,7 e 0,8 quando utilizados os processos O₃/H₂O₂ (2,95 g L⁻¹ de O₃ e 2,4 g L⁻¹ de H₂O₂, durante 2 horas) e O₃/UV (3,89 g L⁻¹ de O₃ e 2,65 x 10⁻⁶ Einstein s⁻¹, durante 2 horas), respectivamente.

Alaton *et al.* (2004a) estudaram o processo O₃/H₂O₂ na degradação de efluente contendo penicilina (DQO = 830 mg L⁻¹). Foi avaliada a faixa de concentração de H₂O₂ de 2 - 40 mmol L⁻¹ e a concentração de ozônio utilizada foi de 2,5 g L⁻¹, o pH foi de 10,5. De acordo com os resultados experimentais, os valores finais de DQO/DQO₀ obtidos foram 0,70; 0,24; 0,29; 0,35; 0,17; 0,30; e 0,63 para as concentrações iniciais de H₂O₂ de 0, 2, 5, 10, 20, 30 e 40 mmol L⁻¹, respectivamente. Assim para concentrações acima de 30 mmol L⁻¹ a remoção de DQO começou a decrescer revelando, de acordo com as Equações 39 e 40, a inibição da remoção de DQO pelo excesso de H₂O₂, que começa a consumir o •OH.



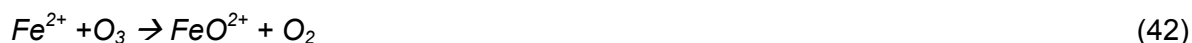
Zwiener & Frimmel (2000) estudaram o processo O₃/H₂O₂ na degradação de alguns fármacos (ácido 2,4 diclorobenzóico, ácido clofibrico, ibuprofeno e diclofenaco). Os autores obtiveram para todos os compostos estudados remoções superiores a 90 %, utilizando de 3,7 mg O₃ L⁻¹ e de 1,4 mg L⁻¹ de H₂O₂ superiores a 98 % utilizando de 5,0 mg O₃ L⁻¹ e de 1,8 mg L⁻¹ de H₂O₂ para valores de concentrações dos fármacos de 10⁻⁸ mol L⁻¹ em soluções preparadas com água destilada. O aumento da eficiência de degradação do sistema O₃/H₂O₂ pode ser atribuído aos efeitos oxidativos dos radicais OH. Entretanto, no caso do tratamento de soluções onde a matriz foi água de rio a eficiência de degradação do ácido clofibrico e do ibuprofeno foi significativamente reduzida. Isto pode ser explicado devido à presença dos chamados seqüestradores de radicais OH, que competem com os fármacos pelos radicais OH diminuindo a taxa de degradação dos fármacos. Exemplo de seqüestradores de radicais OH são os íons bicarbonato e carbonato. Outro fator que pode estar contribuindo pela menor oxidação dos fármacos é a presença de outras substâncias orgânicas que também estão sendo oxidadas pelo ozônio, contribuindo para o seu consumo do meio.

Wu *et al.* (2008) avaliaram os POA (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ e H₂O₂/O₃/UV) na degradação do álcool isopropil. Os autores observaram a total remoção desse álcool para todos os POA testados, mas comentam que um dos produtos de degradação (acetona) não foi completamente removido. O poder oxidativo da ozonização foi fortemente aumentado na presença da luz UV, do H₂O₂ ou de ambos. O processo UV/H₂O₂ mostrou-se o menos eficiente e o UV/H₂O₂/O₃ o mais eficiente comparados com os outros POA testados.

A combinação do ozônio, da radiação UV e de íons de Fe como catalisador, melhora a capacidade de oxidação do processo O₃/Fe. Três processos podem contribuir para essa melhora na eficiência. Primeiro, íons Fe(III) passam por um processo de fotoredução pela ação da radiação UV, resultando em íons Fe(II) e radicais OH, conforme a Equação 41 (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997; Mazellier *et al.*, 1997; Beltrán *et al.*, 2005).



Segundo, o uso de íons de Fe(III) é aconselhável por aumentar o número de radicais hidroxilas por meio da redução do O₃, tendo como produto o Fe²⁺ (gerado pela fotoredução do Fe³⁺, conforme Equação 41) (Ruppert *et al.* 1994 apud Abe & Tanaka, 1999), tendo um mecanismo similar ao do proposto para a reação de foto-Fenton, conforme descrito nas equações 42 e 43.



Terceiro, a oxidação dos poluentes orgânicos gera intermediários oxigenados, os ácidos carboxílicos, que reagem com Fe(III), formando complexos. Esses complexos são também fotoativados, produzindo CO₂, radicais orgânicos e íons ferrosos pela ação da radiação UV, contribuindo para a mineralização desses poluentes sem a participação dos radicais OH, conforme Equação 44 (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997; Abe & Tanaka, 1999).



Abe & Tanaka, (1997, 1999) comentam que a adição de íons de ferro (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) acelera o processo O_3/UV na degradação de poluentes recalcitrantes, podendo promover a total mineralização de certos compostos, como no caso dos nitrofenóis.

Beltrán *et al.* (2005) avaliaram o uso de ferro, na forma homogênea (Fe^{3+}) e heterogênea ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), acoplado à ozonização para o tratamento de soluções de ácido oxálico. Os autores observaram que a presença do ferro na forma homogênea aumentou em 25 % e na forma heterogênea em 65 % a taxa de remoção do ácido oxálico quando comparadas com a ozonização sem a presença de Fe.

2.7.1. Uso dos POA na Remoção dos Fármacos

Bossi *et al.* (2002) estudaram o uso dos POA (UV e UV/ H_2O_2) na degradação do metabólito 5-metil-1, 3, 4-tiadiazol-2-metiltiol (MMTD-Me). O MMTD-Me é um metabólito do 5-metil-1, 3, 4-thiadiazole-2-tiol (MMTD), que é utilizado na síntese do antibiótico cefalosporina. Os estudos foram conduzidos utilizando uma lâmpada de baixa pressão de Hg de 17 W e uma concentração inicial de MMTD-Me de 1 mg L^{-1} e razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{substrato}$ de 100/1. Como base nos resultados foi possível observar que a completa remoção do MMTD-Me foi alcançada em 60 e 20 minutos de irradiação utilizando-se UV e UV/ H_2O_2 , respectivamente. Os autores observaram que a aplicação da radiação UV sozinha não mineralizou completamente o MMTD-Me e que o tratamento com UV/ H_2O_2 por 4 horas conduziu à completa mineralização dos compostos sulfurados, e à mineralização parcial dos compostos carbônicos e nitrogenados (79 % e 16 %, respectivamente).

Vogna *et al.* (2004) compararam o uso do POA ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e da ozonização para a degradação do antiinflamatório diclofenaco em soluções aquosas. Os autores observaram que, para as condições empregadas, tanto a ozonização, quanto o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foram eficientes na degradação do fármaco estudado. Foi obtida a completa conversão dos organoclorados em íons cloreto e reduções de COD de 32 % para a ozonização e 39 % para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Andreozzi *et al.* (2003a) estudaram o processo H_2O_2/UV e a ozonização para a degradação de um metabólito de um agente regulador de lipídio, o ácido clofíbrico, que vem sendo encontrado em águas de superfície, solos e águas potáveis. Os experimentos de ozonização foram realizados em um reator em batelada, a concentração inicial do ozônio foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração do ácido clofíbrico foi de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Os experimentos com H_2O_2/UV foram realizados em um reator cilíndrico equipado com uma lâmpada de baixa pressão de 17 W, que ficava imersa na solução e protegida por um tubo de quartzo. A concentração inicial de peróxido para os experimentos com H_2O_2/UV foi de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a de ácido clofíbrico foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A ozonização e o processo H_2O_2/UV removeram rapidamente o ácido clofíbrico das soluções aquosas, com conversão quase que completa dos organoclorados em íons cloretos.

2.8. Diferentes Tipos de Tratamento para Remoção de Fármacos

A busca de um tratamento que seja 100 % eficiente é um desafio. Por um lado existem efluentes com diferentes composições, e por outro existem diferentes tipos de tratamentos. Dependendo da qualidade da água, das exigências finais e dos aspectos econômicos, alguns processos são mais adequados que outros. O processo de separação física dos sólidos suspensos, do óleo e da gordura e o tratamento biológico têm mostrado serem processos muito econômicos e confiáveis para a maioria dos casos (esgotos sanitários e efluentes industriais). Existem, entretanto, casos em que a eficiência desses processos não é alta. Processos como cloração, ozonização, radiação UV, tratamento eletroquímico e processos baseados na ação dos radicais OH têm sido investigados buscando-se melhorar a sua eficiência na remoção das substâncias tóxicas solúveis. A maioria deles tem provado ser eficiente, atingindo assim, bons resultados na destruição dos poluentes (Marco *et al.*, 1997).

Asce *et al.* (2002) realizaram um estudo comparativo de oito técnicas para a remoção de sete antibióticos (carbadox, sulfaclopiridazina, sulfadimetoxina, sulfamerazina, sulfametazina, sulfatiazol e trimetoprima). Eles concluíram que a adsorção em carvão ativado, a osmose inversa, a cloração e a ozonização são técnicas eficientes para a remoção dos antibióticos estudados sob os parâmetros de uma planta típica de tratamento de água. Contrariamente, a coagulação/floculação/sedimentação com sais de

alumínio e de ferro, o abrandamento com excesso de soda, a fotólise e a troca iônica foram métodos relativamente ineficientes na remoção dos antibióticos estudados. No emprego da técnica de ozonização os autores observaram que as reações de ozonização com os antibióticos estudados foram rápidas. Remoções maiores que 95 % foram alcançadas para cada um dos antibióticos estudados para as águas do rio Missouri, utilizando $0,006 \text{ mol L}^{-1}$ de ozônio ($0,3 \text{ g L}^{-1}$). Nenhum pico adicional de absorvância foi encontrado nos cromatogramas após a ozonização dos fármacos. Os autores sugerem que o não aparecimento de picos adicionais, resultantes da formação de produtos de oxidação, podem ter ocorrido por uma ou duas hipóteses: ou os produtos de oxidação não absorvem no UV ou o tempo de retenção dos produtos é muito menor, comparado com o dos seus precursores.

Buser *et al.* (1998a) estudaram a degradação do diclofenaco nas águas de um lago suíço pela radiação solar. Concentrações relativamente altas de diclofenaco foram encontradas nas águas do lago Greifensee na Suíça, maiores do que 370 ng L^{-1} comparadas com aquelas encontradas à jusante desses lagos, 12 ng L^{-1} . Sendo assim, mais de 90 % do diclofenaco que entra no lago é eliminado, na sua maior parte por fotodegradação. Os autores não encontraram diclofenaco nos sedimentos dos lagos, e nos experimentos de laboratório a concentração de diclofenaco adsorvida nas partículas dos sedimentos foi considerada insignificante. Os autores realizaram experimentos nos quais a água dos rios foi enriquecida com diclofenaco e incubada em câmaras escuras, foi observado que não ocorreu degradação do fármaco, sugerindo assim, que a degradação biológica é também insignificante. Entretanto, quando a água que foi enriquecida foi exposta à luz solar, rápida foto-degradação foi observada com um tempo de meia-vida para o diclofenaco de 1 h.

Andreozzi *et al.* (2003c) estudaram a degradação de seis fármacos, dentre eles o diclofenaco, a carbamazepina e o sulfametoaxol, pela radiação solar, durante o período da primavera e do verão em uma estação de tratamento de esgoto na Itália. Baseado no rendimento quântico medido experimentalmente para a água bidestilada foi possível prever o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos fármacos com a variação da estação do ano e da latitude. Os autores observaram que não existia variação significativa no tempo de meia-vida com a variação da latitude para todos os seis fármacos estudados nas estações primavera e verão. O diclofenaco, a carbamazepina e o sulfametoaxol apresentaram $t_{1/2}$

de 0,4, ~90 e 9 dias, respectivamente. A maior variação do tempo de meia-vida foi encontrada no inverno.

Carballa *et al.* (2004) avaliaram a degradação de oito fármacos, dentre eles o ibuprofeno, o naproxeno, o diclofenaco e a sulfametoxazol, ao longo de diferentes unidades de uma planta municipal de tratamento de esgoto na Galícia, Espanha. Dentre todas as substâncias estudadas, concentrações significativas no afluente foram encontradas para dois antiinflamatórios (2,6-5,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o ibuprofeno e 1,8-4,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o naproxeno), dois estrogênios naturais (estrone e 17 β -estradiol), um antibiótico (0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a sulfametoxazol) e o meio de contraste para raio-X (iopromida), sendo que os outros compostos estudados estavam abaixo do limite de quantificação. As concentrações encontradas para os dois antiinflamatórios são significativamente altas quando comparadas com as encontradas por Stumpf *et al.* (1999) em uma estação de tratamento de esgoto no Brasil, que apresentou concentrações por volta de 0,3 e 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Os autores observaram que o tratamento aeróbio (lodo ativado) promoveu importante remoção para todos os compostos detectados, entre 35 % e 75 %, com exceção do iopromida, que permaneceu na fase aquosa. A eficiência de remoção total dentro da planta de tratamento oscilou entre 40-65 % para os antiinflamatórios, por volta de 65 % para o 17 β -estradiol e 60 % para a sulfametoxazol.

Carballa *et al.* (2005) avaliaram o incremento causado por dois processos físico-químicos, a coagulação-floculação e a flotação, na remoção de certos fármacos e produtos de uso pessoal presentes no esgoto. Foram escolhidos compostos que fossem representativos de três principais grupos de fármacos e produtos de uso pessoal de acordo com suas propriedades físico-químicas, dentre eles os compostos lipofílicos (duas fragrâncias sintéticas de musk), o composto neutro (tranqüilizante diazepam) e os compostos ácidos (os antiinflamatórios ibuprofeno, naproxeno e o diclofenaco). Nos ensaios de coagulação-floculação, os principais parâmetros considerados foram: a seleção do aditivo, as suas dosagens e a temperatura de operação (12 ou 25°C). Os autores observaram que as fragrâncias, por serem altamente lipofílicas, e o diclofenaco, por possuir uma significativa capacidade de sorção, foram removidas em torno de 50-70 % nas duas temperaturas, independentemente do tipo e da dosagem de coagulante usado. Entretanto, para os outros compostos, que são mais hidrofílicos, foi obtida uma redução máxima de 25 %. E no caso do ibuprofeno, nada foi removido. Durante os

ensaios de flotação, os parâmetros estudados foram: a quantidade inicial de gordura no esgoto e a temperatura. Novamente as fragrâncias foram consideravelmente removidas (35-60 %), seguidas pelo diclofenaco (20-45 %) e em menores quantidades o ibuprofeno (10-25 %) e o naproxeno (10-30 %).

Drilla *et al.* (2005) avaliaram a remoção de sulfametoaxol no processo de lodo ativado. Os experimentos foram realizados em reatores de batelada seqüencial (RBS). A biomassa, proveniente da ETE da Universidade de Patras, na Grécia, foi aclimatada com sulfametoaxol (concentrações de 10 a 50 mg L⁻¹) e foram feitos vários estudos para se avaliar o impacto da introdução de outras fontes de carbono e nitrogênio na degradação do antibiótico. Os autores concluíram que a sulfametoaxol pode servir tanto como fonte de carbono quanto de nitrogênio. Quando a sulfametoaxol (200 mg L⁻¹) era a única fonte de carbono e nitrogênio, foi degradada completamente em 17 dias de operação. Entretanto, quando estão presentes no meio outros compostos, que são fontes de carbono e nitrogênio, o sulfametoaxol permanece intacta.

Joss *et al.* (2005) avaliaram a remoção de sete fármacos e duas fragrâncias nas unidades de tratamento biológico em várias plantas municipais de tratamento de esgoto. A remoção observada dos fármacos foi principalmente devida à transformação biológica e variou de valores insignificantes (< 10 % para a carbamazepina) a valores altos (> 90 % para o ibuprofeno). Entretanto, nenhuma relação quantitativa entre a estrutura e a atividade pôde ser feita para a transformação biológica. Os autores concluíram que para compostos que apresentam um coeficiente de sorção (K_d) menor que 300 L kg⁻¹, a sorção no lodo secundário não é relevante e que suas transformações podem ser avaliadas simplesmente pela comparação das concentrações do afluente e do efluente. Eles observaram que para os compostos estudados, transformação e sorção comparáveis foram vistas para diferentes tipos de reator (lodo ativado, bioreator com membrana e reator de leito fixo), assim como, para lodo de idade entre 10 e 60-80 dias e temperaturas entre 12 e 21°C.

2.9. Comentários Gerais

Durante a década de 90 observou-se um crescente interesse nos estudos dos riscos e dos efeitos causados pelos fármacos ao meio ambiente. Para a avaliação dos riscos é necessário que se tenha conhecimento dos efeitos dos fármacos em todos os níveis da cadeia biológica. É importante considerar a capacidade de adaptação do ecossistema a qualquer mudança e especialmente no caso dos antibióticos que podem levar a mutações nos genes das bactérias, tornando-as resistentes. Os fármacos são de fato drogas, porque eles possuem atividades biológicas que são usadas para curar ou prevenir doenças. Isto implica que as drogas normalmente são feitas para interferir em sistemas biológicos específicos, por exemplo, receptores de enzimas específicas.

A identificação das rotas de exposição também é crucial para se avaliar o comportamento dos organismos no que diz respeito à resistência. No caso dos pesticidas a dosagem e a duração do tratamento são parâmetros que ditam o surgimento de uma resistência nos organismos a esses compostos. A mesma droga pode ser usada para várias aplicações, resultando em doses e durações de tratamento diferentes. Combinadas com diferentes rotas de exposição dentro de várias matrizes ambientais o fato de as drogas também poderem sofrer variações, resulta em concentrações ambientais extremamente amplas.

O aprimoramento dos métodos de extração e identificação de fármacos e de seus intermediários em baixas concentrações (ng L^{-1}) em efluentes de estações de tratamento, em águas superficiais e em águas subterrâneas deve ser estudado. As técnicas atualmente existentes para a identificação (cromatografias líquida e gasosa acopladas a espectrometria de massa) necessitam de estudos que minimizem as perdas de amostra.

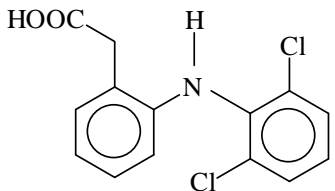
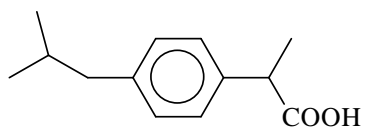
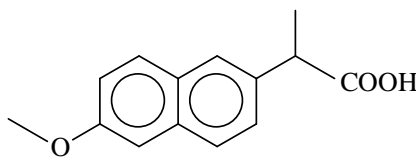
A avaliação do impacto dos fármacos no meio ambiente por meio de dados ecotoxicológicos é muito importante para se ter conhecimento de quais são os efeitos dessas substâncias no meio.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Fármacos e Reagentes

Os fármacos utilizados para esse estudo foram: Diclofenaco (DCF) (ácido benzenoacético 2-[(2,6-diclorofenol)amina]; CAS No. 15307-79-2), Ibuprofeno (IBP) (ácido propanóico 2-[3-(2-metilpropil)fenil]; CAS No. 31121-93-4), e Naproxeno (NPX) (ácido naftalenoacético 2-(S)-6-metoxi- α -metil, CAS No. 26159-34-2), todos três nas suas formas de sais de sódio. Os fármacos foram fornecidos em grau analítico pela Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Alemanha). Na Tabela 14 estão apresentas as estruturas químicas dos fármacos estudados.

Tabela 14: Estruturas químicas dos fármacos.

Nome do Fármaco	Número CAS	Estrutura Química
Diclofenaco	15307-79-2	
Ibuprofeno	31121-93-4	
Naproxeno	26159-34-2	

Como seqüestrador de radicais OH foi utilizado o 2-metil-2-propanol (t-butanol), fornecido pela Panreac Quimica (Espanha). Para as soluções tampões foram utilizados os sais de fosfatos: Na_2HPO_4 , H_3PO_4 , Na_3PO_4 e KH_2PO_4 , fornecidos pela Panreac Quimica (Espanha). Para os testes cinéticos foi utilizado Fenol, em grau analítico (pureza $\geq 99,5$, CAS No. 108-95-2), fornecido pela Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Alemanha).

Os demais reagentes utilizados foram fornecidos em grau analítico pela Panreac Quimica (Espanha).

As soluções de fármaco utilizadas nos testes de oxidação foram preparadas em água Mili-Q e sempre com 1 hora de antecedência ao experimento. As soluções foram preparadas em balões volumétricos de 1 L e mantidas sobre agitação constante e sob o abrigo da luz.

3.2. Testes Preliminares

Foram realizados testes preliminares onde uma solução de 1 L de antiinflamatório foi borbulhada durante 1 hora com O₂ puro. Estes testes são importantes para se avaliar a contribuição do oxigênio na degradação dos fármacos.

3.3. Unidade de Ozonização

Para os experimentos de ozonização foi utilizado um reator de vidro cilíndrico de 1,2 L. De forma a manter um contato entre o gás e a fase aquosa, a solução era continuamente agitada enquanto a mistura oxigênio/ozônio era borbulhada dentro do reator por meio de um difusor poroso. Nos testes de ozonização foram utilizados 1 L de solução aquosa contendo diferentes concentrações dos fármacos. Com exceção dos experimentos realizados para a avaliação da temperatura, todos os demais experimentos foram realizados a temperatura ambiente (20 – 24°C).

Para a geração de ozônio foi utilizado um gerador de ozônio Sander Labor Ozonizator (Alemanha), utilizando como alimentação oxigênio com 99,9 % de pureza. A produção máxima de ozônio do ozonizador era de 30 gO₃ m⁻³. Entretanto, a condição de operação esteve na faixa de 8,7 a 15,3 gO₃ m⁻³. O ozônio na saída do reator foi quantificado por um analisador de ozônio em fase gás QuantOzon (faixa de detecção = 0 a 20 gO₃ m⁻³) (Alemanha). O ozônio residual na corrente de saída do reator era destruído por uma solução saturada de KI. Um esquema dessa unidade está representado na Figura 5.

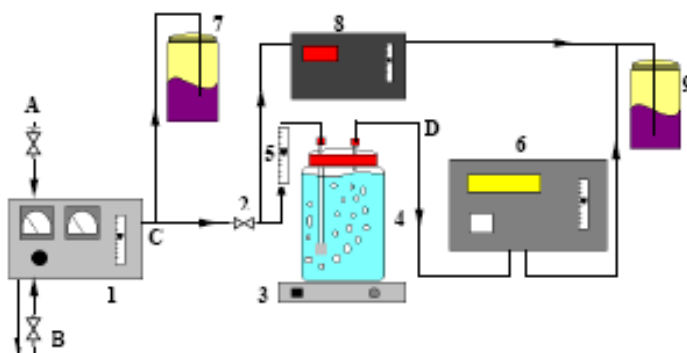


Figura 5: Esquema da unidade de ozonização. 1 – Ozonizador; 2 – Válvula de entrada do reator; 3 – Placa de agitação; 4 – Reator de ozonização; 5 - Rotâmetro; 6 – Analisador de ozônio na fase gás; 7 e 9 – solução de KI; 8 – Analisador de ozônio na entrada do reator.

3.3.1. Unidade Utilizada nos Experimentos com Radiação UV-vis

A solução a ser tratada foi continuamente recirculada entre um reator de 1,5 L e um reator tubular, localizado concentricamente em uma Solarbox (CO.FO.ME.GRA, Itália) equipada com uma lâmpada Philips de Xe (XOP 15-OF, 1 kW, fonte de radiação UV-vis com $\lambda > 280\text{nm}$, com fluxo de irradiação de $6,4 \mu\text{Einten s}^{-1}$), conforme representado na Figura 6. A temperatura foi mantida constante entre $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ e com fluxo de recirculação de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$. Durante os experimentos o pH e a temperatura foram continuamente monitorados.

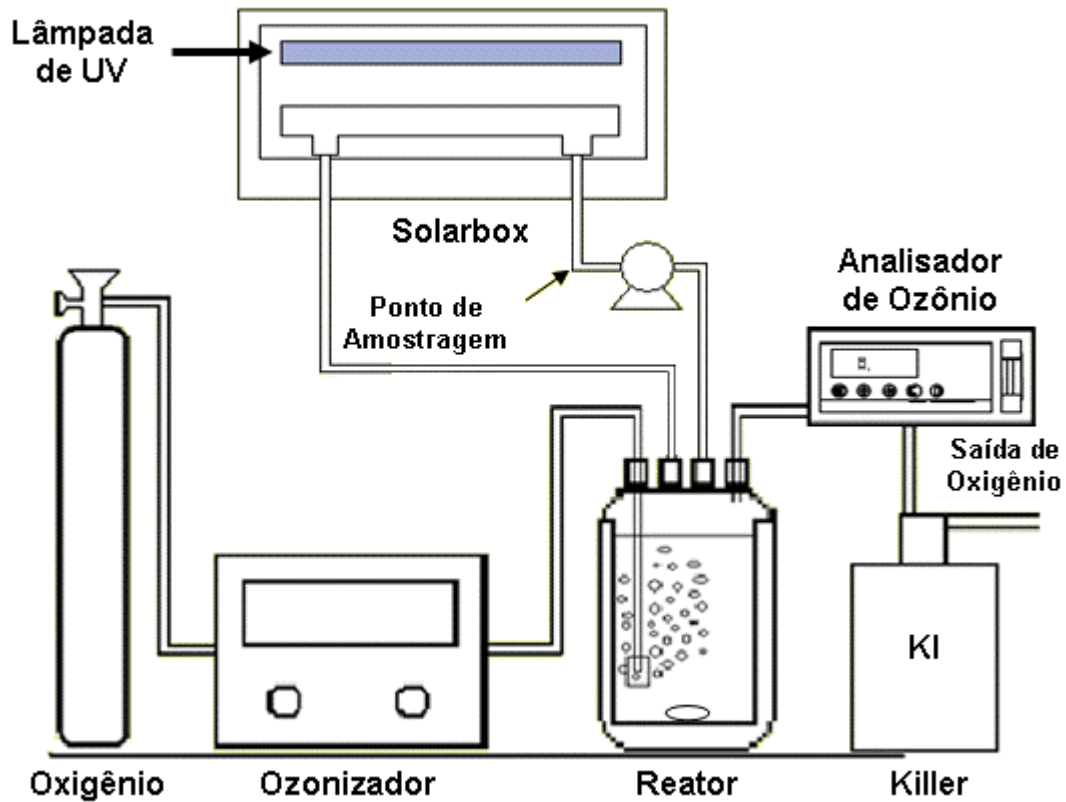


Figura 6: Esquema da unidade utilizada nos experimentos com radiação UV-vis. Volume do Reator = 1,5 L.

Na Figura 7 estão apresentados os espectros de absorção dos fármacos estudados e da lâmpada de Xe empregada nos experimentos em que foi utilizado a radiação.

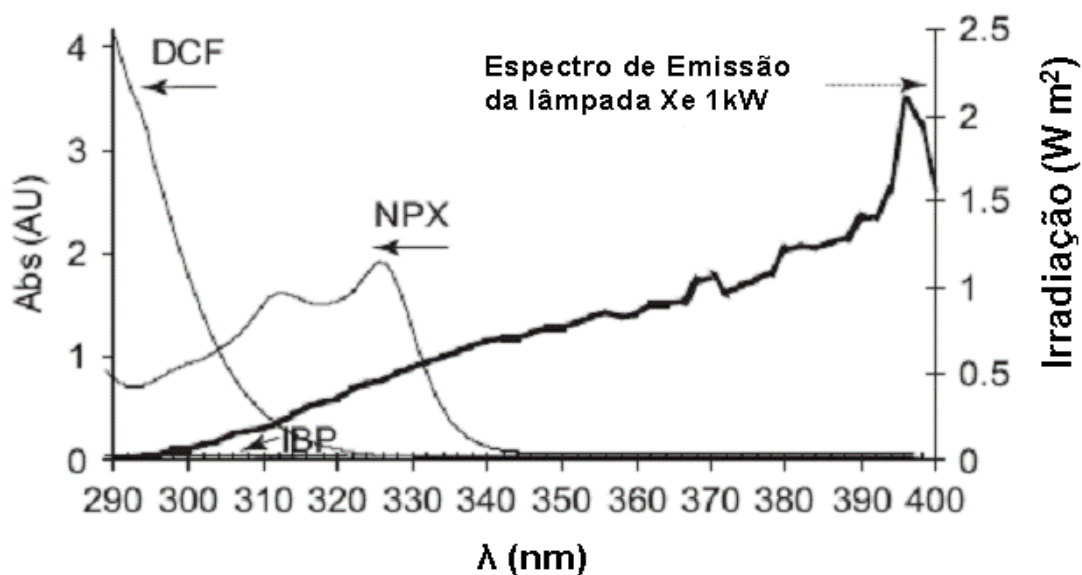


Figura 7: Espectro de absorção dos fármacos e da lâmpada de Xe.

3.3.2. Concentração de Ozônio na Fase Gás

O ozônio na fase gasosa foi medido por um detector UV. A banda de absorção do ozônio está entre 200 e 300 nm, que é conhecida como banda de Hartley. A 253,7 nm o coeficiente de absorção do ozônio é máximo. A relação entre a absorção da luz e a concentração do ozônio é definida pela Lei de Lambert-Beer, segundo Equação 45.

$$C = \frac{\log\left(\frac{H_o}{H_c}\right)}{d \times \varepsilon} \quad (45)$$

Sendo:

C: concentração de ozônio (g m^{-3});

H_o : intensidade da luz na ausência do ozônio;

H_c : intensidade da luz na presença do ozônio;

d: comprimento da célula de medida de gás;

ε : coeficiente de extinção (6,3).

Um analisador de ozônio em fase gás Sander QuantOzon “1”, que opera na faixa de 0 – 20 g m⁻³ foi utilizado para determinar a concentração de ozônio.

3.4. Métodos Analíticos

3.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Para o monitoramento dos fármacos e dos seus intermediários ao longo da ozonização foi utilizado um cromatógrafo líquido de alta eficiência Water (Water Technologies), equipado com um detector de fotodiodo Water 996 (Water Technologies) e com uma coluna C-18 RP Tracer Extrasil ODS2-5 Micromet 25 x 0,46 (com 5 µm de diâmetro interno) fornecida pela Teknokra (Barcelona, Espanha), utilizando o software Empower Pro 2002 Water Co (Water Technologies).

Todos os fármacos foram determinados por eluição isocrática e as condições empregadas para cada um deles estão descritas na Tabela 15. Para a composição da fase móvel foi utilizado acetonitrila em grau HPLC (99,8 %) fornecido por Panreac Quimica (Barcelona, Espanha). O formiato de amônio, em grau HPLC (99 %), e o ácido acético, em grau HPLC-MS, foram fornecidos pela Fluka (Alemanha). O sal dihidrogenofosfato de amônio (98 %) foi fornecido pela Sigma-Aldrich (Alemanha).

Tabela 15: Parâmetros empregados nas análises de HPLC.

Fármacos	Composição da fase móvel	Fluxo (mL min ⁻¹)	Volume injetado (µL)	λ Detecção (nm)	Temperatura (°C)
DCF	Acetonitrila – Formiato de amônio 10 mM (50–50)	1,25	20	280	25
IBU	Acetonitrila – Dihidrogenofosfato de amônio 0,05 M (80–20)	1,00	20	254	25
NPX	Acetonitrila – Ácido acético 0,25 M (75-25)	1,75	20	254	25

3.4.2. HPLC acoplada a Espectrometria de Massa (EM)

Preparação de Amostra

As amostras primeiramente foram pré-concentradas pela técnica de extração em fase sólida (EFS) utilizando cartucho Oásis TM HLB (copolímero divinilbenzeno/N-vinilpirrolidona de 60 mg) fornecido pela Waters (Mildford, MA, USA). Os cartuchos foram colocados em um sistema Manifold (fornecido pela Supelco) e condicionados com 3 mL de metanol e 3 mL de água deionizada grau HPLC (pH 2 ajustado com HCl 2 N). Após o condicionamento, alíquotas de 10 mL de amostras de água (pH ajustado a 2) foram eluídas com um fluxo de 10 mL min⁻¹. Os extratos foram estocados em vials âmbar e refrigerados para posteriormente serem analisados na cromatografia.

Cromatografia/TOF-EM

Para as análises de cromatografia líquida foi utilizado um cromatógrafo Agilent Series 1100 equipado com uma coluna C-18 de 3 mm x 2500 mm, e diâmetro de partícula de 5 µm (ZORBAX, SB-C18, Agilent Technologies). As fases móveis utilizadas foram acetonitrila (A) e solução de ácido fórmico a 0,1 % (B). Foi empregado gradiente linear de

20 % a 100 % de A por 35 min, e essa condição foi mantida constante por 1 min. O fluxo foi de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e o volume de injeção de $20 \text{ }\mu\text{L}$. O cromatógrafo foi conectado a um espectrômetro de massa Agilent MSD time-of-flight, utilizando uma interface de electrospray operando em modo positivo. A precisão do espectro de massa no conjunto HPLC/TOF-EM foi fixada entre 50 a 1000 m/z. Uma calibração de massa foi realizada utilizando duas massas de referência: 121.0509 e 922.0098 m/z (resolução de 9500 ± 500 @ 922.0098 m/z).

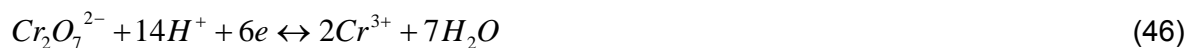
3.4.3. Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Para o COT e o COD das amostras foi utilizado um analisador de carbono Shimadzu 5055 TOC equipado com um injetor automático ASI-V. A determinação do COT ou COD é baseada em uma oxidação via combustão catalítica ($680 \text{ }^\circ\text{C}$) usando um método de detecção por infravermelho não disperso (NDIR). De forma a eliminar as possíveis interferências do carbono inorgânico (CI) presente na solução, as amostras foram acidificadas antes da análise. As curvas de calibração utilizadas eram preparadas frequentemente a partir de uma solução padrão de biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) e os resultados foram expressos em mg L^{-1} . O COD refere-se às análises das amostras que foram filtradas com membranas de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (fornecida pela Millipore) antes da sua injeção no equipamento com o objetivo de remoção dos sólidos presentes, como por exemplo, no caso dos testes de biodegradabilidade para remoção do lodo biológico.

3.4.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro usado para medir o oxigênio demandado para oxidação da matéria orgânica de uma amostra. Essa oxidação é feita utilizando um oxidante químico forte em meio ácido. A DQO foi determinada por método colorimétrico (Método 5220 D: refluxo fechado, Standards Methods, 2005). A análise consiste em aquecer a uma temperatura elevada ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) um volume conhecido de amostra com um excesso de dicromato de potássio na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por um período de 2 horas em tubos de vidros fechados. Durante esse tempo o material orgânico é oxidado e o dicromato (amarelo) é reduzido a íon crômico (verde),

conforme Equação 46. O sulfato de prata (Ag_2SO_4) é adicionado como catalisador para a oxidação de certas classes de compostos orgânicos.



O método é finalizado com a determinação colorimétrica da quantidade de íons crômicos produzidos. Essa determinação pode ser facilmente realizada usando um espectrofotômetro (Odyssey DR/2500).

3.4.5. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Para o monitoramento da variação da biodegradabilidade das amostras ozonizadas um dos métodos empregados foi a avaliação da DBO. O método de análise utilizado foi um método respirométrico (5210 D, Standards Methods, 2005) com auxílio do sistema de Oxitop® (VELP Scientifica, Espanha). Esse é um método respirométrico que relaciona o consumo do oxigênio pelos microrganismos à mudança de pressão causada dentro do frasco. Os recipientes utilizados no teste (garrafas âmbar de 500 mL) são continuamente agitados por um agitador magnético. O CO_2 produzido durante o teste é removido por um agente extremamente alcalino (NaOH), suspenso dentro de uma câmara de reação, localizada bem abaixo da tampa. Uma redução constante na pressão do gás é determinada por meio de um medidor de pressão que fica na tampa do frasco Oxitop®, conforme Figura 8.



Figura 8: Sistema de medição de DQO.

A demanda biológica de oxigênio mede o consumo de oxigênio pelos microrganismos durante um período de tempo estabelecido a uma temperatura controlada (20 °C). O volume de amostra a ser usado no teste depende do valor de DBO esperado para a amostra, conforme mostra a Tabela 16.

Tabela 16: Faixa de DBO e volume total de amostra correlacionados para os testes utilizando o Oxitop®.

Valor esperado de DBO (mg O ₂ L ⁻¹)	Volume total de amostra (mL)	Fator multiplicador
0-40	432	1
0-80	365	2
0-200	250	5
0-400	164	10
0-800	97	20
0-2000	43,5	50
0-4000	22,7	100

Para o desenvolvimento desse trabalho a maior parte das amostras foram analisadas para uma faixa de DBO de zero até 40 mgO₂ L⁻¹ que corresponde a um volume de 425 mL de amostra. Na realização dos testes, as amostras foram aeradas por um período de 15 minutos, de forma a garantir a saturação da amostra com ar. Após a aeração uma série de micronutrientes foi adicionada a cada garrafa: 2,595 mL de solução tampão NaH₂PO₄ 1,5 N de pH 7,2; 0,865 mL de cada nutriente (NH₄Cl, MgSO₄, FeCl₃, CaCl₂ e KOH). A população microbiana usada no desenvolvimento do teste de DBO é proveniente de cápsulas de sementes para DBO fornecidas pela Cole-Parmer Instrument Company (USA). A biomassa foi ativada por meio de aeração constante por 2 horas e adição de 0,5 mL de cada solução de micronutriente. Para evitar a nitrificação, nove gotas de inibidor de nitrificação foram adicionadas em cada garrafa. As garrafas foram então fechadas e deixadas sob agitação durante cinco dias. Após esse período o oxigênio

consumido foi medido diretamente na tampa de cada garrafa. Segundo a Equação 47 determinou-se o valor final da DBO.

$$DBO_n = (DBO_A - DBO_B) \times N \quad (47)$$

Sendo:

DBO_A = demanda biológica de oxigênio da amostra após n dias;

DBO_B = demanda biológica de oxigênio do branco após n dias (nesse caso apenas água foi colocada dentro do frasco);

N = fator de multiplicação (referente a diluição).

3.4.6. Teste de Inibição da Taxa de Consumo de Oxigênio (SOUR)

O teste de inibição da taxa de consumo de oxigênio (SOUR) foi realizado segundo o protocolo descrito pela OECD (Método 209, 1993). O sistema utilizado está representado na Figura 9. O lodo ativado utilizado como semente microbiana foi proveniente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Gavà, Espanha). As soluções avaliadas no teste, o controle e o branco foram suplementadas com um meio sintético composto por: peptona, 16 g L⁻¹; extrato de carne, 11 g L⁻¹; uréia, 3 g L⁻¹; NaCl, 0,7 g L⁻¹; CaCl₂.2H₂O, 0,4 g L⁻¹; MgSO₄.7H₂O, 0,2 g L⁻¹; K₂HPO₄, 2,8 g L⁻¹. Diferentes diluições da amostra original e da amostra ozonizada foram avaliadas. O oxigênio dissolvido (OD) foi medido utilizando um medidor de oxigênio Crison Oxi 330i (Barcelona, Espanha).



Figura 9: Foto do sistema utilizado para o teste de SOUR.

A taxa de consumo de oxigênio expressa em $\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}$, foi determinada pelo cálculo da inclinação da parte linear da curva dada pela variação do OD com o tempo. Os testes foram realizados em duplicata. A porcentagem de inibição do consumo de oxigênio (I_{OUR}) foi calculada usando a Equação 48.

$$I_{OUR} = \left[1 - \frac{2RS}{R_{C_1} + R_{C_2}} \right] \times 100 \quad (48)$$

Sendo:

RS: taxa de consumo de oxigênio na amostra testada;

R_{C_1} e R_{C_2} : taxa de consumo de oxigênio nos dois brancos.

Os valores de I_{OUR} foram calculados para cada diluição da amostra, e representado versus concentração em um gráfico logarítmico. Finalmente a EC_{50} é calculada. A EC_{50} nesse método é a concentração da substância testada na qual a taxa de respiração representa 50 % da taxa de respiração do branco sob as mesmas condições.

3.4.7. Reatores Zahn-Wellens e Reatores Biológicos Aeróbios

Os testes com os reatores Zahn-Wellens foram realizados segundo a metodologia proposta pela OECD (Método 302 B, 1981). O sistema utilizado para os testes está representado na Figura 10. A mistura contendo o composto teste, os nutrientes minerais (os mesmos utilizados para na determinação da DBO), e aproximadamente de 1 a 1,5 g L⁻¹ de lodo ativado em meio aquoso foi agitado e aerado a 20 - 25 °C por 28 dias e ausência de luz. Um reator controle contendo lodo ativado, substância biodegradável (mistura de glicose e ácido glutâmico) e os nutrientes minerais, sem a presença do composto teste, foi monitorado em paralelo. O processo de biodegradação foi monitorado pela determinação do COD. O lodo ativado utilizado para esse teste foi proveniente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Gavà, Espanha), tendo sido previamente aerado por 24 horas e subsequentemente centrifugado.

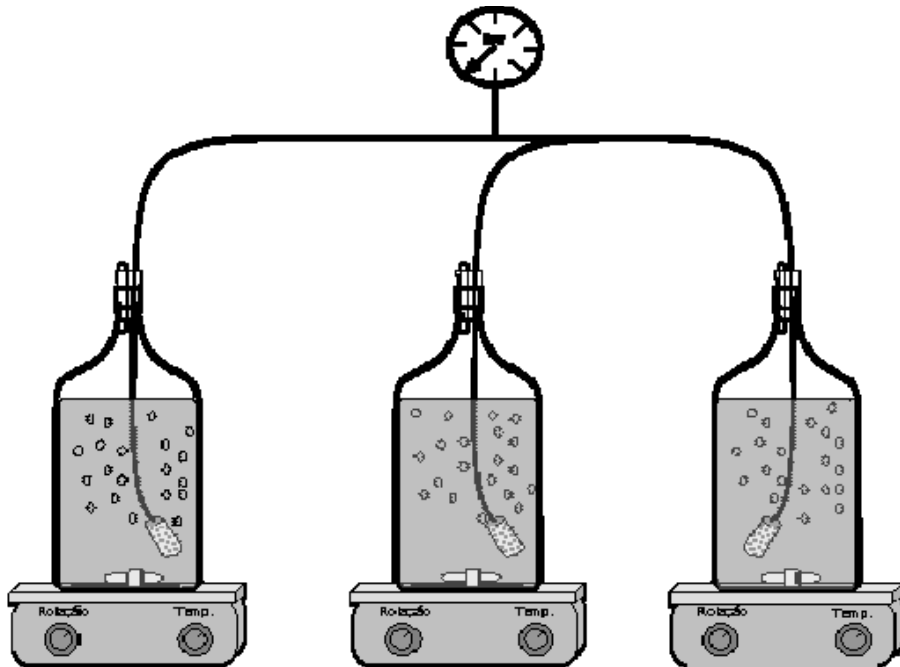


Figura 10: Sistema utilizado nos testes com os reatores Zahn-Wellens.

Os testes com os reatores biológicos aerados foram realizados segundo a metodologia proposta pela OECD (Método 302 B, 1981). O sistema utilizado para os testes está representado na Figura 11. A mistura contendo o composto teste, os nutrientes minerais (os mesmos utilizados na determinação da DBO), e aproximadamente de 0,2 a 1,2 g L⁻¹ de lodo ativado em meio aquoso foi agitado e aerado a 20 - 25 °C por 31 dias e na ausência de luz. Um reator controle contendo lodo ativado, uma substância biodegradável (mistura de glicose e ácido glutâmico) e os nutrientes minerais, sem a presença do composto teste, foi monitorado em paralelo. O processo de biodegradação foi monitorado pela determinação do COD. O lodo ativado utilizado para esse teste foi proveniente de uma estação de tratamento de esgoto doméstico (Gavà, Espanha), tendo sido previamente aerado por 24 horas e subsequentemente centrifugado.



Figura 11: Sistema utilizado nos testes com os reatores biológicos aerados.

3.4.8. Absorbância a 254 nm

De forma a se avaliar a natureza dos produtos formados durante a ozonização, a absorbância das amostras em 254 nm foi medida (UV254) como um indicador de ligações duplas conjugadas, uma característica dos compostos aromáticos (Huang *et al.*, 2004;

Arslan *et al.*, 2007). Sendo assim, uma redução no valor da absorbância a 254 nm é um indicador direto da quantidade de aromáticos em solução (Ravikumar & Gurol, 1994). O espectrofotômetro utilizado foi um Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer (Espanha).

3.4.9. Teste de Toxicidade Aguda por Microtox®

O teste de toxicidade aguda foi realizado utilizando um analisador de toxicidade Microtox® M500 (Azur Environmental, Delaware, USA). Nesse teste, organismos luminescentes são expostos uma série de amostras diluídas (45,0; 22,5; 11,25 e 5,62 %). As soluções usadas na diluição das amostras (para regular pressão osmótica, uma vez que as bactérias utilizadas no testes são de origem marinha) e os organismos luminescentes foram fornecidos pelo fabricante (Azur Environmental, Delaware, USA). As diluições foram feitas de forma a se ter um volume final de 1 mL. Após 15 minutos de contato entre o organismo e a amostra a emissão de luz das amostras foi avaliada (observa-se se houve aumento ou diminuição em relação ao valor inicial). Uma diferença na emissão de luz entre a amostra e o controle é atribuída aos efeitos da amostra sobre os organismos. O organismo utilizado no teste é uma cepa especialmente selecionada da bactéria marinha *Vibrio fischeri* (formalmente conhecida como *Photobacterium phosphoreum*, número NRRL B-11177), que foi adquirida na forma liofilizada.

Os resultados são expressos com $EC_{50,15min}$, que representa a porcentagem da diluição da solução inicial (% v/v) que causa 50 % de redução na bioluminescência em 15 minutos de contato. Todos os testes foram realizados em duplicata.

3.4.10. Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)

Ao longo dos testes com os reatores Zanh-Wellens foi necessário o monitoramento dos sólidos suspensos totais e voláteis, como forma de avaliar a quantidade de biomassa presente nos reatores. Sendo assim, os valores de SST e SSV foram avaliados periodicamente ao longo dos 28 dias do teste.

Uma alíquota de 10 mL de cada reator era filtrada em uma membrana de microfibras de boro silicato, previamente tratada. A preparação das membranas consiste na sua lavagem com 300 mL de água Milli-Q, e posterior queima em mufla por 15 minutos, a 350 °C. Após a filtração da amostra a membrana é seca em estufa a 100 °C por 1 hora, deixada em repouso por alguns minutos e pesada. Após a pesagem a amostra é colocada em uma mufla por 15 minutos e novamente pesada. Os valores de SST e SSV são determinados segundo as Equações 49 e 50.

$$SST = \frac{PE - PV}{V_f} \times 1000 \quad (49)$$

$$SSV = \frac{PE - PM}{V_f} \times 1000 \quad (50)$$

Sendo:

PE: massa da membrana após secagem na estufa a 100 °C;

PV: massa da membrana;

PM: massa da membrana após secagem na mufla a 350 °C;

V_f: volume de amostra.

4. RESULTADOS

4.1. Diclofenaco

4.1.1. Experimentos Prévios com O₂

Um experimento prévio foi realizado com o objetivo de se avaliar a contribuição do borbulhamento de O₂ na remoção do diclofenaco (DCF) (“stripping”). Nesse experimento oxigênio puro foi borbulhado por meio de uma solução de 200 mg L⁻¹ de DCF durante 60 minutos. Os resultados apresentados na Figura 12 mostram que a diminuição na concentração do DCF foi muito pequena considerando-se os erros experimentais e nas análises de cromatografia líquida.

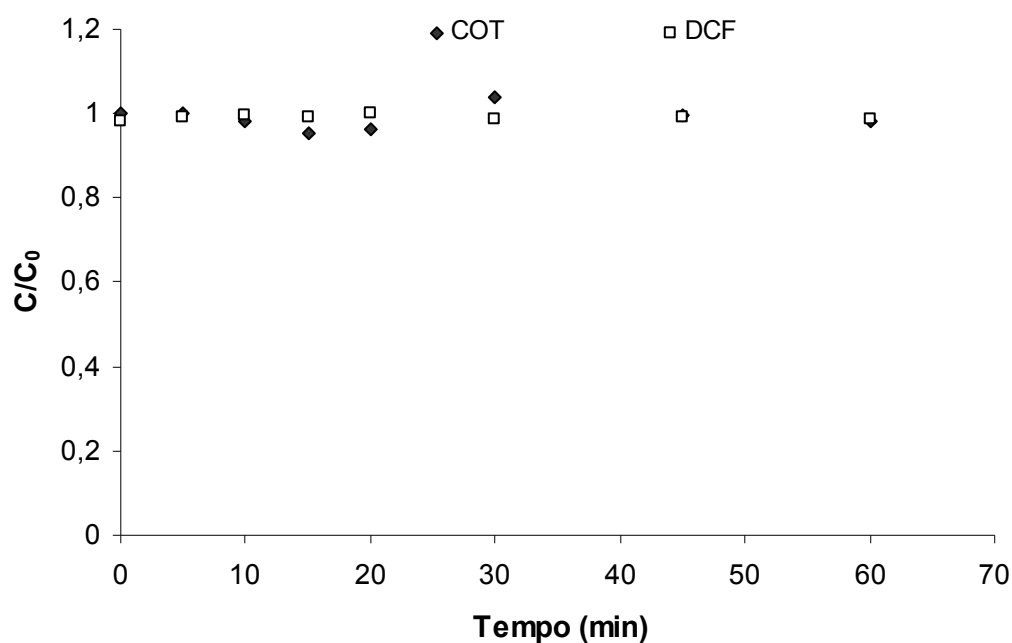


Figura 12: Remoção e mineralização de 200 mg L⁻¹ DCF por borbulhamento de O₂. Sem ajuste de pH.

4.1.2. Ozonização do DCF

Os primeiros experimentos com DCF foram realizados com objetivo de avaliar a sua degradação e mineralização. Foi avaliada a influência da concentração de ozônio aplicada na entrada do reator, do pH, da temperatura e da concentração inicial de DCF. Foi também determinado o coeficiente estequiométrico da reação entre o ozônio e o DCF. A transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase líquida é um fator limitante, uma vez que ocorrem perdas de ozônio junto com o gás de saída. Sendo assim, os resultados mostrados a seguir serão apresentados, em sua grande maioria, em termos de dose de ozônio consumida. A dose de ozônio consumida é a quantidade de ozônio disponível no meio para realizar a oxidação do composto. Nesse caso ela é calculada pela diferença entre a concentração, na fase gás, do ozônio na entrada e na saída do reator.

4.1.2.1. Influência da concentração de ozônio

Experimentos foram realizados com diferentes concentrações de ozônio na entrada do reator com objetivo de se avaliar a degradação e a mineralização do DCF. Foram realizados experimentos onde uma solução de 200 mg L⁻¹ de DCF foi tratada por diferentes concentrações de entrada de ozônio, mantendo o fluxo de gás (O₃ e O₂) constante, nesse caso 50 L h⁻¹. Não houve correção do pH, sendo esse acompanhado durante todo o tratamento. A temperatura normalmente estava entre 20 e 23 °C. Na Figura 13 está apresenta a evolução da concentração de DCF normalizada vs. o tempo de ozonização. Observa-se que a remoção de DCF aumenta com o aumento da dose de ozônio aplicada e que a partir de 0,43 gO₃ h⁻¹ o incremento na remoção é muito pequeno. Sendo assim, optou-se por trabalhar com a menor dose de ozônio (0,43 gO₃ h⁻¹) que permitia a remoção de 100 % do fármaco dentro do intervalo de 1 hora de reação.

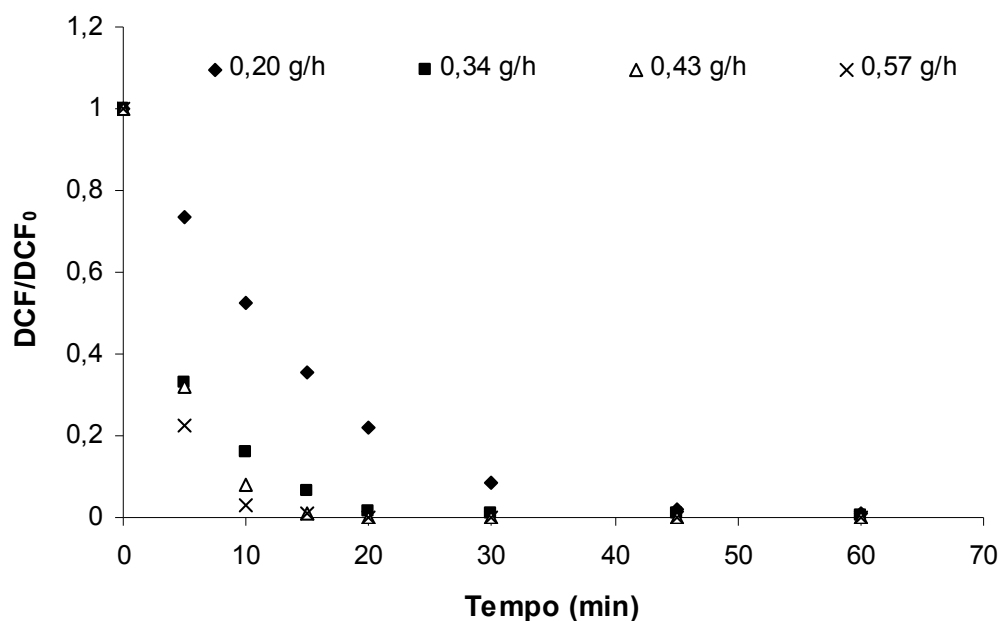


Figura 13: Degradação de 200 mg L⁻¹ de DCF em função do tempo aplicando-se diferentes vazões de O₃ na entrada do reator.

Foi avaliado também o efeito da vazão do ozônio na degradação da matéria orgânica, neste caso foi utilizado a DQO como parâmetro. Observa-se na Figura 14 que o aumento da vazão de ozônio na entrada do reator favorece uma maior degradação e que mesmo depois que 100 % do DCF foi removido, a degradação dos intermédios segue ocorrendo.

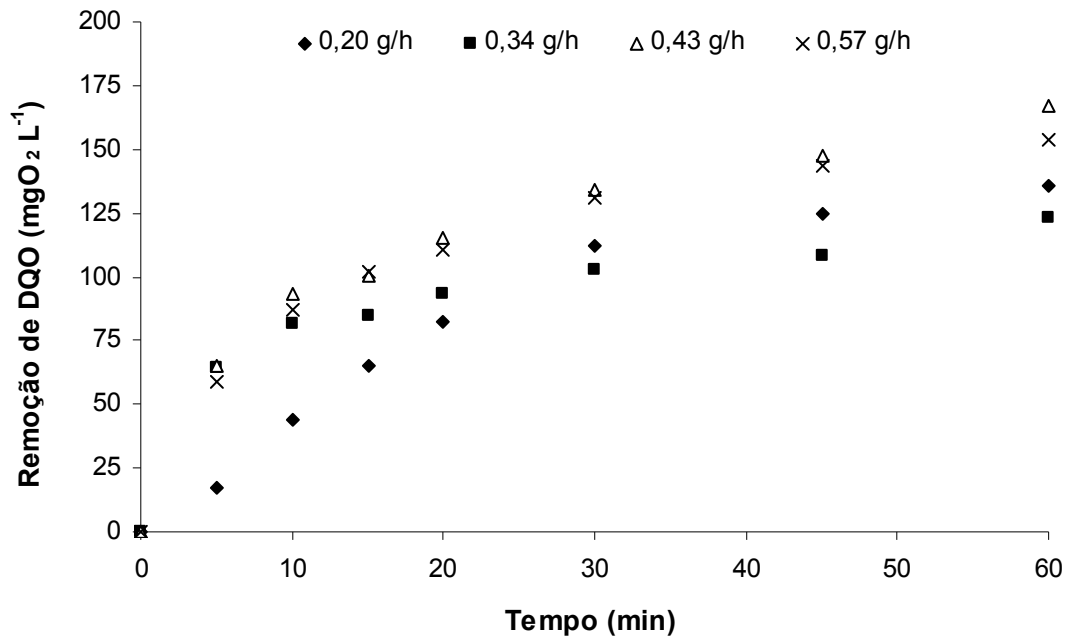


Figura 14: Remoção de DQO vs. o tempo de ozonização a diferentes vazões de ozônio. Para 200 mg L⁻¹ de DCF e 300 mg L⁻¹ de DQO iniciais. Sem ajuste de pH e temperatura.

Quando a concentração de ozônio aplicada aumenta, a taxa de consumo do ozônio também aumenta. Entretanto, fazendo-se uma análise da Figura 15, que mostra a quantidade de DCF removida vs. a dose de ozônio consumida observa-se que a remoção do DCF é maior para as maiores concentrações de ozônio aplicadas. É interessante notar que depois de todo o DCF ser degradado o consumo de ozônio se torna constante para todas as condições. Isso sugere que, nas condições testadas, a transferência de massa controla levemente o sistema e que a oxidação é controlada preferencialmente pelas reações químicas que estão ocorrendo no meio.

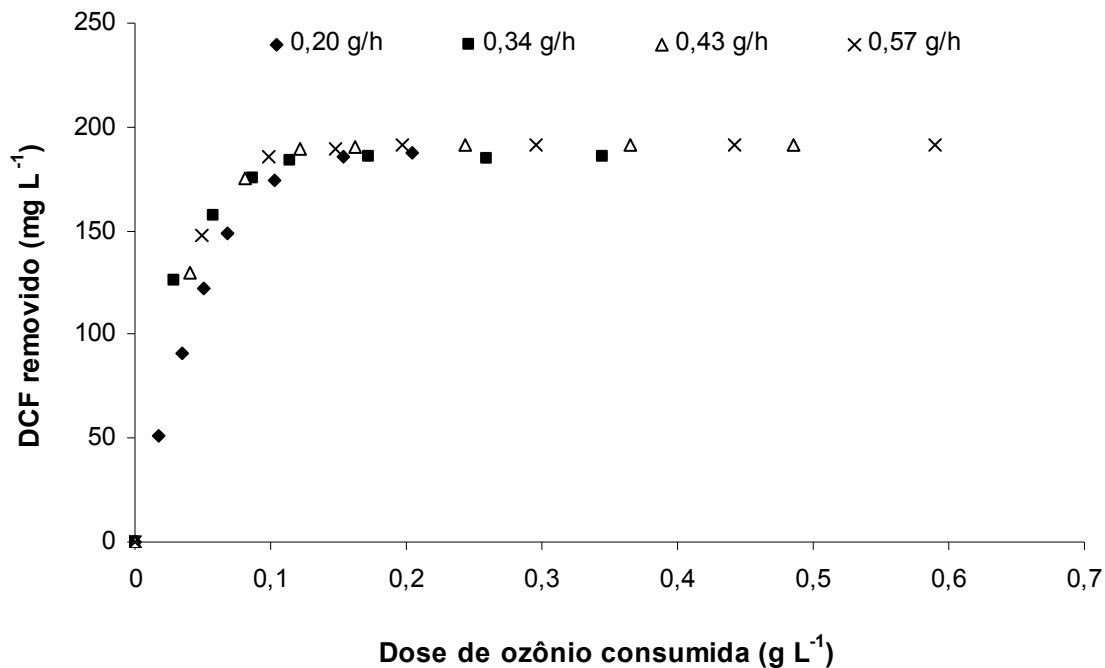


Figura 15: Remoção do DCF em função da dose de ozônio consumida para diferentes vazões de ozônio aplicadas na entrada do reator. $DCF_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, sem ajuste de pH.

Outra informação importante é dada pelo acompanhamento da concentração do ozônio no gás residual com o tempo, como mostra a Figura 16. O perfil da curva pode sugerir a presença de “plateaus” onde a concentração de ozônio na saída do reator se mantém constante. Observa-se no gráfico que o primeiro “plateaus” se forma nos primeiros minutos de ozonização, onde aproximadamente 60 % do DCF já foi removido. Nesse ponto se observa uma alteração na reatividade da solução frente ao ozônio, talvez devido à natureza altamente reativa dos intermediários formados. Um segundo “plateaus” se forma depois dos 45 minutos de reação, onde todo DCF já foi degradado. Nesse caso o aumento da concentração de ozônio na saída do reator mostra que menos ozônio está sendo utilizado nas reações químicas que ocorrem entre os intermediários e o ozônio.

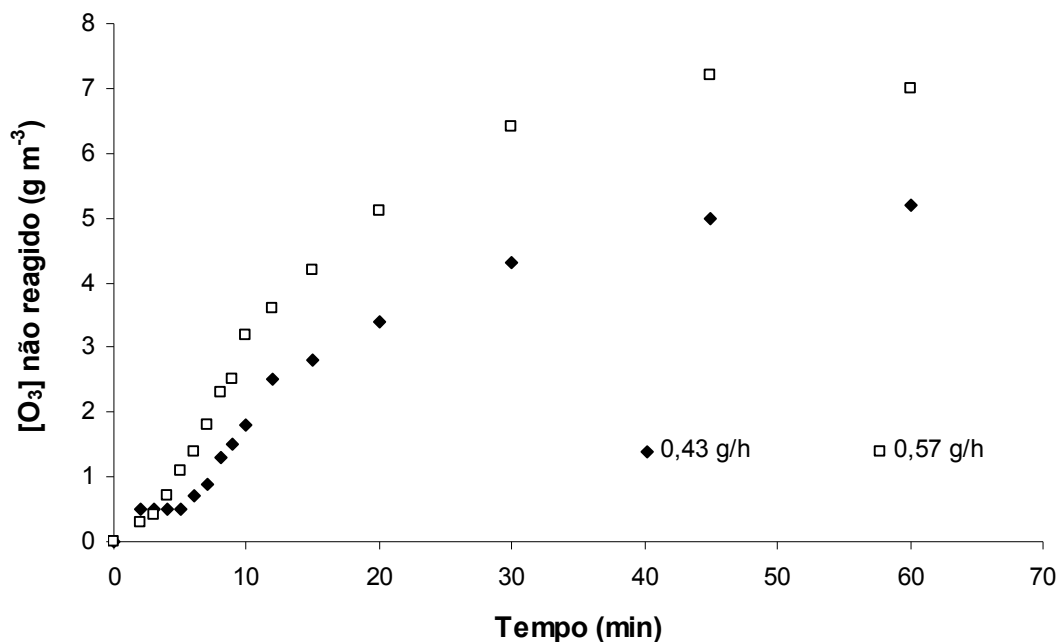


Figura 16: Ozônio residual vs. tempo de ozonização para 200 mg L⁻¹ de DCF. Com 8,7 e 11,5 g m⁻³ de ozônio na entrada do reator, para 0,43 e 0,57 g h⁻¹, respectivamente. Sem ajuste de pH.

Outro parâmetro importante na ozonização é o coeficiente estequiométrico entre o composto e o ozônio, isto é, moles de ozônio consumido por mol de composto removido, nesse caso DCF. Esse parâmetro deve ser calculado nos instantes iniciais da reação onde todo o ozônio consumido está sendo utilizado para a degradação do DCF e não em reações secundárias com seus intermediários. No caso do DCF o coeficiente estequiométrico é calculado a partir dos dados obtidos na Figura 15, nos primeiros cinco minutos de reação. A Figura 17 apresenta os valores dos coeficientes estequiométricos para duas concentrações distintas de ozônio. É importante ressaltar que esse valor é apenas uma estimativa, já que os intermediários são formados desde o início da reação. No caso do DCF o coeficiente estequiométrico encontrado foi de aproximadamente 0,6 moles de ozônio consumido por mol de DCF removido, na faixa de concentração de ozônio usada.

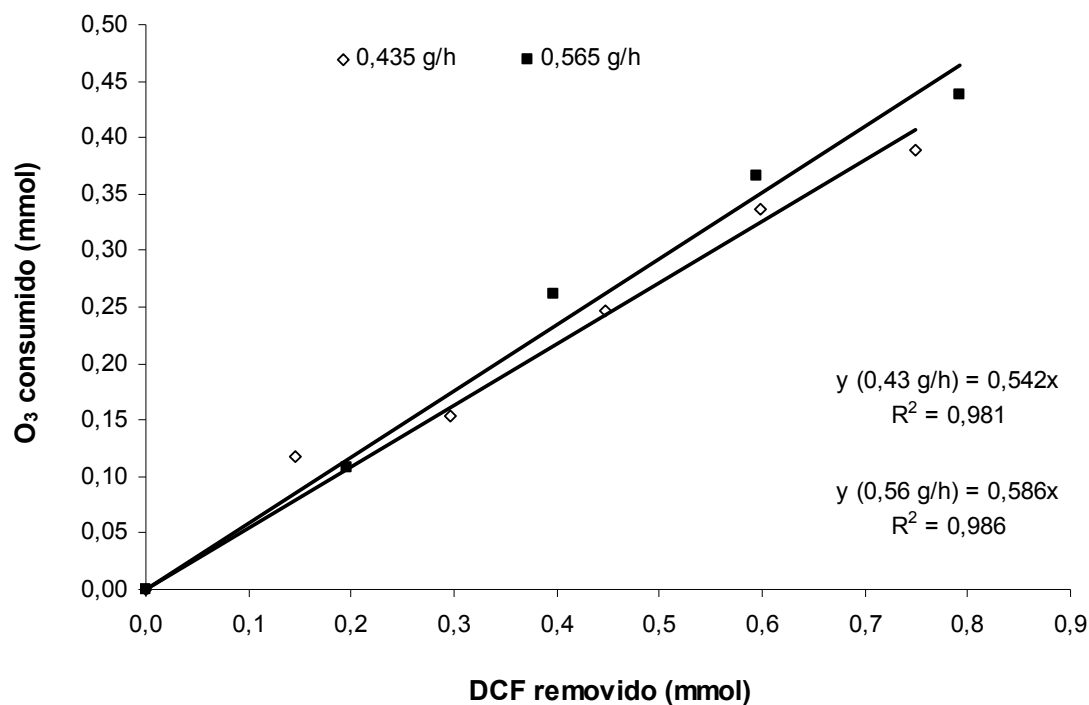


Figura 17: Coeficiente estequiométrico da reação entre 8,7 e 11,5 g m⁻³ de O₃ (0,435 e 0,565 g h⁻¹, respectivamente) e 200 mg L⁻¹ de DCF. Sem ajuste de pH.

4.1.2.2. Efeito do pH

A avaliação do efeito do pH é importante porque a ação catalítica dos íons hidroxilas (no caso de pH básico) sobre o ozônio gera radicais HO₂[•] como produtos da decomposição. Os radicais HO₂[•] atuam também sobre o O₃ formando radicais OH, que são mais reativos que o próprio ozônio (Tabela 10). Sendo assim, de acordo com o pH da solução é possível avaliar por qual via a oxidação do composto ocorre. Em pH ácido a presença do ozônio molecular é predominante, dessa forma, a oxidação é preferencialmente pela via direta e em pH básico a presença dos radicais OH é maior, favorecendo assim a oxidação pela via radicalar. Em pH 7 a oxidação ocorre pela duas vias. O estudo do efeito do pH foi realizado de duas formas, na presença e na ausência de um capturador de radicais OH (álcool terc-butílico). O álcool terc-butílico reage lentamente com o ozônio ($k = 3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, segundo Hoigné & Bader, 1983b) mas reage com os radicais OH formando produtos inativos que interrompem a via radicalar

(Staehelin & Hoigné, 1985). O uso do álcool terc-butílico possibilita determinar unicamente a contribuição do ozônio molecular.

Os primeiros experimentos, realizados em pH 7, 11 e sem ajuste do pH (pH original da solução após a dissolução do fármaco), foram na ausência de t-BuOH. Não foram realizados experimentos em pH ácido devido ao fato do diclofenaco apresentar uma constante de dissociação (pKa) de $4,0 \pm 0,2$ e próximo a esse valor o DCF se precipita. Os resultados apresentados na Figura 18 demonstram que em pH 11 a oxidação do DCF é levemente mais rápida frente aos outros dos pH. Isso ocorre devido ao fato de que nesse pH a oxidação ocorre apenas via radicais OH. É válido comentar que o radical OH é um oxidante menos seletivo que o ozônio molecular.

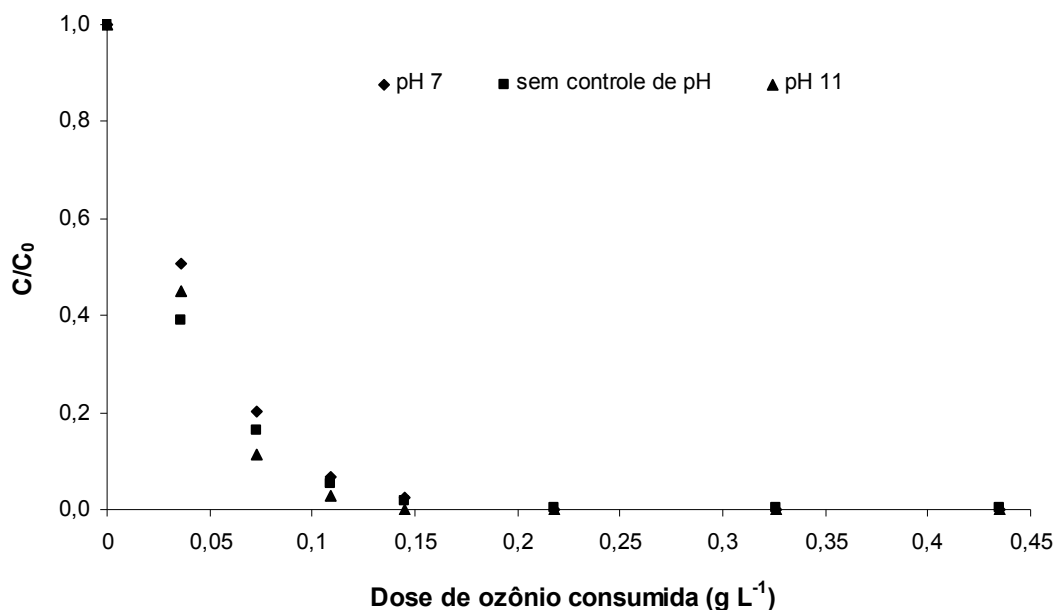


Figura 18: Remoção de 200 mg L^{-1} de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Ausência de t-BuOH.

Os experimentos realizados na presença de t-BuOH foram realizados primeiramente em pH 7, 11 e sem ajuste de pH. Segundo a Figura 19 observou-se que a degradação do DCF é maior em pH 7 e em pH livre (iniciou em torno de 7 e diminuiu ao longo do tempo até atingir pH 5) do que em pH básico. Em pH básico tem-se a presença

de radicais OH, que são capturados pelo t-BuOH impedindo a sua ação. Obviamente que o t-butanol captura parte dos radicais OH, uma vez que a reatividade desse radical é muito grande. Assim, o que se espera com a adição do t-butanol é atrasar a oxidação do DCF e não inibi-la completamente.

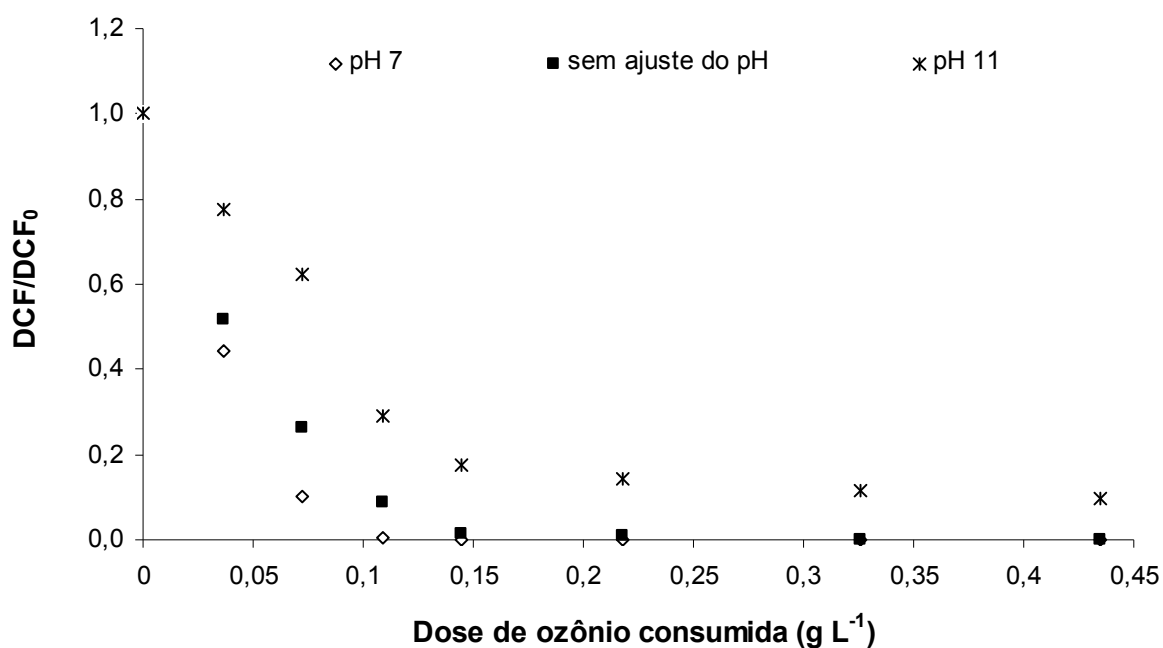


Figura 19: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Com adição de 3 mmol L⁻¹ de t-BuOH e sem controle da temperatura.

Fazendo uma comparação entre a remoção do DCF em pH 11 na presença e na ausência do t-BuOH se conclui que a via radicalar contribui para uma degradação mais rápida do DCF, sendo responsável por 48 % da remoção do DCF aos 20 minutos de reação (correspondente a 0,15 g L⁻¹ de O₃), como pode se observar na Figura 20.

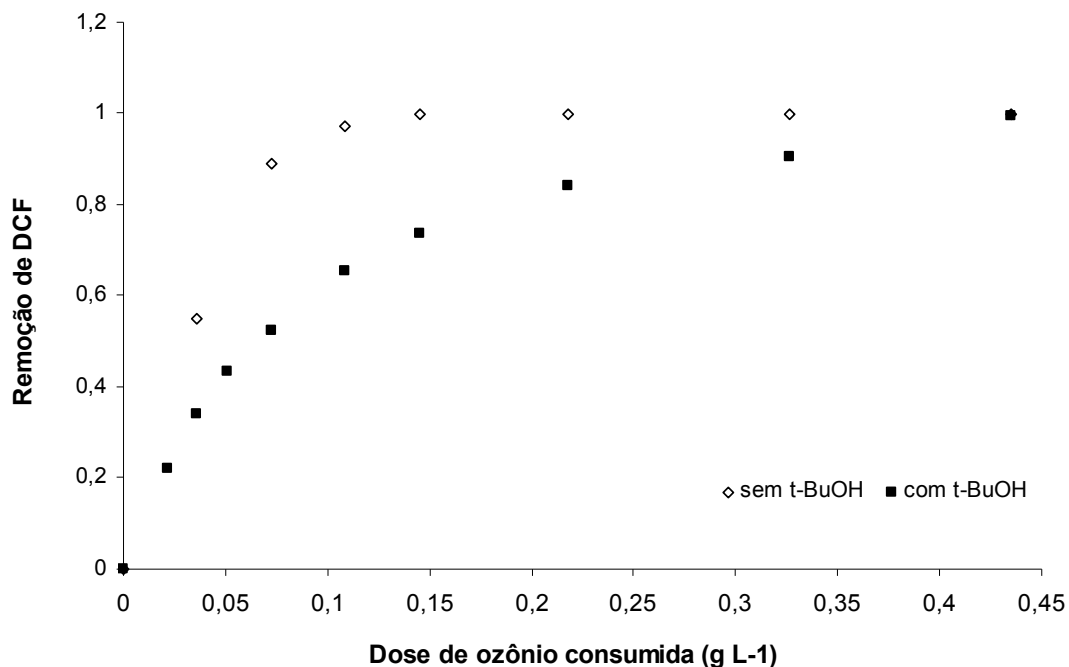


Figura 20: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em pH 11 na presença (3 mmol L⁻¹) e na ausência de t-BuOH.

Como os perfis de degradação do DCF em pH 7 e em pH livre são bastante parecidos, foram realizados experimentos em pH próximos de 7 para confirmar essa tendência. Nesse caso foram avaliados os pH 6, 7 e 8, também na presença de t-BuOH. Avaliando os resultados apresentados na Figura 21 é possível concluir que o perfil de degradação é bastante semelhante nos primeiros pontos (correspondente aos primeiros 5 minutos de reação), onde todo ozônio consumido está possivelmente sendo utilizado na degradação do DCF e não na degradação de seus intermediários. Após esse tempo, o ozônio existente no meio passa a ser utilizado também na decomposição dos intermediários formados.

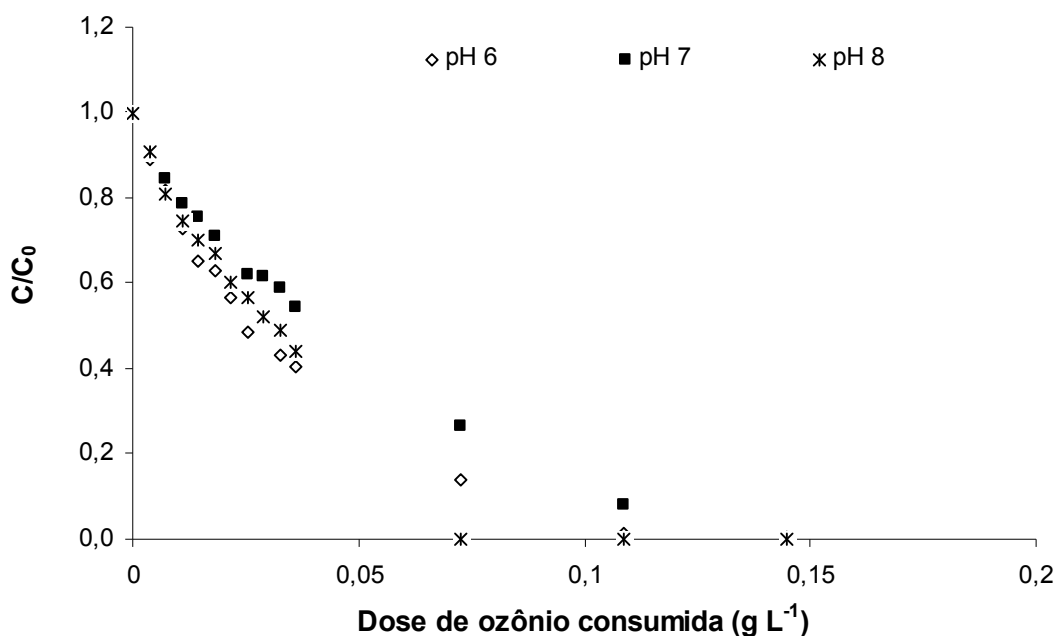


Figura 21: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Aplicando 10 mmol L⁻¹ de -BuOH.

A Figura 22 apresenta o monitoramento da concentração de O₃ residual ao longo de três experimentos, em pH 7, 11 e livre, na ausência de t-BuOH. Observa-se que em pH livre a concentração de O₃ residual, nos minutos iniciais, é muito maior do que nos outros dois pH. Isso ocorre porque o pH não está sendo mantido constante, sendo assim, ele vai diminuindo ao longo da reação e em pH ácido o ozônio é consumido em sua maior parte como ozônio molecular pelas reações químicas com o DCF e seus intermediários. Em pH 11 observa-se um maior consumo de ozônio, devido à sua decomposição imediata em radicais OH.

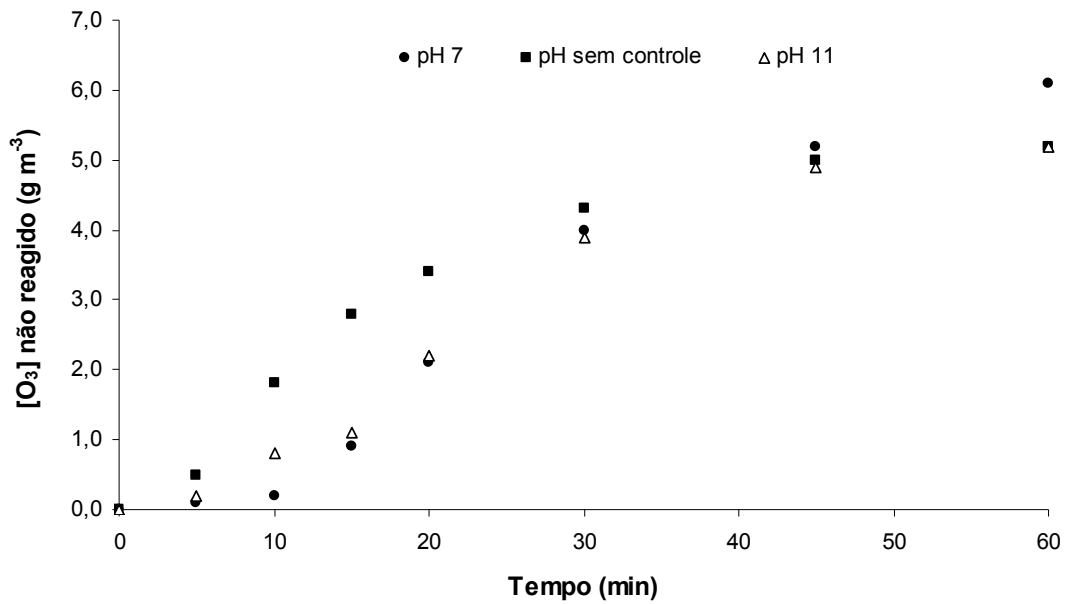


Figura 22: Monitoramento da concentração de ozônio residual, em fase gasosa, em função do tempo na ausência de t-BuOH.

4.1.2.3. Efeito da temperatura

Para o estudo do efeito da temperatura foram realizados cinco experimentos, onde a mesma variou de 15 a 60 °C. Analisando a Figura 23 verifica-se que a degradação do DCF, dentro da faixa estudada, não sofreu nenhum tipo de influência da temperatura.

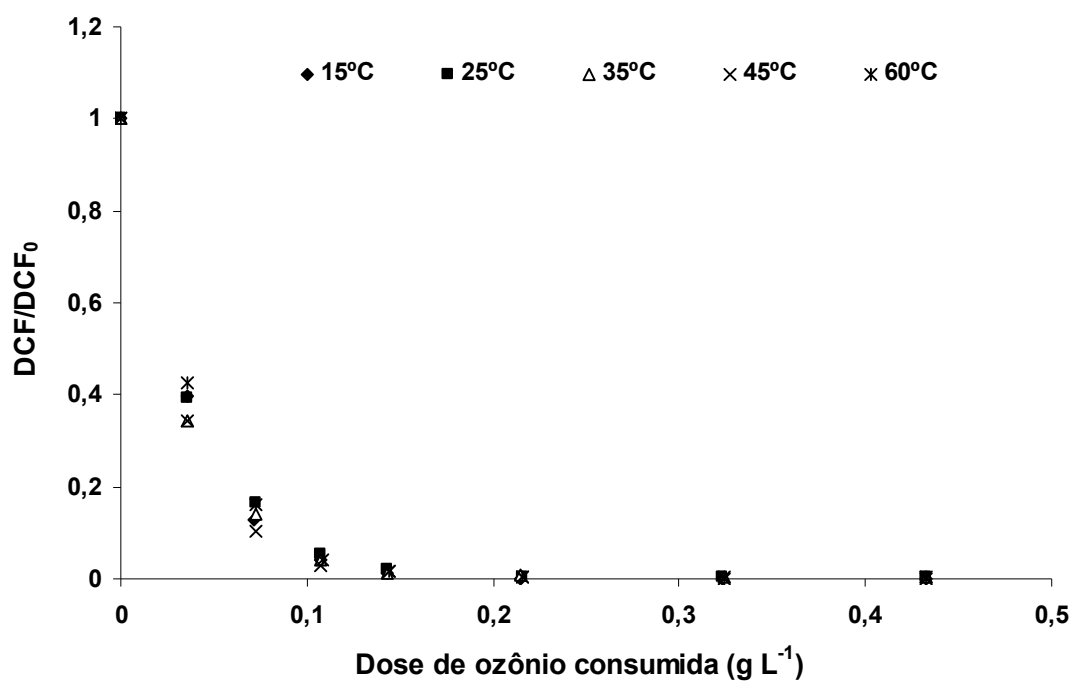


Figura 23: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida em diferentes temperaturas. Sem controle de pH.

Foi avaliado também o efeito da temperatura sobre a mineralização do DCF e os resultados, apresentados na Figura 24, indicam que a temperaturas superiores a 45 °C a mineralização do DCF foi levemente maior.

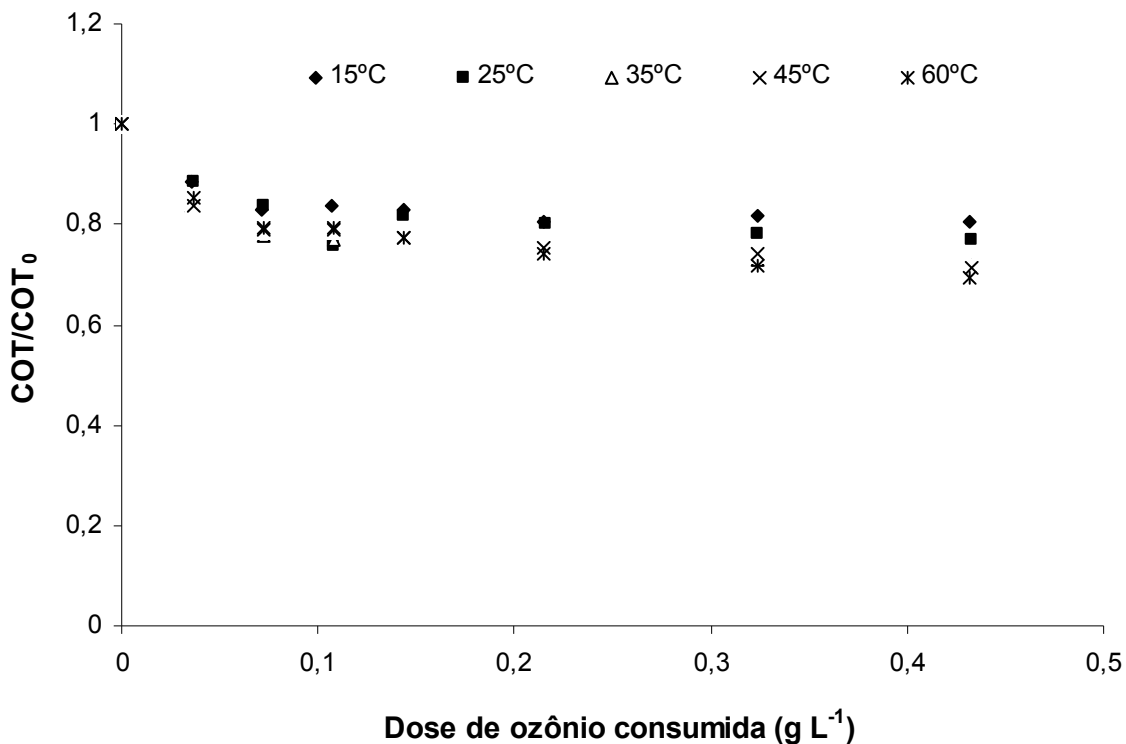


Figura 24: Remoção de COT em função da dose de ozônio consumida em diferentes temperaturas para 200 mg L⁻¹ de DCF Sem controle de pH.

4.1.2.4. Influência da concentração inicial de DCF

Para a avaliação da influência da concentração inicial do DCF nos testes de ozonização foram escolhidas três concentrações diferentes do fármaco (50, 100 e 175 mg L⁻¹). As soluções de DCF foram tamponadas a pH 7 e os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (18 a 22 °C). Em pH 7 a oxidação do contaminante estará sendo realizada tanto pela via direta quanto pela via radicalar. Na Figura 25 está representada a quantidade de DCF removido em função da dose de ozônio consumida. Observa-se que no caso da menor concentração de fármaco a remoção é bastante rápida, chegando aos 100 % em 15 minutos (0,11 gO₃ L⁻¹) de reação. Observa-se também, que nos instantes iniciais de reação, para concentrações inferiores a 100 mg L⁻¹, a taxa de remoção do DCF é igual a 8,5 mg min⁻¹. A partir de, aproximadamente, sete minutos de reação a remoção

se tornou mais lenta. Mesmo assim, após 45 minutos ($0,33 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1}$) de reação 100% de remoção é atingido.

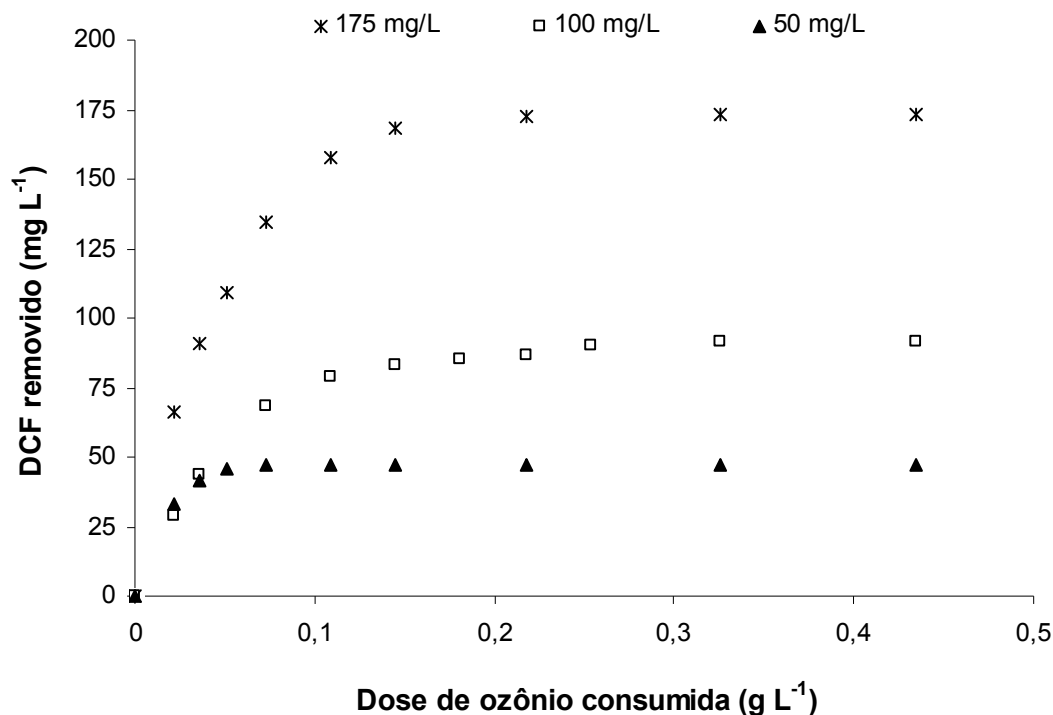


Figura 25: Remoção de DCF em função da dose de ozônio consumida para soluções com diferentes concentrações iniciais em pH 7. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 .

Considerando que a degradação do diclofenaco segue uma cinética de pseudo-primeira ordem é possível determinar, conforme Figura 26, a constante cinética da reação. A constante cinética possibilita a determinação do tempo de meia-vida do DCF (tempo requerido para reduzir em 50% a concentração inicial do contaminante) segundo as equações 51 a 54. Os valores de meia-vida encontrados mostram que a degradação do diclofenaco pela ozonização é bastante rápida, esses resultados são apresentados na Tabela 17.

$$\ln\left(\frac{[DCF]}{[DCF_0]}\right) = -k't \quad (51)$$

Quando,

$$[DCF] = 0,5[DCF]_0 \quad (52)$$

$$\ln\left(\frac{0,5[DCF]_0}{[DCF]_0}\right) = k' t_{1/2} \quad (53)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad (54)$$

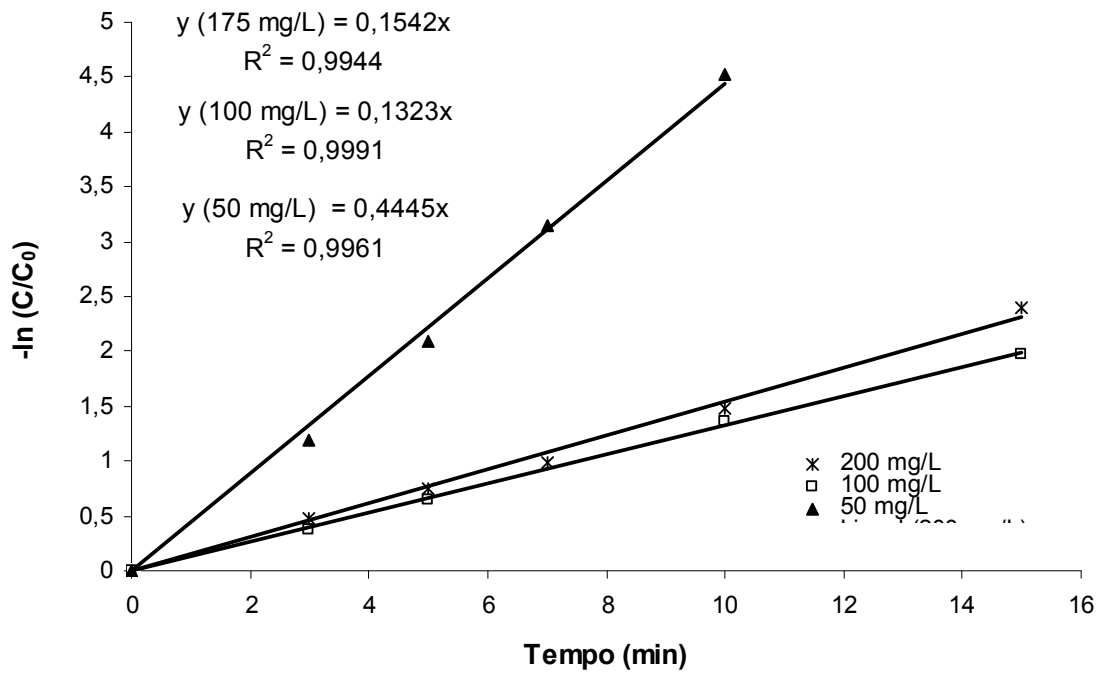


Figura 26: Estimativa da constante cinética de pseudo-primeira ordem na ozonização do DCF em pH 7. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃.

Tabela 17: Constante cinética de pseudo-primeira ordem e tempo de meia-vida em função da concentração inicial de DCF.

DCF (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	t _½ (min)
50	0,4445	1,56
100	0,1323	5,24
175	0,1542	4,50

No que diz respeito à concentração do ozônio na saída do reator (ozônio residual), segundo a Figura 27 pode-se concluir que o aumento na concentração inicial de DCF leva a uma diminuição na concentração de ozônio residual. Esses resultados eram esperados, pois há um maior consumo de ozônio quando a concentração inicial de DCF é maior (há uma maior quantidade de matéria orgânica a ser oxidada). Esse comportamento é mais acentuado no início da ozonização, já que após os 45 minutos, onde já se atingiu 100 % de remoção do DCF, a concentração de ozônio na saída do reator torna-se constante. É interessante notar que para a concentração de DCF de 175 mg L⁻¹, até os primeiros 15 minutos de reação, praticamente todo ozônio que entra no reator é consumido.

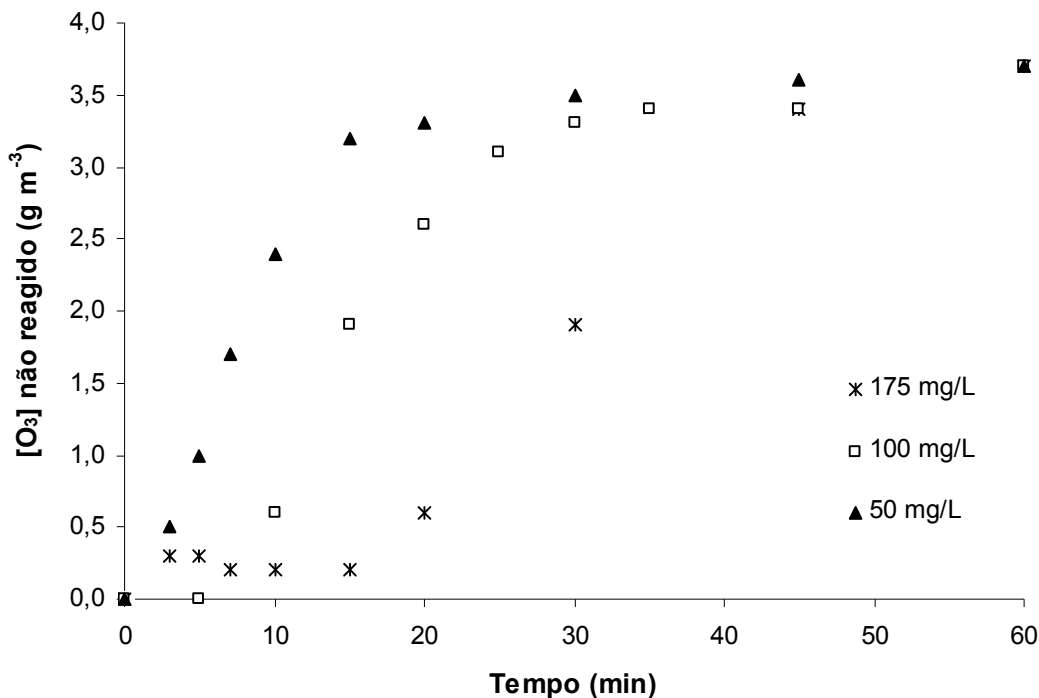


Figura 27: Ozônio residual vs. tempo de ozonização para soluções de DCF com diferentes concentrações iniciais em pH 7. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 .

4.1.2.5. Mineralização e liberação de Cl^- , NO_3^- e NH_4^+

Como a molécula do diclofenaco (Tabela 14) apresenta em sua estrutura química dois átomos de cloro e um de nitrogênio, o monitoramento das concentrações desses no meio reacional pode fornecer informações sobre como ocorre sua degradação. Com base nos resultados apresentados na Figura 28 é possível observar que mesmo após 60 minutos de ozonização tanto a liberação do cloro, como a liberação do nitrogênio não atinge os 100 % estequiométrico, que seriam $44,56$ e $11,32 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. No caso do nitrogênio foram avaliadas duas vias de degradação, na primeira o nitrogênio poderia formar íon amônio e na segunda íon nitrato. As análises para íon nitrato mostraram que a oxidação do nitrogênio a nitrato é muito pequena, atingindo apenas 1 % do valor estequiométrico. Esses resultados se confirmam quando se analisa a estrutura química dos intermediários formados durante a ozonização.

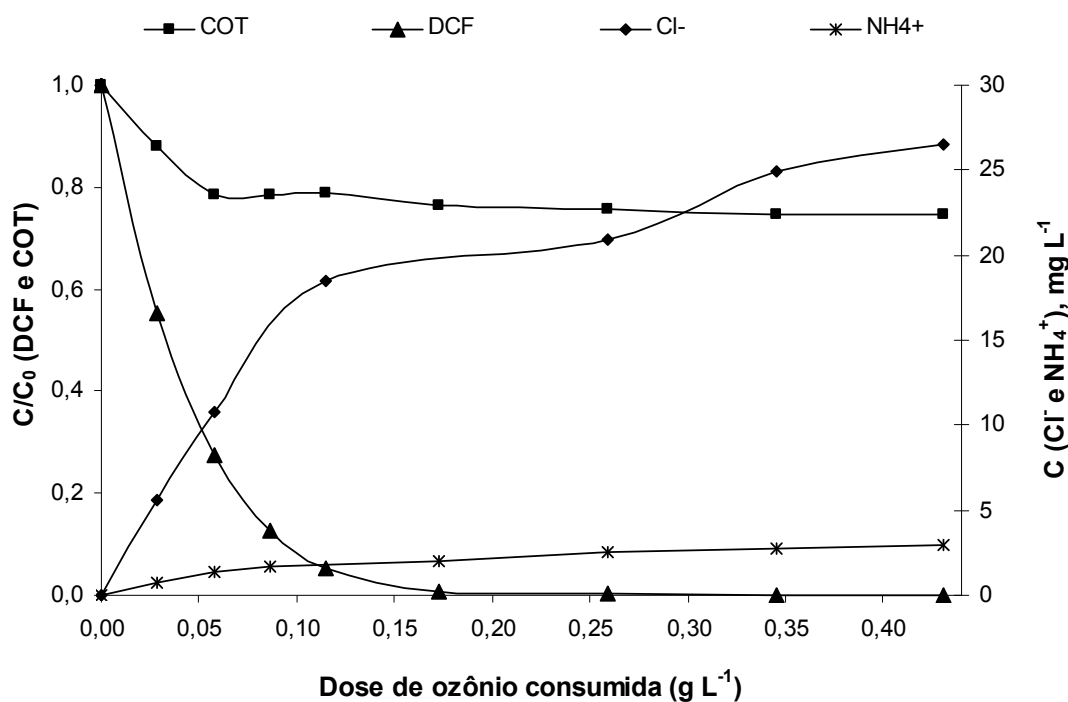


Figura 28: Monitoramento dos produtos de degradação de 200 mg L⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida. pH sem ajuste.

4.1.2.6. Avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade do DCF

Com o objetivo de se obter um maior conhecimento de como os intermediários, formados durante a ozonização do DCF, atuam sobre a comunidade bacteriana foram escolhidos alguns testes de degradação biológica. Foram selecionados os testes: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), teste de inibição e reatores Zanh-Wellens. Para a avaliação da toxicidade foi utilizado o Microtox[®].

4.1.2.6.1. Razões DBO/DQO e DQO/COT

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) é o parâmetro mais comum para definir a biodegradabilidade de esgotos domésticos e industriais. A DBO₅, por definição, é a quantidade de oxigênio utilizada por uma população mista de microrganismos na

oxidação aeróbia da matéria orgânica presente na amostra na temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, após o período de 5 dias. A depleção de oxigênio nas garrafas de incubação é diretamente relacionada com a quantidade de substrato orgânico biodegradável presente na amostra.

A demanda bioquímica de oxigênio depende do tempo de duração do ensaio. A oxidação bioquímica é um processo lento e teoricamente leva um tempo infinito para se completar. Dentro de um período de 20 dias, a oxidação do material orgânico é de 95 a 99 %, em 5 dias a oxidação do material orgânico está em torno de 60 a 70 % (Hammer & Hammer Jr., 1996; Metcalf & Eddy, 1991).

A razão entre os valores de DBO_5 e a DQO fornece o grau de biodegradabilidade de uma amostra. Outro parâmetro importante é a razão DBO/COT . Um aumento na DBO da amostra devido a um pré-tratamento pode indicar que a amostra tornou-se mais susceptível à biodegradação. Sendo assim, um aumento das razões DBO/DQO e DBO/COT da amostra após um pré-tratamento indica um aumento na sua biodegradabilidade.

Primeiramente foi determinada a DBO para uma solução de 200 mg L^{-1} de DCF sem tratar. O valor de DBO_5 encontrado foi de $0,01 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, portanto a solução de DCF apresenta caráter não-biodegradável. Foi realizado um acompanhamento da DBO_5 e da razão DBO_5/DQO ao longo do tratamento por ozônio de uma amostra contendo 200 mg L^{-1} de DCF, conforme mostrado a Figura 29 e a Figura 30. Observa-se, na Figura 29, que a DBO_5 após 5 minutos de reação apresenta uma queda no seu valor, isso é um sinal de que os primeiros intermediários formados são menos biodegradáveis do que o próprio DCF. Após os 5 minutos iniciais, onde mais de 50 % do DCF foi removido, a DBO_5 aumenta consideravelmente com o aumento da dose de ozônio consumida, atingindo seu valor máximo após 1 hora de tratamento. Assim, pode-se concluir que a ozonização do diclofenaco formou intermediários (produtos da ozonização) mais facilmente oxidáveis pelos microrganismos existentes no meio.

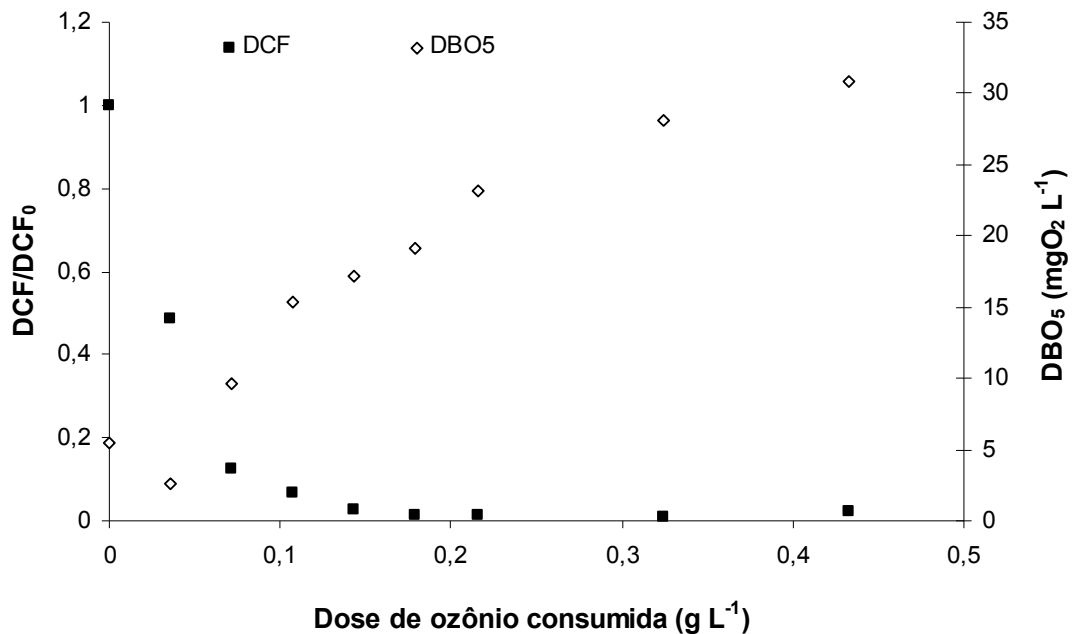


Figura 29: Monitoramento da DBO₅ e da remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função da dose de ozônio consumida para uma solução de DCF ozonizada durante 1 hora.

Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste do pH.

O mesmo comportamento observado na Figura 29 se apresenta na Figura 30, quando se avalia a biodegradabilidade pela razão DBO₅/DQO para a amostra tratada nos primeiros 5 minutos de ozonização (que equivale a 0,04 gO₃ L⁻¹ consumido). Isto significa que os produtos da oxidação nos primeiros minutos de reação são menos biodegradáveis, portanto maior concentração de ozônio é requerida para se obter produtos mais biodegradáveis. A DQO após os primeiros 5 minutos de ozonização foi apenas 10 % menor do que o inicial, quando mais de 50 % do DCF foi removido. Após os primeiros 5 minutos de ozonização a razão DBO₅/DQO aumenta substancialmente, obtendo-se no final da reação um valor de 0,19, que pode ser considerado um efluente parcialmente biodegradável.

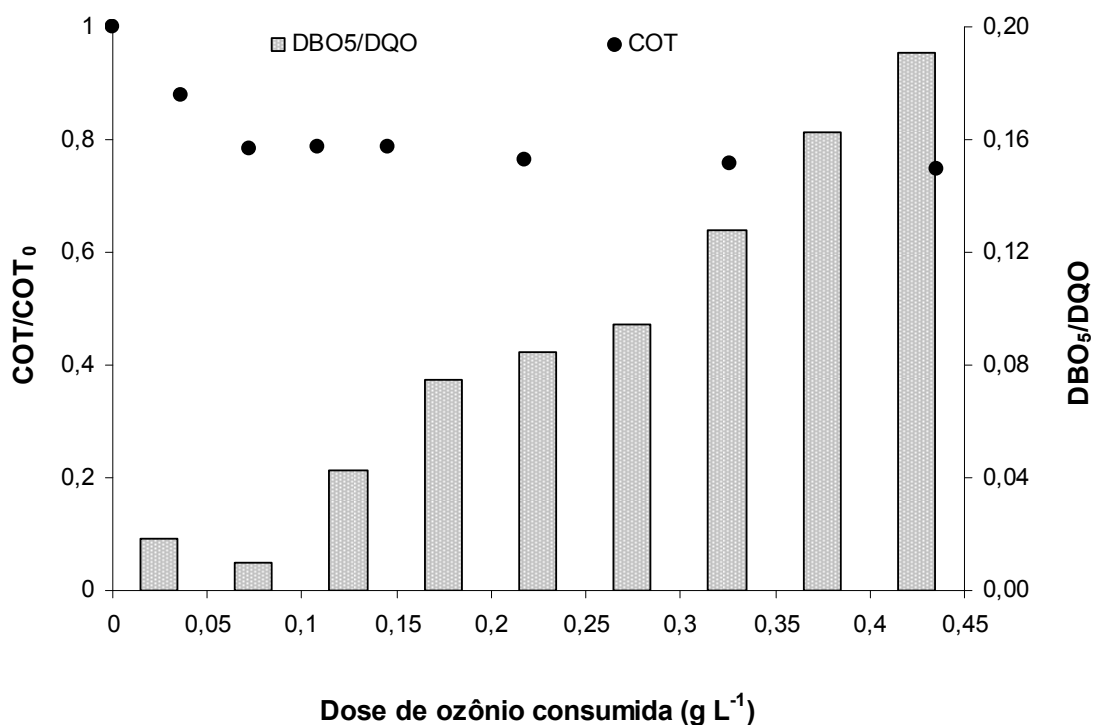


Figura 30: Monitoramento do grau de biodegradabilidade e da remoção do COT de uma solução de 200 mg L⁻¹ de DCF ozonizada durante 1 hora. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste do pH.

Observa-se ainda na Figura 310 que a remoção de COT permanece praticamente constante após os primeiros 15 minutos de ozonização (correspondente a 0,11 g L⁻¹), enquanto que a razão DBO₅/DQO aumenta ao longo do tratamento. Isso acontece porque o ozônio oxida a molécula de DCF formando estruturas mais biodegradáveis. Entretanto, esses intermediários formados não são completamente degradados a CO₂. Após 30 minutos de ozonização (dose de O₃ de 0,22 g L⁻¹) o DCF foi completamente removido e a biodegradabilidade segue aumentando. Isto significa que enquanto que a dose de ozônio consumida aumenta os produtos da ozonização se tornam mais oxidados, mas isso não induz a uma maior mineralização das substâncias presentes na amostra, no tempo de realização do teste.

Outro parâmetro importante é a razão DQO/COT porque fornece a informação de como as substâncias químicas presentes no meio se tornam mais oxidadas. Quanto

menor essa razão, mais oxidada se encontra a amostra. Marco *et al.* (1997) determinaram que para alcanos esse parâmetro está teoricamente em torno de 4 a 5,3 e para substâncias muito oxidáveis (ácido oxálico) atinge valores de 0,6. Deste modo, segundo a Figura 31, concluí-se que ao longo do processo de ozonização as substâncias químicas estão mais oxidadas, uma vez que a razão DQO/COT diminuiu 35 %.

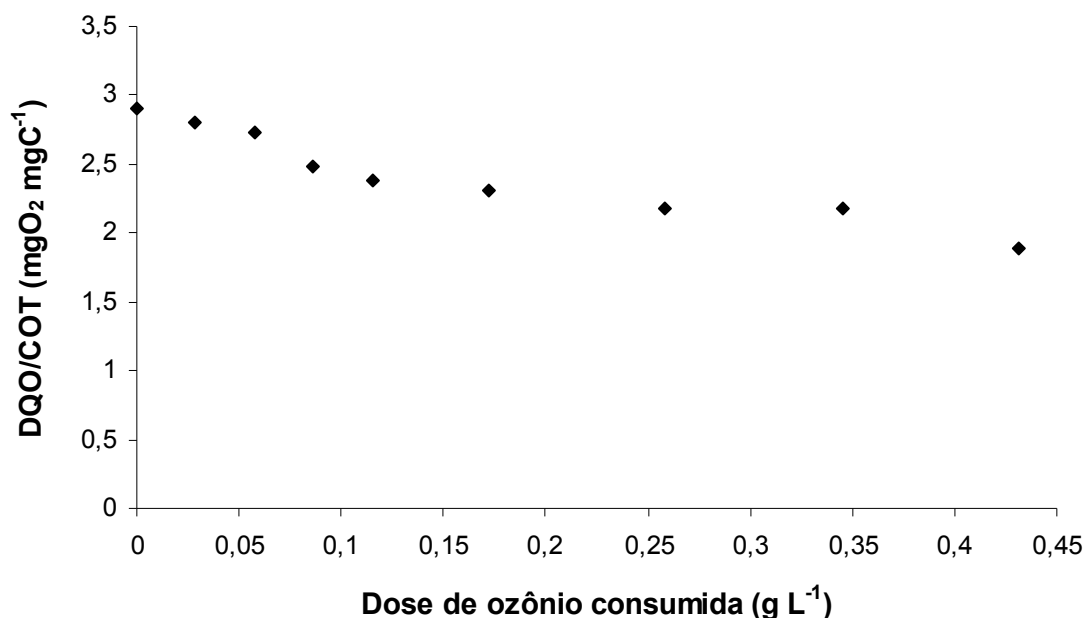


Figura 31: Monitoramento da evolução da razão DQO/COT durante a ozonização de 200 mg L⁻¹ de DCF. Sem ajuste de pH.

Outro parâmetro que fornece informações sobre o estado de oxidação dos intermediários formados durante a ozonização é o **Nível de Oxidação Médio (NOM)**, que pode ser calculado por meio da Equação 55 (Esplugas *et al.*, 1994; Al Momani *et al.*, 2004). Mudanças nos valores do NOM indicam como as substâncias químicas presente na amostra se tornam mais oxidadas: um valor de NOM de +4 é característico do CO₂, o estágio mais oxidado do C, e -4 para o CH₄, o estado mais reduzido do carbono. Valores de NOM para diferentes compostos orgânicos foram listados por Stumm & Morgan (1991).

$$EOM = \frac{4(COT - DQO)}{COT} \quad (55)$$

A evolução do **Nível de Oxidação Médio** durante a ozonização está apresentada na Figura 32. Observa-se que na ozonização do DCF estão presentes dois níveis de oxidação: o primeiro nível (valores menores que zero) é pequeno e se refere às menores doses de ozônio consumidas, indicando que a reação do DCF com o ozônio é rápida e pode estar formando compostos aromáticos hidroxilados e/ou ácidos carboxílicos insaturados; no segundo nível (valores menores que 2 e maiores que 0) os compostos carboxilados e insaturados são convertidos à ácidos carboxílicos de cadeia curta, como os ácidos fórmico, oxálico, maléico e propriônico. Esses dados são confirmados pela identificação dos ácidos orgânicos de cadeia curta no meio reacional apresentados na Tabela 18.

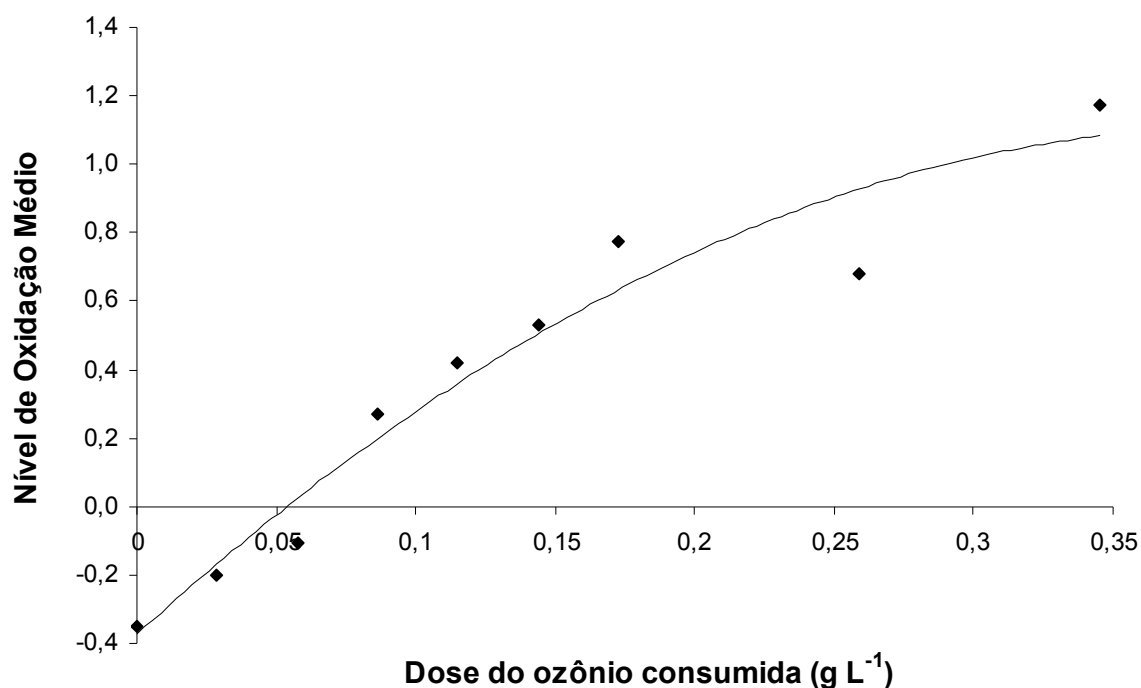


Figura 32: Monitoramento da evolução do nível de oxidação média (NOM) durante a ozonização de 200 mg L⁻¹ de DCF. Sem ajuste de pH.

Os dados fornecidos na Tabela 18 indicam que a baixa remoção do COT após 1 hora de ozonização se deve, em parte, à presença desses ácidos orgânicos que representam 24 % do valor final do COT, já que eles não são degradados pelo ozônio.

Tabela 18: Ácidos orgânicos de cadeia curta identificados no meio reacional de uma amostra de 200 mg L⁻¹ de DCF ozonizada durante 1 hora.

Ácido	Concentração (mg L ⁻¹)	% no COT final
Acético	2,4	1,23
Fórmico	2,9	7,4
Maléico	15,4	7,9
Propriônico	17,4	1,73
Oxálico	22,5	5,7

4.1.2.6.2. Teste de inibição da taxa de respiração

O teste de inibição da taxa de respiração utilizando lodo ativado fornece uma indicação dos efeitos dos produtos de oxidação sobre uma comunidade bacteriana não aclimatada (proveniente de uma planta de tratamento de esgoto). Nesse teste o consumo de oxigênio é avaliado por meio de um analisador de oxigênio dissolvido. Nesse teste, 4 soluções são avaliadas, sendo uma amostra sem contaminante que é utilizada para garantir que o lodo biológico está ativo e outras três soluções com diferentes concentrações do contaminante. Após três horas de aeração, a redução na concentração de oxigênio dissolvido é medida durante, em média, 5 minutos para cada amostra. Foram avaliadas amostras do início e do final do processo de ozonização. Avaliando os resultados foi possível concluir que as duas soluções estudadas (amostras de 200 mg L⁻¹ DCF ozonizadas e sem ozonizar) não interferiram na taxa de respiração das bactérias presentes no lodo ativado testado.

4.1.2.6.3. Reatores Zanh-Wellens

Os ensaios realizados em reatores “Zanh-Wellens” foram importantes no esclarecimento dos resultados encontrados para a biodegradabilidade pela razão DBO_5/DQO e pelo teste de inibição, já que os testes apresentam resultados contraditórios. A comunidade bacteriana usada nesse teste foi proveniente da mesma ETE do lodo biológico usado no teste de inibição da taxa de respiração. Foram avaliadas amostras de solução de 200 mg L^{-1} de DCF antes de ozonizar e após a ozonização e $0,435 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1}$ consumido), além de uma amostra contendo apenas glicose (para garantir que o lodo utilizado estava ativo). A avaliação dos resultados apresentados na Figura 33 revela que a remoção de COD em função do tempo do ensaio para as 3 amostras. Observa-se que o DCF foi muito pouco metabolizado pelos microrganismos (em termos de COD), atingindo valores de 1 % de remoção de COD e 15 % de remoção de DCF após 28 dias de tratamento, deve-se ainda considerar que a remoção do COD observada pode ser devida a adsorção do fármaco no lodo biológico. Por outro lado a amostra ozonizada atingiu uma remoção de COD de 42 %. Portanto, a amostra ozonizada pode ser considerada parcialmente biodegradável, confirmando assim o resultado de biodegradabilidade obtido pela razão DBO_5/DQO . Conclui-se que a ozonização pode ser uma opção adequada de pré-tratamento para o tratamento biológico convencional.

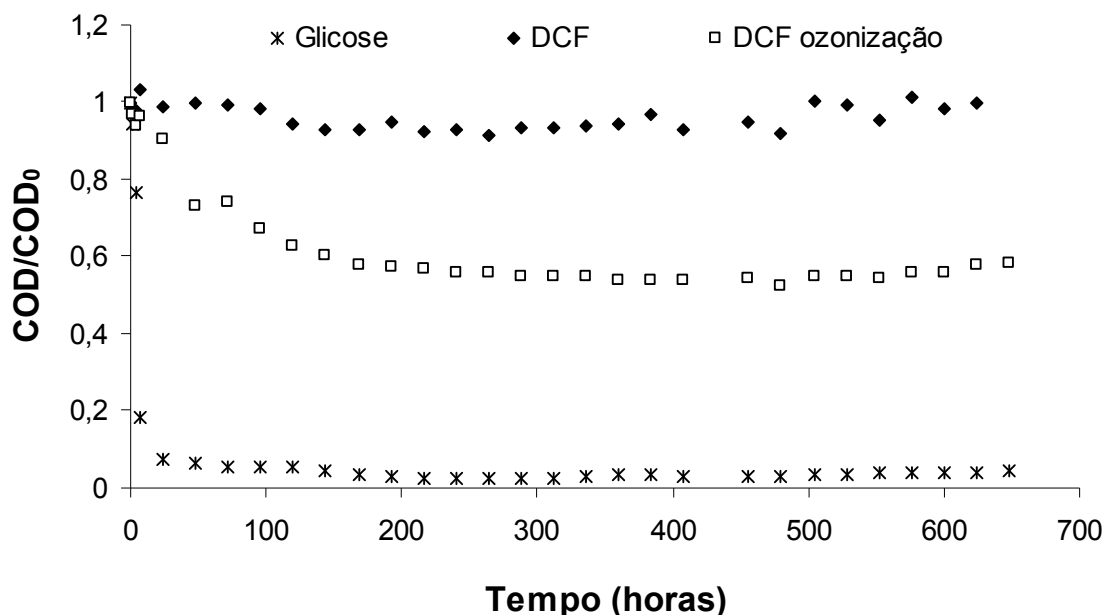


Figura 33: Monitoramento da biodegradabilidade por reatores Zanh-Wellens. Evolução do COD com o tempo para soluções de 200 mg L⁻¹ de DCF iniciais.

4.1.2.6.4. Avaliação da Toxicidade

A avaliação da toxicidade aguda na solução aquosa devido à presença dos produtos de oxidação do DCF por ozônio foi realizada pelo teste Microtox[®]. A linhagem bacteriana empregadas nesse teste é proveniente de ambiente salino e estocada a aproximadamente 4 °C. O teste fornece o valor de EC_{50,15min}, que é a porcentagem de uma amostra diluída (v/v) que provoca 50 % de redução na atividade de bioluminescência das bactérias em 15 minutos de contato. Na Figura 34 está apresentada a variação do valor de EC_{50,15min} e da biodegradabilidade ao longo da reação de ozonização do DCF. Quanto menor o valor de EC_{50,15min} maior a inibição da bioluminescência, conseqüentemente maior toxicidade da amostra. O aumento no valor de EC_{50,15min} ao longo da ozonização é muito sutil (6 a 12 %), assim, não é possível afirmar que houve uma redução da toxicidade aguda das amostras ozonizadas, ou seja, pode-se concluir que os intermediários formados da oxidação do DCF não contribuem para uma aumento da toxicidade inicial da amostra nesse teste. Se comparada com a evolução do valor da razão DBO₅/DQO (biodegradabilidade) observa-se que há uma tendência de acompanhamento

da redução da toxicidade com o aumento da biodegradabilidade das amostras ozonizadas.

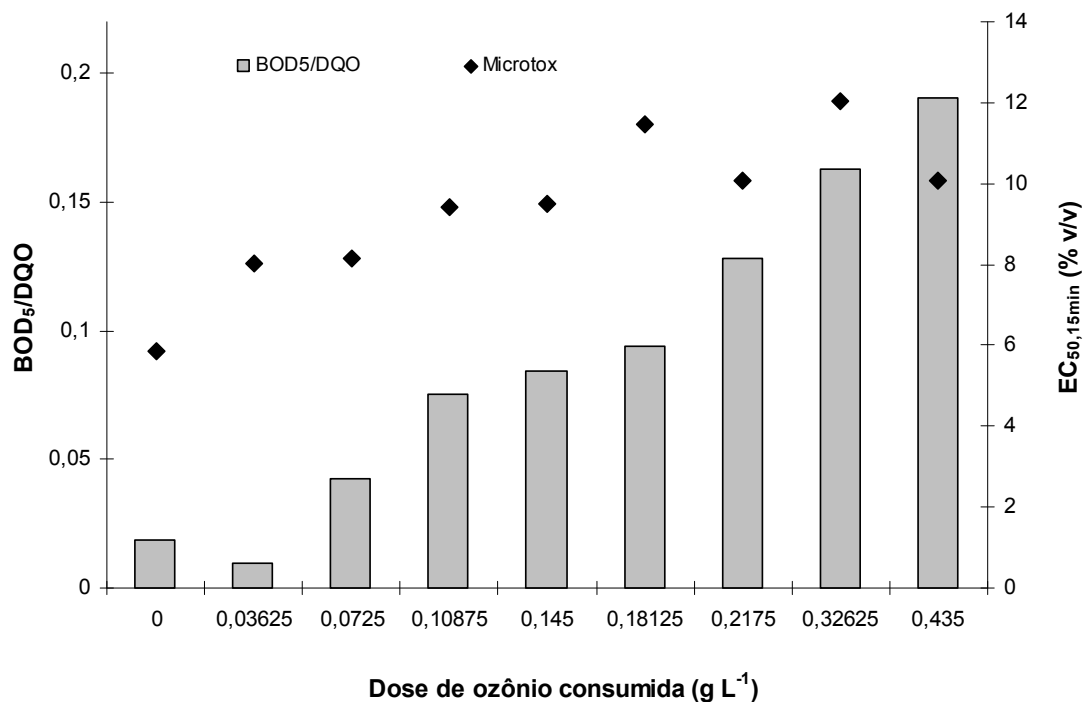


Figura 34: Toxicidade aguda e biodegradabilidade ao longo da ozonização de 200 mg L⁻¹ de DCF. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

4.1.2.7. Avaliação da combinação de O₃ com radiação UV-vis (O₃/UV-vis) na remoção de DCF

4.1.2.7.1. Fotólise

A contribuição da fotólise na degradação do DCF em uma solução contendo 200 mg L⁻¹ do fármaco foi avaliada, durante um período de 1 hora de irradiação (T_{amb} e sem ajuste de pH). Os experimentos de fotólise foram realizados em um reator (1,5 L) com agitação, de onde a solução era bombeada para o reator tubular (0,078 L) posicionado dentro de uma Solarbox. A irradiação das amostras foi feita utilizando-se uma lâmpada de Xe e alíquotas foram retiradas ao longo de 1 hora de experimento.

Pérez-Estrada *et al.* (2005) e Calza *et al.* (2006) observaram que a remoção de DCF por fotólise foi relativamente pequena e a mineralização foi praticamente nula quando irradiaram uma solução de DCF por 1 hora. Pérez-Estrada *et al.* (2005) observaram que a degradação do DCF foi maior quando luz solar foi a fonte de irradiação, isso porque o DCF absorve na faixa da luz visível.

Nos experimentos realizados com a lâmpada de Xe, a remoção máxima obtida de DCF foi de 30 % e a remoção máxima de COT foi de 13 %, após 1 hora de irradiação. A degradação do DCF pela fotólise pode ser explicada quando se observa o espectro de absorção desse fármaco. Na Figura 7 observa-se que o seu pico de absorção máxima está próximo a 290 nm, mas apresenta um uma cauda que vai até 330 nm. Sendo assim, os espectros de absorção do DCF e de emissão da lâmpada de Xe se sobrepõem entre 300 e 330 nm. Portanto, a absorção dos fótons pelo DCF leva a fotodegradação do mesmo. Observou-se também que a solução ao longo do experimento foi se tornando marrom claro, como apresentado na Figura 35. Esse mesmo efeito foi observado por Pérez-Estrada *et al.* (2005) e Méndez-Arriaga *et al.* (2008), que indicam que esse fenômeno caracteriza a formação da estrutura química de carbazol, devido a perda dos cloretos pela molécula do DCF.

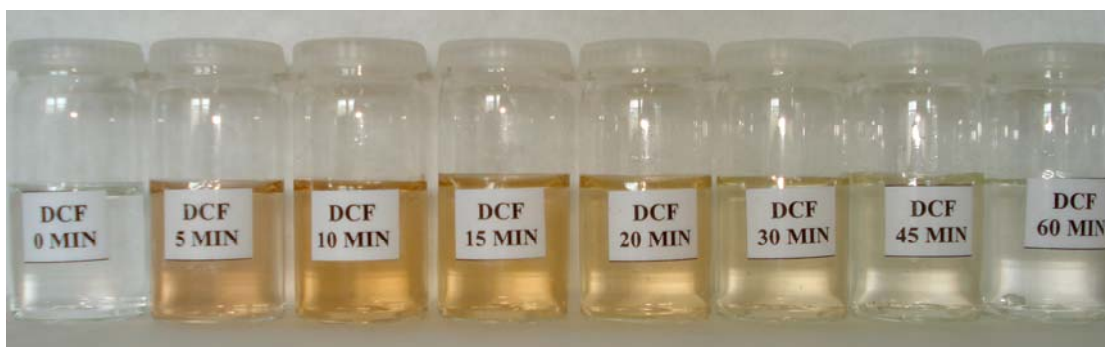


Figura 35: Mudança da cor da solução de 200 mg L⁻¹ de DCF irradiada por 1 hora. Sem ajuste de pH.

4.1.2.7.2. Avaliação do sistema O₃/UV-vis na remoção do DCF

A ação da radiação UV-vis sobre a molécula de O₃ favorece a formação dos radicais OH, segundo as Equações 32, 35 e 36. Os resultados apresentados na Figura 36 e na Figura 37 mostram que a radiação UV-vis contribui consideravelmente na remoção do DCF, acelerando o processo de degradação. No que diz respeito à mineralização não foi observado aumento significativo.

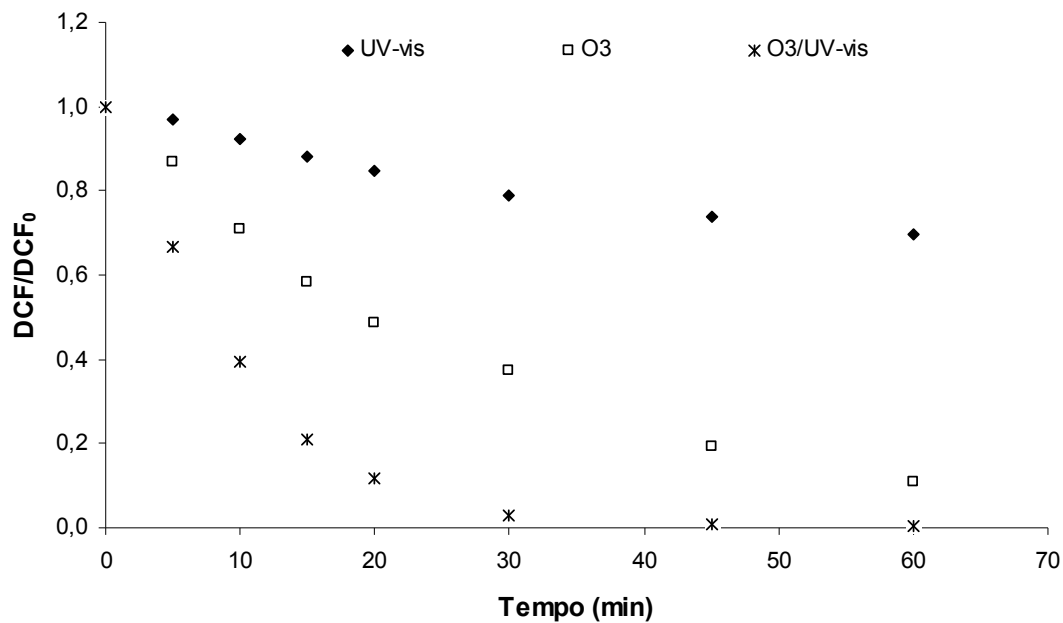


Figura 36: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função do tempo para processos de ozonização, radiação UV, O₃/UV. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

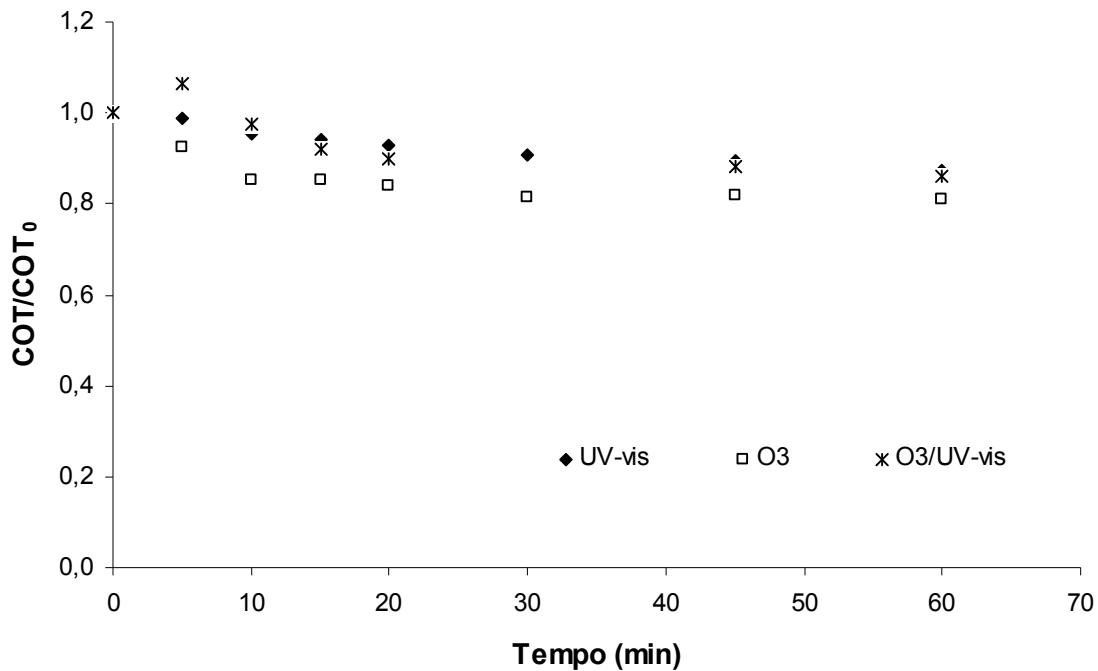


Figura 37: Remoção do COT em função do tempo para os processos de ozonização, radiação UV e O₃/UV de 200 mg L⁻¹ de DCF. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

O O₃ residual foi monitorado durante os experimentos. Na avaliação dos resultados, apresentados na Figura 38, é possível concluir que nos minutos iniciais houve um maior consumo de ozônio nos experimentos irradiados, comprovando que a radiação UV-vis contribui para a degradação da molécula de ozônio em radicais OH, enquanto que no final da reação essa diferença já não é observada. Isso ocorre porque o ozônio está sendo consumido em menor quantidade, uma vez que todo o DCF foi degradado e os resultados (Figura 37) para a remoção de COT indicam que os intermediários são difíceis de oxidar, de forma que o ozônio está sendo consumido apenas na formação de radicais OH pela ação da radiação UV-vis.

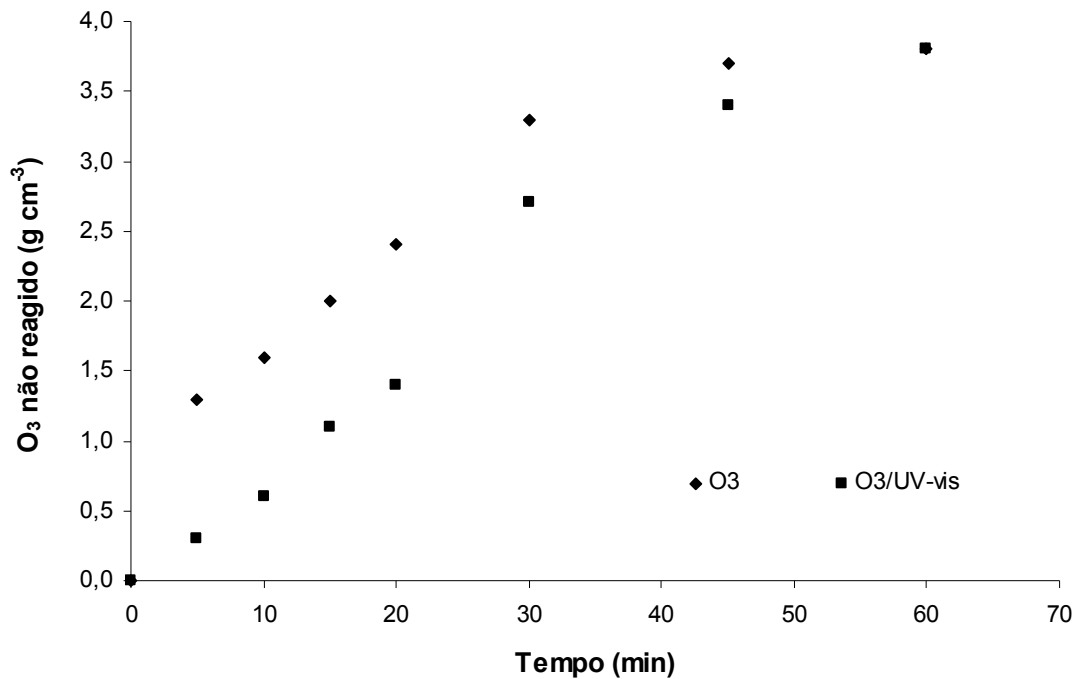


Figura 38: Efeito da adição da radiação UV-vis sobre a concentração de O₃ residual. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

A DBO₅ foi determinada para as soluções de DCF tratadas por 1 hora pelos processos de ozonização, radiação UV e O₃/UV. Os resultados apresentados na Figura 39 mostram que apesar da radiação UV-vis ter aumentado a taxa de remoção do DCF no processo O₃/UV, não promoveu aumento da DBO₅ da solução após 1 hora de tratamento quando comparada a ozonização sem irradiação. Esses resultados são muito interessantes, pois se pode concluir que os intermediários formados na oxidação pelos radicais OH são mais tóxicos ou de igual toxicidade que aqueles formados pela ação do ozônio molecular.

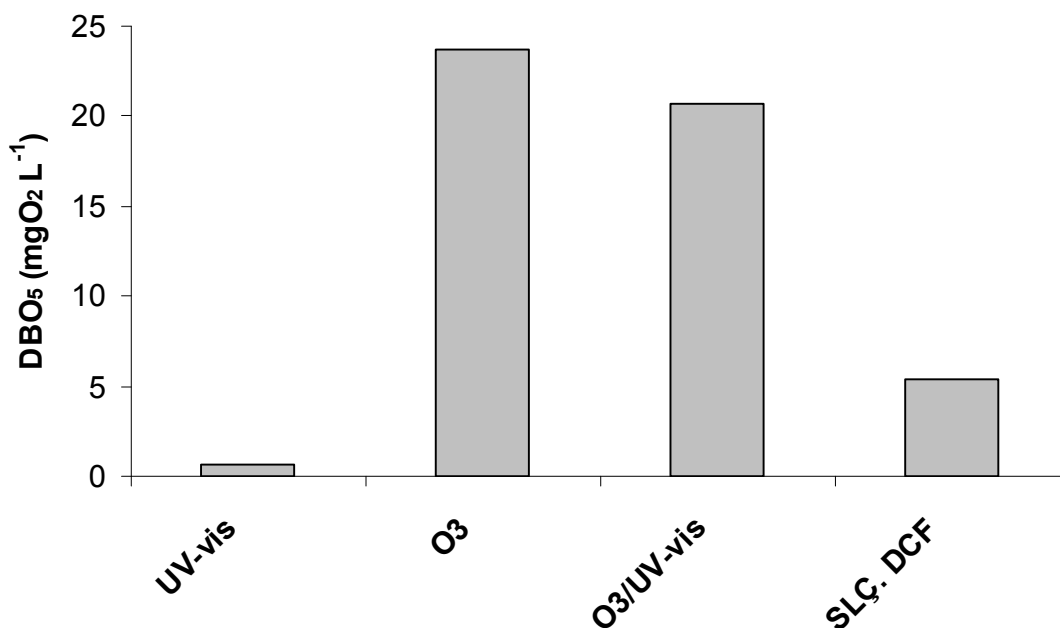


Figura 39: DBO₅ das soluções de 200 mg L⁻¹ de DCF tratadas por 1 hora pelos processos de ozonização, radiação UV e O₃/UV. Volume do reator = 1,5 L, utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

4.1.2.8. Ozonização combinada com H₂O₂ (O₃/H₂O₂)

A adição de peróxido de hidrogênio à ozonização aumenta a produção de radicais OH. Sendo assim, é de grande interesse a sua avaliação na degradação do DCF.

Primeiramente foi realizado um experimento para avaliar o efeito do H₂O₂ na degradação do DCF utilizando a razão molar O₃:H₂O₂ de 2:1. A remoção máxima de DCF atingida, após 1 hora de reação, foi de 25 %. Foram avaliadas três relações molares diferentes, duas relacionadas à concentração de DCF (H₂O₂:DCF de 0,269:1 e 0,1:1) e uma em relação ao O₃ (O₃:H₂O₂ de 1:2). Nas Figura 40 e Figura 41 são apresentados os valores de remoção de DCF e COT. Observa-se que a adição do H₂O₂ ao meio reacional teve pouco efeito sobre a degradação do DCF. Vale apenas comentar que em todos os casos estudados observou-se a presença de H₂O₂ no final da reação, mostrando que tal composto estava em excesso.

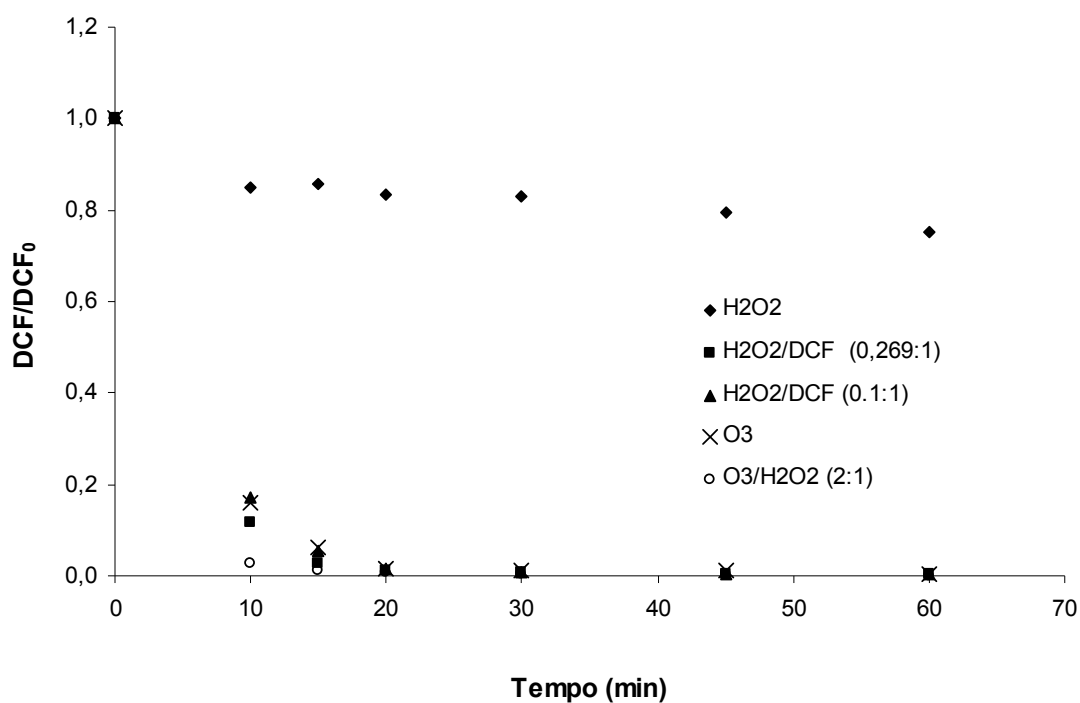


Figura 40: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função do tempo para os processos de ozonização, H₂O₂ e O₃/H₂O₂. Utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

A adição do H₂O₂ aumentou a taxa de mineralização do DCF. Isso significa que mesmo sem afetar a taxa de remoção de DCF, a adição do H₂O₂ melhorou a degradação dos intermediários formados.

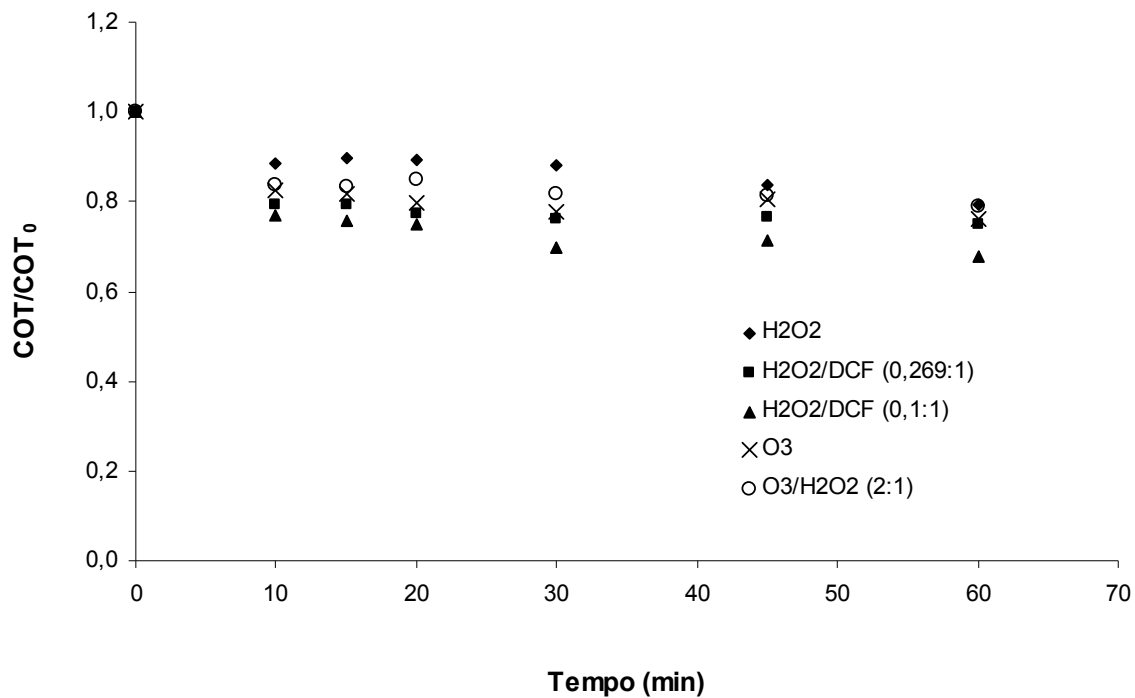


Figura 41: Remoção de COT de soluções contendo 200 mg L^{-1} de DCF em função do tempo para os processos de ozonização, H_2O_2 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Utilizando de $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 , sem ajuste de pH.

Não foi possível avaliar a biodegradabilidade por meio dos ensaios de DBO_5 e de DQO, devido à presença de H_2O_2 residual em todas as amostras.

4.1.2.9. Ozonização combinada com UV-vis e H_2O_2 ($\text{O}_3/\text{UV-vis}/\text{H}_2\text{O}_2$)

A adição do H_2O_2 ao processo $\text{O}_3/\text{UV-vis}$ acelera a decomposição do ozônio formando radicais OH, segundo Equação 34. Resultante da junção de dois processos binários $\text{O}_3/\text{UV-vis}$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, além do $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o processo $\text{O}_3/\text{UV-vis}/\text{H}_2\text{O}_2$ pode apresentar bons resultados na degradação do DCF levando a sua mineralização.

Para avaliação do processo $\text{O}_3/\text{UV-vis}/\text{H}_2\text{O}_2$ foram utilizados 1,5 L de uma solução de 200 mg L^{-1} de DCF. No caso da concentração de H_2O_2 foi utilizada a que forneceu a maior degradação e mineralização do DCF, nesse caso a razão molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DCF}$ de 0,1:1.

A adição do H_2O_2 foi realizada no mesmo instante em que a lâmpada de Xe e o gerador de ozônio foram ligados. A temperatura foi mantida constante a 25°C . Os resultados (não mostrados) indicam que a junção dos processos favoreceu a degradação do DCF se comparados aos resultados obtidos pela ozonização e pelos outros dois processos em separado. Atingiu-se 99 % de remoção em 30 minutos de reação e 30 % de mineralização.

4.1.2.10. Ozonização combinada com Fe(III) ($\text{O}_3/\text{Fe(III)}/\text{UV-vis}$)

A adição de íons de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) ao processo combinado de $\text{O}_3/\text{UV-vis}$, segundo a literatura, acelera o processo de degradação de muitos poluentes (Abe & Kanata, 1997, 1998). Sendo assim, os efeitos da adição de sais de Fe(III) e da radiação UV-vis à ozonização, na degradação do DCF foram estudados. Os experimentos foram realizados na presença de Fe(III) e UV-vis em reatores de 1,5 L. Testes preliminares, utilizando Fe(III) e O_2 foram realizados para avaliar a contribuição do O_2 combinado com o Fe(III) na remoção do DCF. Os resultados, apresentados na Figura 42 mostram que o sistema $\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ removeu 27 % do DCF e a introdução da radiação UV-vis aumentou essa contribuição em mais de 50 %. A remoção máxima atingida (98 %) foi para o sistema $\text{O}_3/\text{Fe(III)}/\text{UV-vis}$. Esses dados também se confirmam quando se avalia o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para o DCF nos três casos, Tabela 19. Abe & Tanaka (1998) sugerem que o efeito do Fe(III) na remoção de compostos ácidos pelo sistema $\text{O}_3/\text{UV-vis}$ está relacionado com a fotodegradação dos complexos de Fe(III) formados durante a reação.

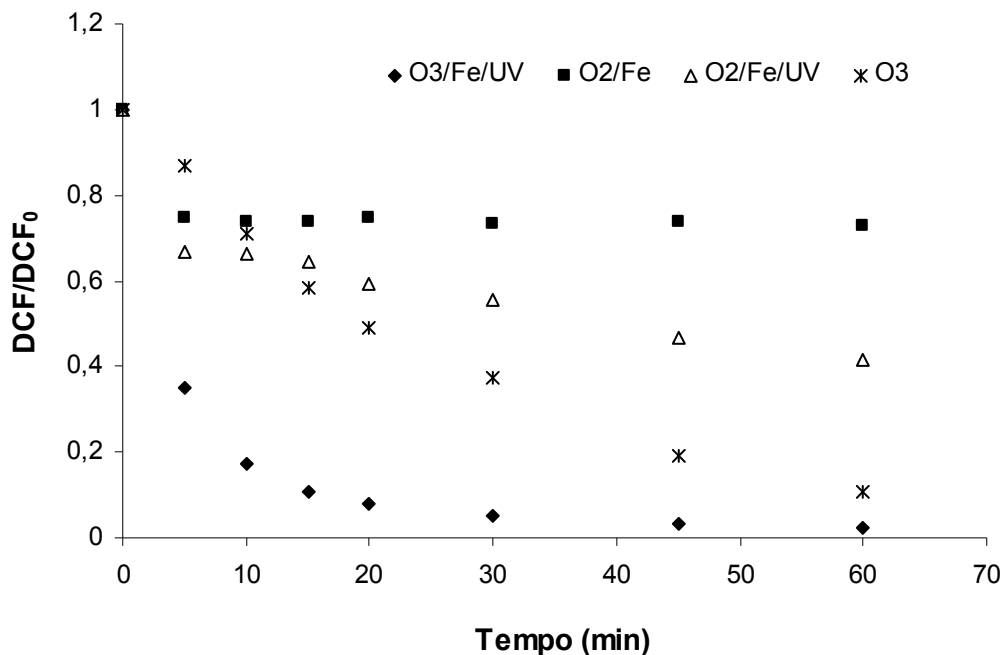


Figura 42: Remoção de 200 mg L⁻¹ de DCF em função do tempo nos processos de ozonização, O₂/Fe, O₂/Fe/UV e O₃/Fe/UV. Utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH (6,5 – 7,0).

Tabela 19: Estudo do tempo de meia-vida na avaliação da contribuição do Fe(III) e da radiação UV-vis na ozonização.

Sistema	t _{1/2} (min)
Fe(III)/O ₂	12,0
Fe(III)/O ₂ /UV-vis	8,60
Fe(III)/O ₃ /UV-vis	3,80

No que diz respeito à mineralização do DCF, os resultados apresentados na Figura 43 mostram que a adição do íon Fe(III) e da radiação UV-vis não contribuíram para uma maior remoção de COD, não ultrapassando 25 %.

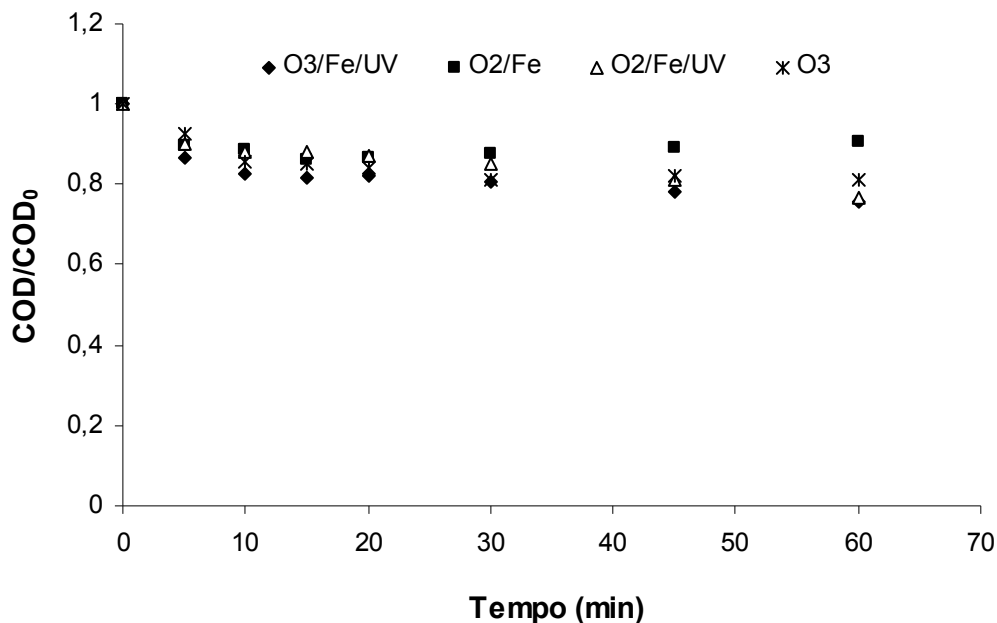


Figura 43: Remoção de COD de soluções contendo 200 mg L^{-1} de DCF em função do tempo nos processos de ozonização, O_2/Fe , $\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ e $\text{O}_3/\text{Fe}/\text{UV}$. Utilizando de $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 , volume do reator = $1,5 \text{ L}$, sem ajuste de pH.

4.1.3. Comparação dos Diferentes Processos na Degradação e Mineralização do DCF

Nesse item são comparados os resultados obtidos para cada tratamento utilizado na degradação do DCF: ozonização, $\text{O}_3/\text{UV-vis}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV-vis}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV-vis}/\text{Fe(III)}$. Observando os resultados, apresentados na Figura 44, conclui-se que a combinação da ozonização com outros oxidantes (radiação UV-vis, H_2O_2 , Fe(III)) favoreceu a remoção do DCF. Sendo assim, pode-se atribuir esse aumento da eficiência na remoção do DCF aos radicais OH gerados durante os tratamentos. A maior remoção observada foi no tratamento com $\text{O}_3/\text{UV-vis}/\text{H}_2\text{O}_2$.

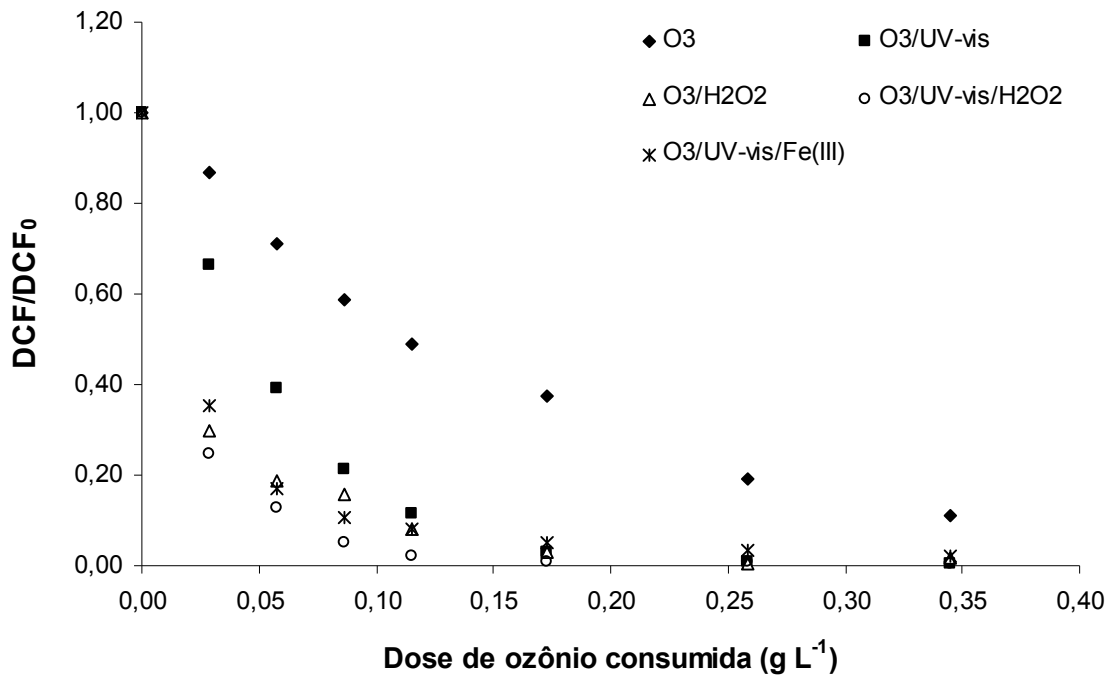


Figura 44: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L⁻¹ de DCF. Utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.

Em relação à mineralização do DCF, avaliando-se os resultados apresentados na Figura 45 é possível concluir que as maiores remoções foram obtidas nos sistemas onde está presente o H₂O₂. No entanto, nesses processos o custo do peróxido deve ser considerado, outro empecilho está no fato de que a presença de H₂O₂ residual pode ser nociva a comunidade bacteriana presente no sistema de tratamento biológico. Avaliações teriam que ser feitas de forma a se considerar o custo final de cada tratamento, levando-se em consideração a necessidade de qualquer tipo de tratamento posterior para se adequar a amostra ao tratamento biológico.

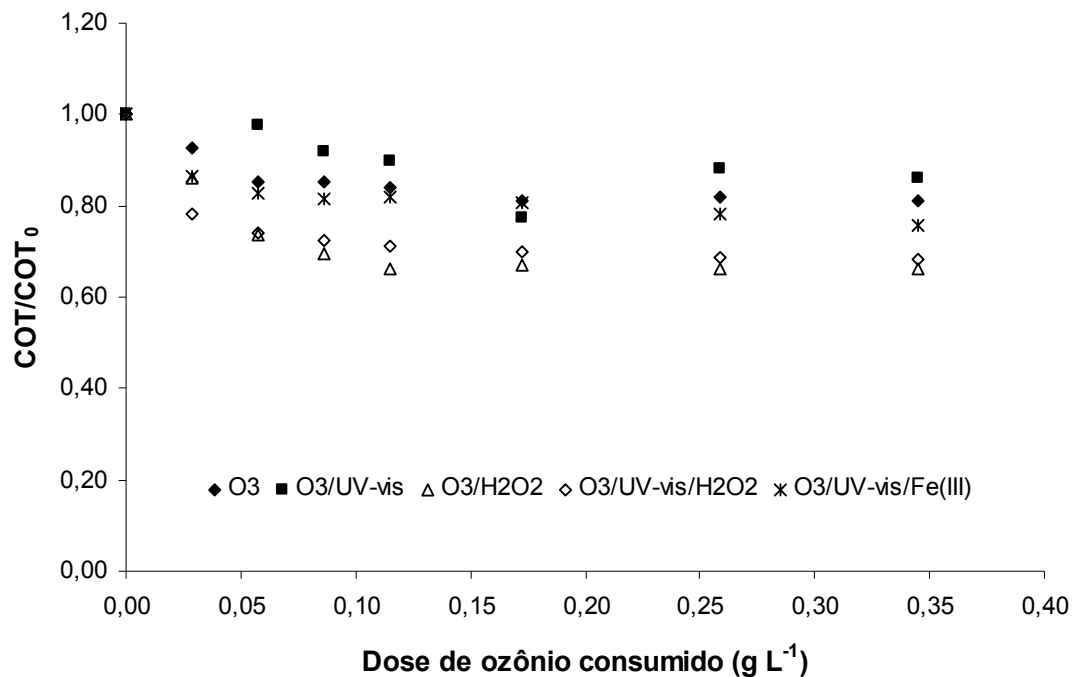


Figura 45: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L⁻¹ de DCF. Avaliação da remoção de COT em função da dose de ozônio consumida.

Utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH e temperatura constante a 25°C.

Para a avaliação da biodegradabilidade se utilizou o parâmetro DBO₅/COT, já que a presença de H₂O₂ residual leva a um falso valor de DQO. Avaliando os resultados apresentados na Figura 46 é possível observar que o processo, no qual foi empregada a radiação UV-vis, apresentou um melhor valor na razão DBO₅/COT. Confirmando assim os resultados anteriormente relatados, de que o emprego da radiação UV-vis aumenta a degradação dos compostos intermediários formados durante o tratamento. É possível observar também que os tratamentos combinados O₃/UV-vis/H₂O₂ e O₃/H₂O₂ apresentaram valores de DBO₅/COT baixíssimos, uma das possíveis justificativas para tal fato ocorrer pode está nas características dos intermediários formados quando um dos oxidantes utilizados é o H₂O₂.

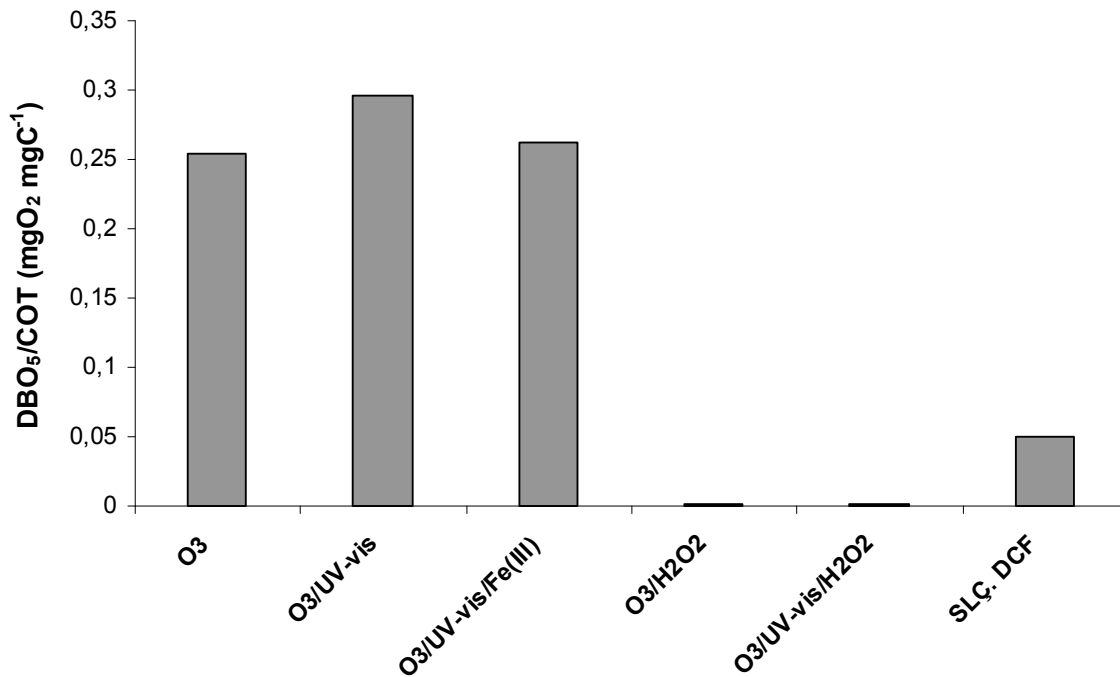


Figura 46: Avaliação da biodegradabilidade das soluções finais dos diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L⁻¹ de DCF. Utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.

4.1.4. Identificação dos intermediários e mecanismos de degradação

Para a identificação dos intermediários formados ao longo do processo de ozonização foram utilizadas as concentrações de O₃ e DCF de 8,7 g m⁻³ e 200 mg L⁻¹, respectivamente. O diclofenaco apresentou uma alta reatividade com o ozônio, como ficou evidente pela sua rápida remoção do meio e pelo grande número de produtos da degradação (PD) gerados ao longo do processo, como mostra a Tabela 20. A identificação foi realizada com o objetivo de se caracterizar os principais intermediários formados e propor um mecanismo de degradação, assim como, avaliar seus possíveis efeitos na biodegradabilidade e na toxicidade.

Tabela 20: Medidas exatas de massa obtidas através dos espectros HPLC/TOF-MS dos produtos protonados do diclofenaco identificados. Utilizando de 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃ e 200 mg L⁻¹ de DCF, sem ajuste de pH.

Compostos	Tempo de Retenção (min)	Fórmula	Massa Calculada (m/z)	Massa Esperada (m/z)	Erro (mg/L)	EDBE
DCF	24,41	C ₁₄ H ₁₂ NO ₂ Cl ₂	296,0239	296,0238	-0,54	8,5
D1	19,27	C ₁₄ H ₁₂ NO ₃ Cl ₂	312,0189	312,0189	0,07	8,5
D2	18,97	C ₁₄ H ₁₀ NO ₃ Cl ₂	310,0032	310,0025	-2,33	9,5
D3	16,3	C ₁₄ H ₁₀ NO ₂ Cl ₂	294,0083	294,0085	0,64	9,5
D4	10,49	C ₁₄ H ₁₂ NO ₄ Cl ₂	328,0137	328,0133	-1,49	8,5
	14,52	C ₁₄ H ₁₂ NO ₄ Cl ₂	328,0137	328,0142	1,25	8,5
D5	10,29	C ₁₂ H ₁₀ NO ₃ Cl ₂	286,0032	286,0036	1,31	7,5
D6	11,61	C ₁₃ H ₁₀ NO ₂ Cl ₂	282,0083	282,008	-1,1	8,5
D7	11,74	C ₇ H ₆ NOCl ₂	189,982	189,9824	1,6	4,5
D8	14,12	C ₆ H ₆ NOCl ₂	177,982	177,9821	0,02	3,5
D9	13,08	C ₆ H ₆ NCl ₂	161,9872	161,9873	0,35	3,5
D10	12,22	C ₆ H ₇ NOCl	144,021	144,0214	2,3	3,5
D11	3,83	C ₇ H ₇ O ₂	123,044	123,0443	1,17	4,5
D12	3,57	C ₇ H ₈ NO	122,06	122,0604	2,94	4,5
D13	3,96	C ₇ H ₈ N	106,0651	106,0654	2,58	4,5
D14	24,06	C ₁₄ H ₁₀ NOCl ₂	278,0133	278,0135	0,37	9,5
D15	9,98	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ Cl ₂	298,0032	298,0034	0,58	8,5
D16	5,14	C ₁₃ H ₁₁ NO ₄ Cl	280,376	280,373	-1,28	8,5
D17	9,72	C ₁₂ H ₁₀ NO ₄ Cl ₂	301,9986	301,9982	-1,6	7,5
U1	12,48	C ₁₀ H ₈ NO ₃ Cl ₂	259,9876	259,9875	0,09	6,5
U2	13,07	C ₁₀ H ₆ NO ₂ Cl ₂	241,9775	241,9778	0,99	7,5
U3	9,31	C ₈ H ₈ NO	134,0605	134,0605	-0,66	5,5

A detecção e a completa identificação dos intermediários foram realizadas por meio de análises de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um espectrômetro de massa por uma interfase (HPLC-TOF-SM). Essa técnica analítica é frequentemente aplicada na identificação de compostos desconhecidos (Pérez Estrada *et al.*, 2005c; Pérez-Estrada *et al.*, 2007; Pérez-Estrada *et al.*, in press) devido a habilidade de fornecer valores de massa com alta precisão, tanto para o composto principal quanto para os seus fragmentos iônicos no espectro de massa. Baseado nessa informação, uma lista reduzida das possíveis fórmulas empíricas das moléculas protonadas, ordenadas pelo erro associado, é proposta para os compostos de interesse. A correta composição elementar é determinada principalmente pelo conhecimento da molécula original estudada e pelo mecanismo de oxidação empregado.

Por meio desse procedimento, 18 principais intermediários, isto é, presentes em apreciável abundância nos cromatogramas, puderam ser identificados, Tabela 21, e suas estruturas químicas propostas são apresentadas na Figura 47. Alguns desses intermediários já foram identificados por outros autores nos processos de ozonização, foto-Feton, fotocatalise, fotólise e degradação solar e são mostrados na Tabela 21.

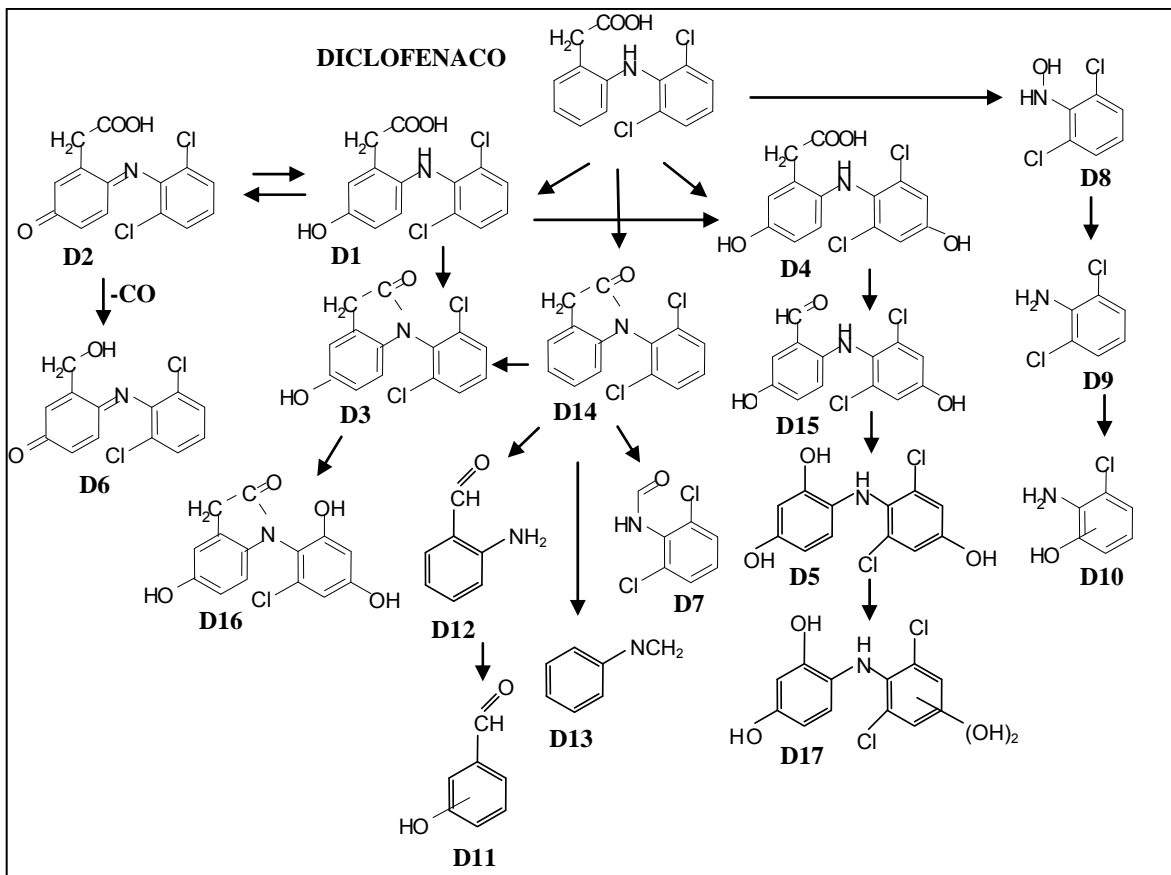
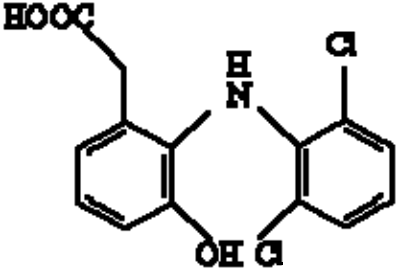
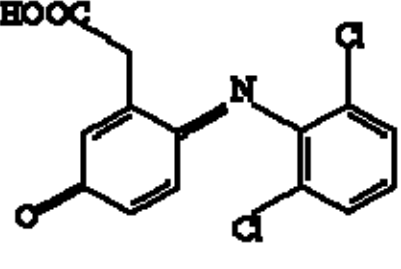
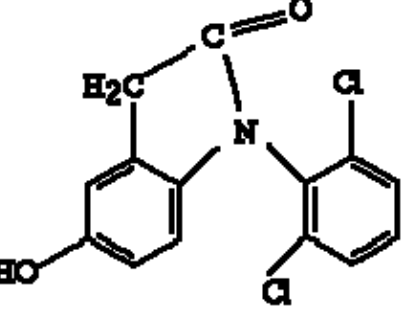
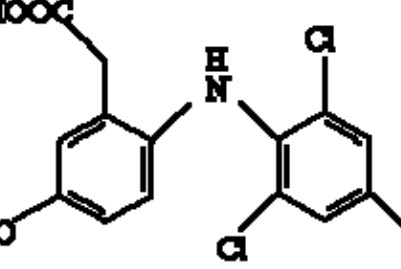
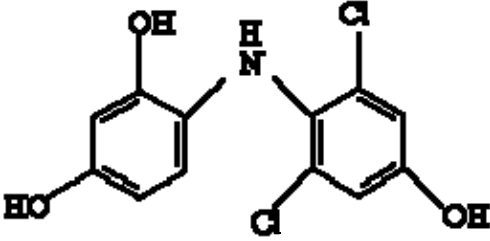
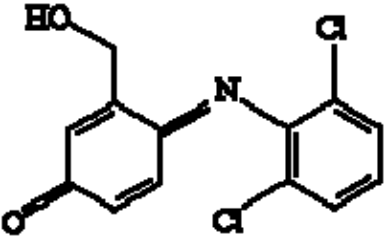
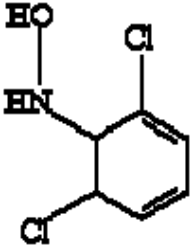
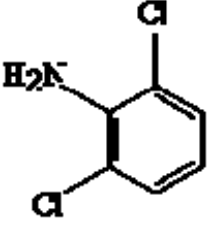


Figura 47: Mecanismo proposto para a transformação química do diclofenaco via ozonização.

Tabela 21: Intermediários formados na degradação de DCF previamente identificados por outros autores.

Composto	Estrutura Química	Identificação Prévia
D1		<p>Vogna <i>et al.</i>, 2005. Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005c. Calza <i>et al.</i>, 2006. Hofmann <i>et al.</i>, 2007.</p>
D2		<p>Calza <i>et al.</i>, 2006.</p>
D3		<p>Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005c. Calza <i>et al.</i>, 2006.</p>
D4		<p>Calza <i>et al.</i>, 2006.</p>

D5		<p>Vogna <i>et al.</i>, 2005. Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005c. Calza <i>et al.</i>, 2006. Hofmann <i>et al.</i>, 2007.</p>
D6		<p>Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005c.</p>
D8		<p>Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005c.</p>
D9		<p>Vogna <i>et al.</i>, 2005. Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2005c. Bartels <i>et al.</i>, 2007. Hofmann <i>et al.</i>, 2007.</p>

A maioria dos intermediários identificados é facilmente reconhecida pela presença no espectro de características típicas dos isótopos de cloro. Generalizando, presença de heteroátomos (Cl, Br e S) na molécula original representa uma informação interessante que pode ajudar no reconhecimento de espécies suspeitas que ainda conservam o grupo de isótopos característico.

Derivados hidroxilados foram identificados pelo aumento de um ou mais átomos de oxigênio na fórmula do DCF ou dos seus intermediários, sem alterações na BDE

(equivalência de ligação dupla e anéis). Este é o caso do D1 ($C_{14}H_{12}NO_3Cl_2$) ou do D4 ($C_{14}H_{12}NO_4Cl_2$) em relação ao DCF ($C_{14}H_{12}NO_2Cl_2$), ou entre D5 ($C_{12}H_{10}NO_3Cl_2$) e D17 ($C_{12}H_{10}NO_4Cl_2$) (ver Tabela 20). Mesmo que as informações fornecidas pelo sistema TOF-MS não sejam suficientes para estabelecer a posição exata do grupo OH na molécula, o conhecimento da reatividade de diferentes espécies e de informações da literatura possibilita propor qual é a opção mais provável, como no caso de D1. Em outros casos, a presença de vários isômeros foi observada, como ocorre com o D4, para o qual dois picos com diferentes tempos de retenção, mas com a mesma fórmula, são detectados.

Muitos outros intermediários que apresentavam uma resposta menor, provavelmente como consequência da cinética rápida, estavam presentes nas amostras. Eles não estavam facilmente visíveis no cromatograma de íon total (CIT), tornando assim difícil sua identificação, mas um estudo detalhado da flutuação da linha de base e/ou dos cromatogramas de íon seletivo (CIS) obtidos evidenciou suas presenças. Esses compostos correspondem aos passos intermediários no mecanismo de degradação, mas sua rápida cinética faz com que sua contribuição ao processo seja irrelevante. Na Tabela 20 está apresentada a fórmula empírica de três desses compostos minoritários (U1-U3). Embora suas estruturas não tenham sido propostas, a ocorrência em U1 e U2, de 2 átomos de cloro e menos de 12 átomos de carbono em suas fórmulas indica que eles são originários da abertura do anel aromático não clorado, confirmando assim a rota de degradação. Como é possível observar na Tabela 20, a maioria dos intermediários identificados seguem conservando os átomos de N e de Cl em suas fórmulas, confirmando assim, a alta estabilidade do grupo 2,6-dicloroanilina.

A identificação e a quantificação dos ácidos orgânicos de cadeias curtas, considerados como o último estágio no mecanismo de degradação, foram feitas por análises cromatográficas das amostras finais (depois de 1 hora de ozonização), de forma a avaliar sua contribuição no COT final e na biodegradabilidade, conforme apresentado na Tabela 22. Os ácidos acético, propiônico, maléico, oxálico e fórmico estavam presentes nas concentrações 2,4; 2,9; 15,4; 17,4 e 22,5 mg L⁻¹, respectivamente, que representa 24 % do COT final. A formação dessa quantidade de ácidos orgânicos poderia explicar o aumento na biodegradabilidade (Ballesteros Martín *et al.*, 2007). A outra parte do COT final corresponde aos intermediários de maior massa molar.

Tabela 22: Contribuição dos ácidos orgânicos no COT e na DBO₅ finais.

	Acético	Propiônico	Maléico	Oxálico	Fórmico
% final DBO	7	11	28	8	48
% final COT	1	2	8	6	7.5

4.1.4.1. Mecanismo de degradação e a evolução dos intermediários

A evolução dos principais intermediários identificados, durante 1 hora de ozonização, está representada na Figura 48. Observa-se que os principais intermediários formados durante a ozonização são o ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]-5-hidroxifenilacético (D1) e a 2,6-dicloro-N-hidroxibenzenamina (D8). O intermediário D1 foi detectado em maior abundância nos primeiros estágios do processo, indicando assim que a degradação do DCF é preferencialmente iniciada pela hidroxilação do anel fenilacético, produzindo um derivado monohidroxilado. Posterior oxidação do D1 em seu intermediário, a imina-quinona (D2), previamente descrita para a degradação do DCF por foto-Fenton (Pérez-Estrada *et al.*, 2005a), foi também observada, mas em baixa extensão. Isso pode ser explicado considerando que no processo foto-Fenton, a formação de D2 é favorecida já que ela proporciona uma alternativa no mecanismo rápido para a regeneração do íon ferroso (Chen & Pignatello, 1997).

A formação rápida e abundante do D8 também indica que a quebra da ligação C-N da molécula do DCF é a rota preferencial, originando uma série de produtos resultante do rompimento da ligação C-N (compostos D7 a D13).

A maioria dos intermediários detectados apresentam uma abundância máxima a baixas doses de ozônio consumidas, entre 0,025 e 0,1 mg L⁻¹. Entretanto, concentrações apreciáveis de alguns deles estão presentes para altas doses de ozônio consumidas (D1, D8, D3, D9), quando já não se detecta DCF. Esses resultados estão em concordância com a liberação parcial dos átomos de cloro e nitrogênio observado durante o tratamento.

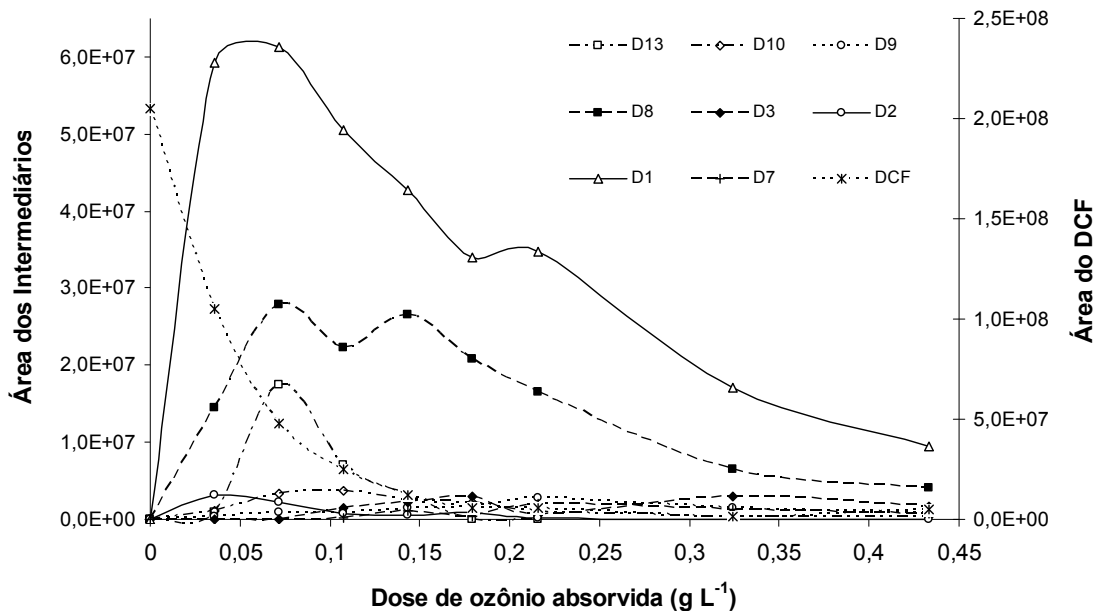


Figura 48: Evolução dos principais intermediários gerados através da degradação de 200 mg L⁻¹ de DCF por ozonização. Utilizando 8,7 g cm⁻³ de O₃ e Q_{O₃} = 50 L h⁻¹, sem ajuste de pH.

Baseado nesses resultados, um resumo do mecanismo de oxidação do DCF é descrito na Figura 47. A análise dos produtos sugere que a oxidação do DCF por ozônio é resultante principalmente das reações de hidroxilação e do rompimento da ligação C-N. Descarboxilação, reações de abertura do anel aromático no ácido fenilacético também aparecem como últimos passos do processo de degradação.

4.1.5. Determinação da Constante Cinética pelo Método de Cinética de Competição

Nesse método a solução aquosa inicialmente contém o composto alvo, o diclofenaco, e outro composto chamado composto referência, nesse caso o fenol, que possui a constante cinética de reação com ozônio conhecida (Beltrán F. J., 2004). O fenol foi selecionado devido ao fato de se esperar um mecanismo de reação similar (Huber *et al.*, 2005) e uma constante de velocidade de reação similar a do diclofenaco. Os

experimentos foram realizados em reator de 1 L, em 3 pH diferentes, contendo um razão molar DCF:Fenol de 1:1. As amostras foram retiradas a cada 20 segundos e o tempo de cada experimento foi de 5 minutos. O ozônio residual das amostras foi eliminado borbulhando-se ar em cada amostra durante 2 minutos. O DCF e o fenol foram analisados por HPLC. Os dados foram avaliados baseado na Equação 56, sendo que $k_{O_3}(R)$ e $k_{O_3}(M)$ são as constantes de velocidade de reação para o composto referência (R) e para o composto alvo (M), respectivamente. Diferentes doses de ozônio são representadas por n. A constante de taxa aparente $k_{O_3}(M)$ pode ser determinada por meio do gráfico $\ln([M(n)]/[M(0)])$ versus $\ln([R(n)]/[R(0)])$ com o coeficiente angular igual a $k_{O_3}(M)/k_{O_3}(R)$.

$$\ln\left(\frac{[M(n)]}{[M(0)]}\right) = \ln\left(\frac{[R(n)]}{[R(0)]}\right) \frac{k_{O_3}(M)}{k_{O_3}(R)} \quad (56)$$

A constante de velocidade de reação usada para o fenol nos diferentes pH, foi determinada por Hoigné & Bader (1983b). Os resultados obtidos por esses autores apontam que o fenol reage 10 vezes mais rápido em pH 7 que em pH 6 e 100 vezes mais rápido que em pH 5. O fenol reage levemente mais devagar com o ozônio que o DCF em pH 6, por outro lado, a pH 7 o fenol reage um pouco mais rápido (Huber *et al.*, 2005). Os resultados para pH 7 estão de acordo com os resultados obtidos por Huber *et al.* (2005) e os resultados obtidos em pH 5 com Vogna *et al.* (2003). Os resultados apresentados na Tabela 23 apresentam os valores obtidos por Hoigné & Bader (1983b) para fenol e os valores determinados nesse trabalho para DCF.

Tabela 23: Constante de velocidade de reação com ozônio para o DCF e fenol em três pH diferentes.

pH	$K_{\text{Fenol}} (\text{mol/L}^{-1} \text{s}^{-1})$	$K_{\text{DCF}} (\text{mol/L}^{-1} \text{s}^{-1})$
5	1,76 E+4	7,94 ± 0,57 E+4
6	7,02 E+5	1,32 ± 0,001 E+6
7	1,76 E+6	1,19 ± 0,10 E+6

4.2. Ibuprofeno

4.2.1. Experimentos Prévios com O₂

Inicialmente avaliou-se o efeito do borbulhamento de oxigênio (“Stripping”) em uma amostra contendo 200 mg L⁻¹ de IBU, para tanto foi utilizado um fluxo de oxigênio de 150 L h⁻¹. Os resultados, conforme Figura 49, indicam que o borbulhamento de oxigênio não ocasionou arraste do IBU da amostra e nem a sua oxidação, uma vez que tanto concentração de COT, como a de IBU permaneceram as mesmas ao final de 1 hora de borbulhamento.

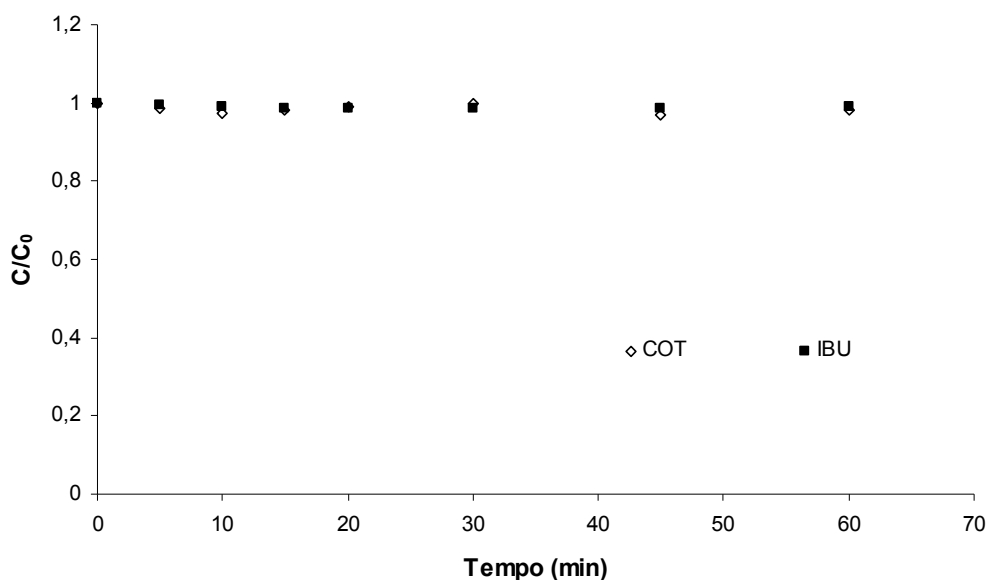


Figura 49: Avaliação do efeito do borbulhamento de O₂ em uma amostra de 200 mg L⁻¹ de IBU. Sem ajuste de pH.

4.2.2. Ozonização do Ibuprofeno

Os primeiros experimentos realizados tiveram como objetivo avaliar a remoção do IBU pela ozonização, assim como, estudar os parâmetros que poderiam vir a influenciar na degradação e na mineralização do mesmo. Com esse objetivo foram avaliados os

efeitos da concentração de ozônio na entrada do reator, da concentração de fármaco, da temperatura e do pH da amostra. Como já citado anteriormente, quando for pertinente, os dados serão apresentados em base de “dose de ozônio consumida” e não em tempo de ozonização.

4.2.2.1. Influência da concentração do ozônio

Foram realizados experimentos com várias concentrações de ozônio na entrada do reator com o objetivo de avaliar a sua influência. Foram avaliados também distintos fluxos do gás na entrada do reator. Essa combinação de diferentes concentrações (g m^{-3}) e fluxos de ozônio (L h^{-1}) forneceu distintas doses de ozônio. O volume do reator para esses experimentos foi de 1 L e não houve correção do pH, somente seu acompanhamento ao longo do processo. Na Figura 50 estão apresentadas as diferentes curvas de degradação do IBU. Observou-se que para se alcançar total remoção do IBU são necessárias altas doses de ozônio ou maior tempo de tratamento. Dessa forma, os demais experimentos foram realizados com o fluxo e a concentração de ozônio que forneceram a maior remoção de IBU, nesse caso $2,3 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1}$.

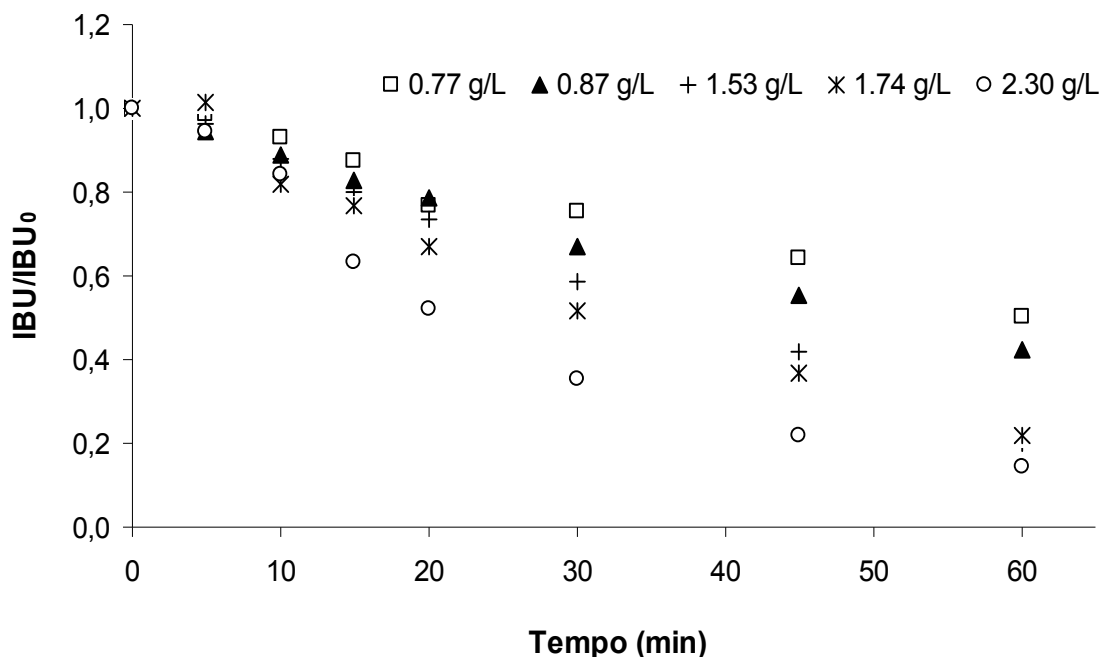


Figura 50: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU com diferentes doses de ozônio. Sem ajuste de pH.

Na Figura 51 estão apresentados os resultados da remoção do COT em função do tempo para diferentes concentrações de ozônio aplicadas na entrada do reator. Observou-se que a maior remoção de COT foi com a concentração de ozônio de 1,74 g L⁻¹. Observou-se que quanto maior a concentração de ozônio na entrada do reator, maior a remoção de COT, ou seja, maior a mineralização do IBU. É interessante notar que, mesmo para as maiores dosagens de ozônio, nas quais a remoção do IBU foi alta (Figura 50), não foi observada uma alta mineralização da amostra. Pode-se concluir, portanto, que os intermediários formados são muito resistentes à oxidação pelo ozônio.

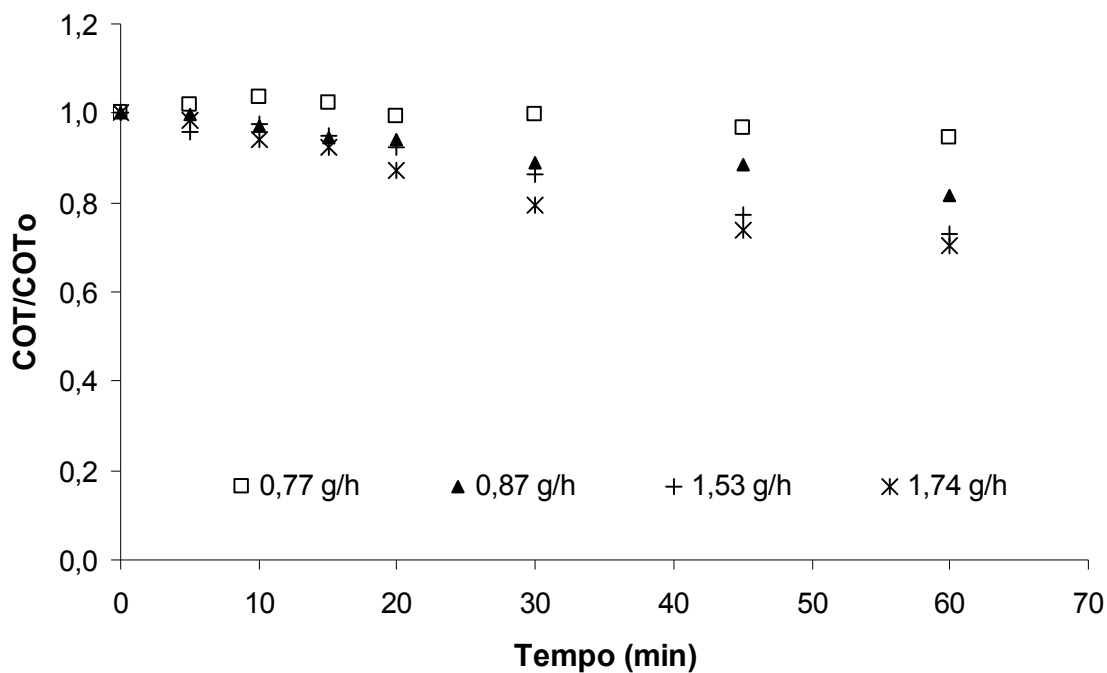


Figura 51: Remoção de COT em função do tempo para diferentes doses de ozônio aplicadas a 200 mg L⁻¹ de IBU. Temperatura ambiente e sem ajuste de pH.

Outro dado importante para uma melhor compreensão do sistema é o acompanhamento da concentração de ozônio consumido. Na Figura 52 está representado o perfil da concentração de ozônio consumido para duas concentrações de ozônio (8,7 e 15,3 g m⁻³) na entrada do reator, mas com o mesmo fluxo de gás (100 L h⁻¹). Observou-se que em ambos os casos a concentração de ozônio consumido atinge um valor máximo em menos de 1 min. Em ambos os casos observa-se que a taxa de consumo de ozônio se mantém constante em torno de 60 % do seu valor inicial. O consumo de ozônio em 15,3 g m⁻³ foi maior no minuto inicial da ozonização, indicando que nesse momento está ocorrendo as primeiras reações entre o ibuprofeno e o ozônio, mas logo depois esse valor já se torna constante. Pode-se concluir que desde o início da reação o ozônio está sendo consumido simultaneamente pelo ibuprofeno e por seus intermediários, uma vez que a remoção do IBU é lenta e não alcança os 100 % mesmo após 1 hora de ozonização aplicando-se a maior concentração de ozônio (Figura 50).

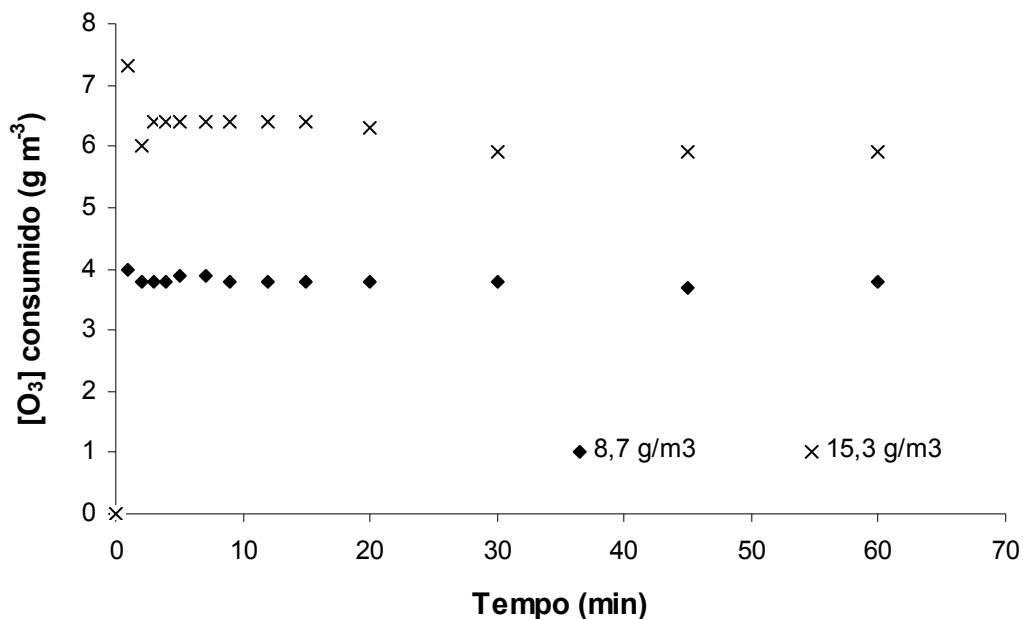


Figura 52: Monitoramento da concentração ozônio consumido em função do tempo durante a ozonização de 200 mg L⁻¹ de IBU. Utilizando um fluxo de O₃ de 100 L h⁻¹, sem ajuste de pH.

Outro parâmetro importante para maior compreensão do sistema é o coeficiente estequiométrico, que indica quantos moles de ozônio são consumidos para cada mol de IBU. O coeficiente estequiométrico é uma medida experimental e deve ser medido nos minutos iniciais da reação, quando o ozônio está sendo consumido principalmente na degradação do IBU. Esse parâmetro não está livre de erros, já que pode ocorrer a formação de alguns intermediários em pequenas concentrações. Na Figura 53 estão representadas as curvas para duas doses de ozônio diferentes na entrada do reator. O coeficiente estequiométrico obtido, experimentalmente, nessas condições foi de aproximadamente 2 moles de O₃ por 1 mol de IBU.

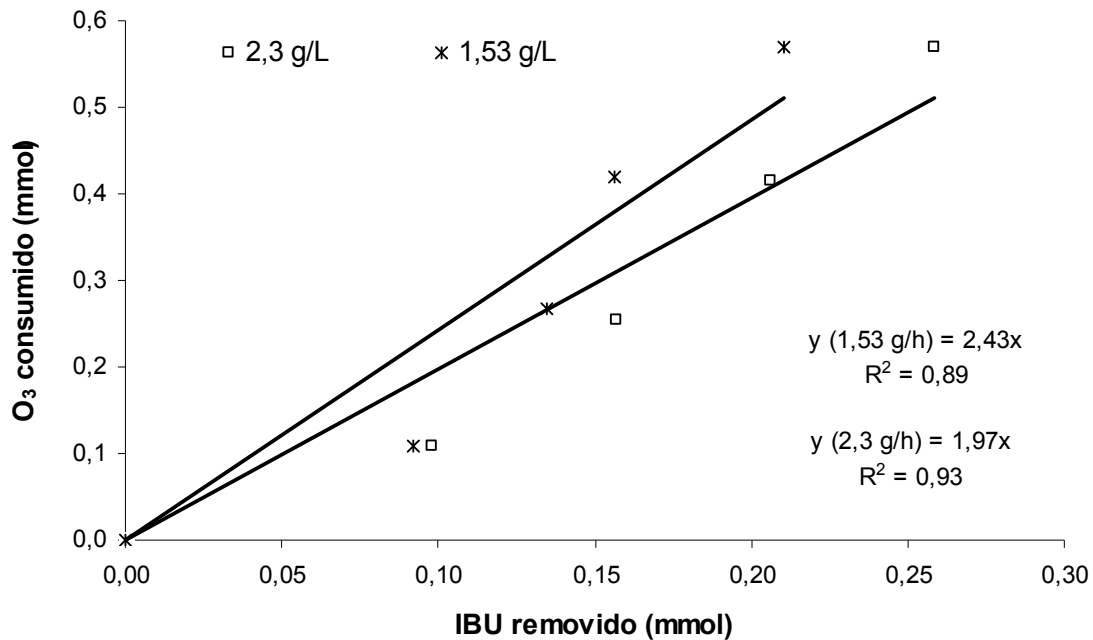


Figura 53: Determinação do coeficiente estequiométrico da reação entre o O₃ e 200 mg L⁻¹ de IBU. Sem ajuste de pH

De forma a seguir qualitativamente os intermediários aromáticos ao longo da reação foram feitas medidas da absorvância em 254 nm. A medida da absorvância a 254 nm é um indicativo da quantidade de aromáticos nas águas residuais (Ravikumar & Gurol, 1994). Na Figura 54 estão representadas as curvas da absorvância em UV254 nm e da remoção de COT versus a dose de ozônio. Observou-se um aumento no valor da absorvância, que se manteve por quase 30 min de reação e depois uma leve redução nos últimos minutos. O aumento na absorvância por ser indicativo de formação de compostos condensados, como já observado por Arslan *et al.* (2007) ou uma maior presença de ligações duplas ou triplas conjugadas, já que a medida da absorvância a 254 nm também indica a presença dessas ligações. Essa última suposição é confirmada pela identificação dos intermediários formados durante a ozonização, a maior parte deles é composta por compostos aromáticos. Após 45 min de reação a porcentagem de remoção de COT permaneceu constante, atingindo um máximo de 32 %.

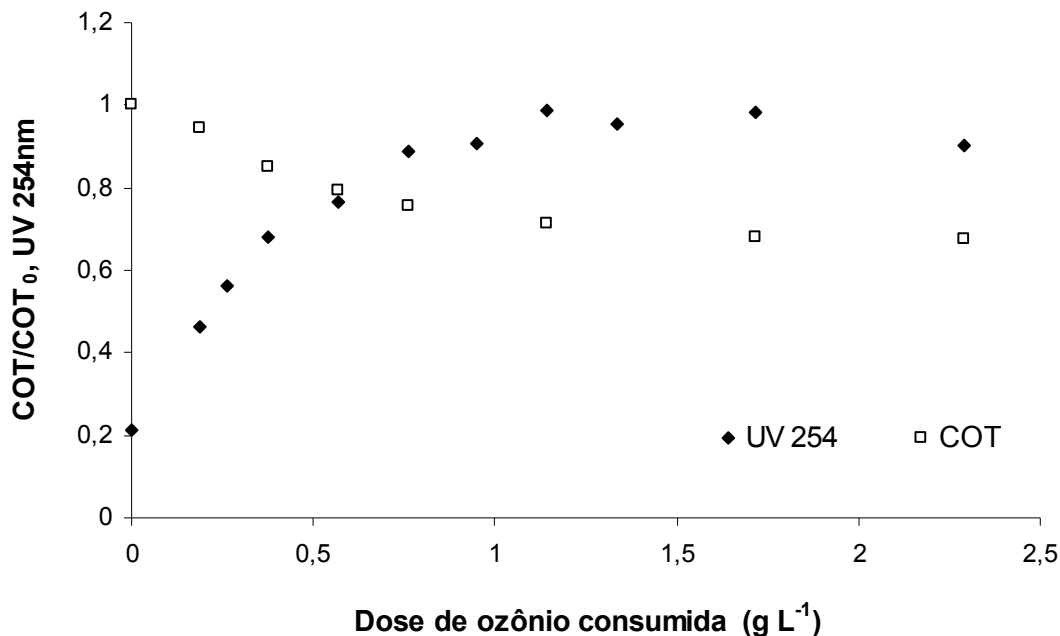


Figura 54: Absorbância em 254 nm e remoção do COT em função da dose de ozônio consumida para a ozonização de 200 mg L⁻¹ de IBU. Sem ajuste de pH.

4.2.2.2. Efeito do pH

Como já mencionado o pH é um parâmetro importante na ozonização, devido à ação catalítica dos radicais OH, que são formados em maior quantidade em pH básico na decomposição do ozônio (Staehelin & Hoigné, 1985).

Para avaliar a influência do pH na ozonização do IBU, foram realizados experimentos com soluções de IBU tamponadas com quantidades adequadas de Na₂HPO₄ e K₂HPO₄ na presença e na ausência de um sequestrador de radicais OH, nesse caso o álcool t-BuOH (na concentração de 3 mmol L⁻¹). Os primeiros experimentos foram realizados, na ausência do t-BuOH, em pH 7 e 11 e um sem ajuste de pH. Não foi possível avaliar o pH ácido, pois o pKa do ibuprofeno é 4,4, portanto precipita próximo a esse valor. Os resultados são apresentados na Figura 55. A literatura relata que uma grande quantidade de radicais hidroxilas ([•]OH) é gerada no processo de ozonização quando este é realizado em pH básico, devido à alta instabilidade do ozônio nesse pH. Os radicais OH apresentam uma alta reatividade em relação ao IBU ($k_{\text{IBU}^{\bullet}\text{OH}} = 7,4 \pm 1,2 \times 10^9$

$M^{-1}s^{-1}$ [Kopin *et al.*, 2002]). Outra possível explicação para a alta taxa de remoção de IBU em pH básico pode estar associada à dissociação do IBU em função do pH (Sôo *et al.*, 2007). Na maioria dos casos, tanto o O_3 quanto o radical OH são mais reativos diante de íons dissociados (Hoigné & Bader, 1983a).

No pH 7 existem as duas espécies atuando, O_3 e radical OH, sendo assim o IBU é degradado por ambas. Nos experimentos realizados sem ajuste do pH observou-se inicialmente que o pH se encontra próximo a 7 e ao longo da reação o pH diminuiu, chegando próximo a pH 5. Na ozonização realizada em pH ácido a presença do ozônio molecular é maior e nesse pH o IBU apresenta baixa reatividade frente ao ozônio ($k_{O_3, IBU} = 9.6 \pm 1 (mol L^{-1})^{-1}s^{-1}$ [Kopin *et al.*, 2002]).

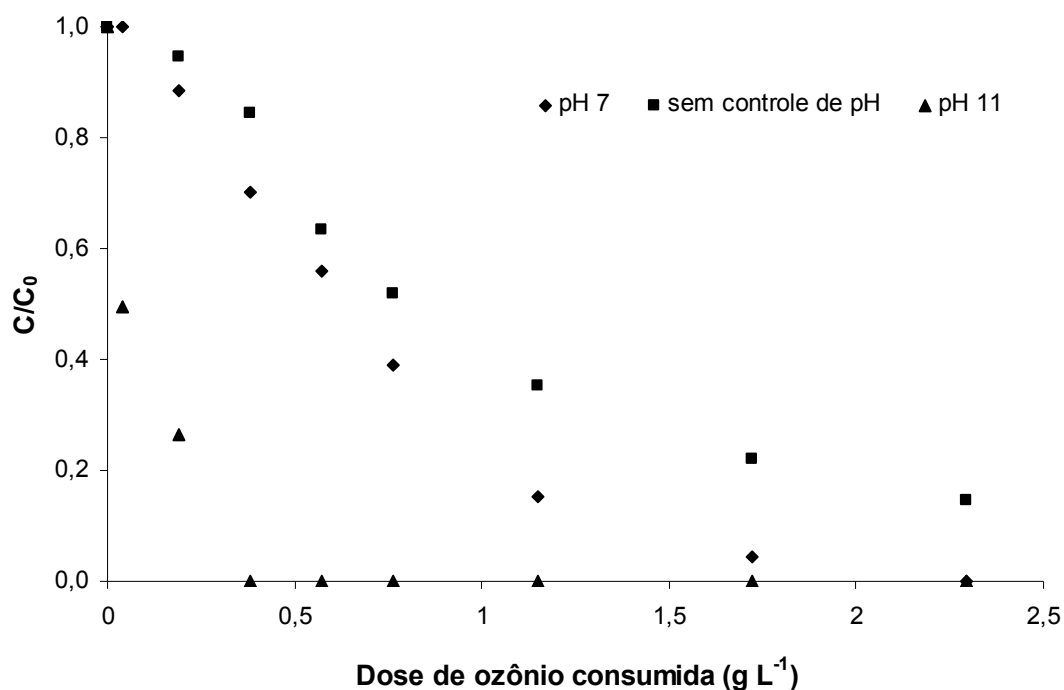


Figura 55: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU em função da dose de ozônio consumido em diferentes pH. Sem adição de t-BuOH, utilizando 15,3 g m⁻³ 150 L h⁻¹ de O₃.

Foram realizados experimentos nos pH 6, 7 e 8 tamponados na presença de uma concentração maior de t-butanol (10 mmol L⁻¹). Os resultados, apresentados na Figura 56, mostram um perfil de degradação bastante semelhante nos segundos iniciais de reação, onde o maior consumo do ozônio se dar pela oxidação do IBU e não pela oxidação dos

intermediários formados. Após os minutos iniciais o ozônio passa a ser consumido também na oxidação dos intermediários formados. No entanto, para os três pH estudados não foi observado diferenças significativas na degradação do IBU durante todo o período de reação. Dessa forma não foi possível diferenciar a oxidação pelo ozônio molecular e pelos radicais OH.

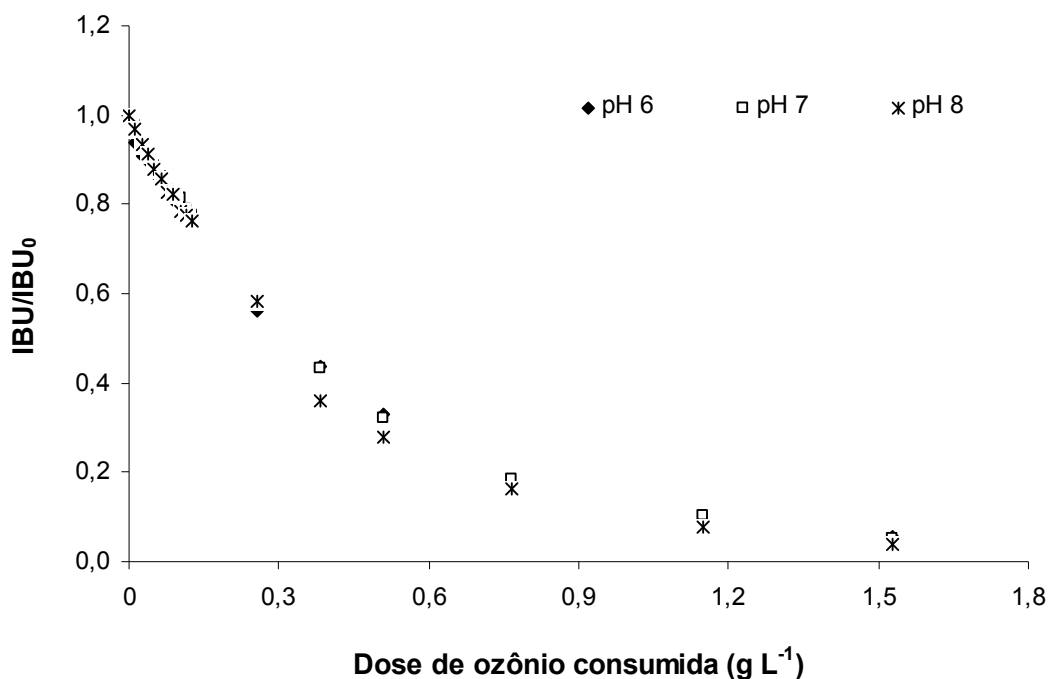


Figura 56: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Utilizando 5,3 g m⁻³ e 100 L h⁻¹ de O₃ e 10 mmol L⁻¹ de t-BuOH.

Na Figura 57 está apresentado o monitoramento do consumo de O₃ ao longo de três experimentos, pH 7, 11 e livre, na ausência de t-BuOH. Observou-se que em pH livre e pH 7 o consumo de O₃ foi constante desde o início da reação, indicando que a concentração de ozônio utilizada na oxidação do IBU e de seus intermediários foi praticamente a mesma durante o tempo de duração do experimento. No que diz respeito ao pH 11, observou-se que o consumo de O₃ foi maior nos primeiros 15 min de reação e reduziu até praticamente o mesmo consumo dos pH 7 e livre. Esse comportamento é devido ao fato de que em pH básico a decomposição do ozônio em radicais OH é muito maior do que nos outros dois pH estudados. Em pH básico sempre é observado um maior consumo de ozônio, uma vez que esse está se decompondo em radicais OH.

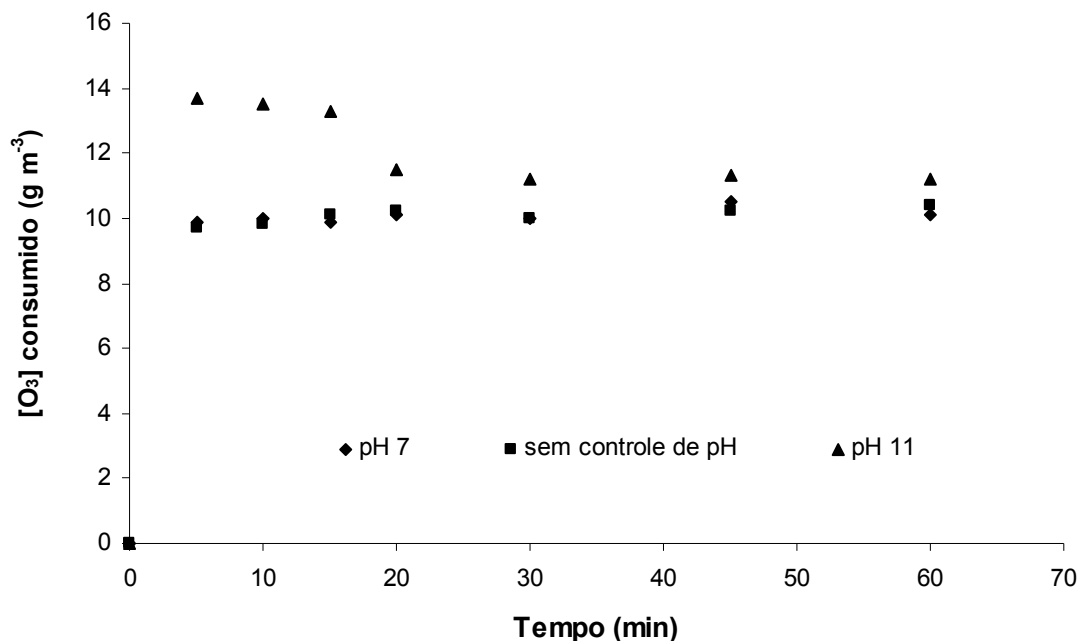


Figura 57: Monitoramento da concentração de ozônio consumido em função do tempo de ozonização. Na ausência de t-BuOH em três pH distintos para 200 mg L⁻¹ de IBU.

4.2.2.3. Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura na ozonização foram realizados experimentos em 4 temperaturas diferentes, variando de 15 a 45 °C. Os resultados, apresentados na Figura 58, mostraram que o aumento da temperatura favoreceu a degradação do IBU. Garzón *et al.* (2004) mostraram em seu trabalho que o coeficiente de ativação do IBU diminui com o aumento da temperatura e que o mesmo coeficiente é maior em meio aquoso. Os autores atribuíram esse maior coeficiente às fracas interações entre o IBU e a água. Sendo assim, com o aumento da temperatura a solubilidade do IBU em água diminui, assim, provavelmente tenha ocorrido a precipitação do IBU e não a sua oxidação pelo ozônio. Quanto à mineralização do IBU (resultados não apresentados), a remoção de COT foi praticamente constante para as 4 temperaturas estudadas e o valor máximo alcançado foi de 14 % para 45 °C.

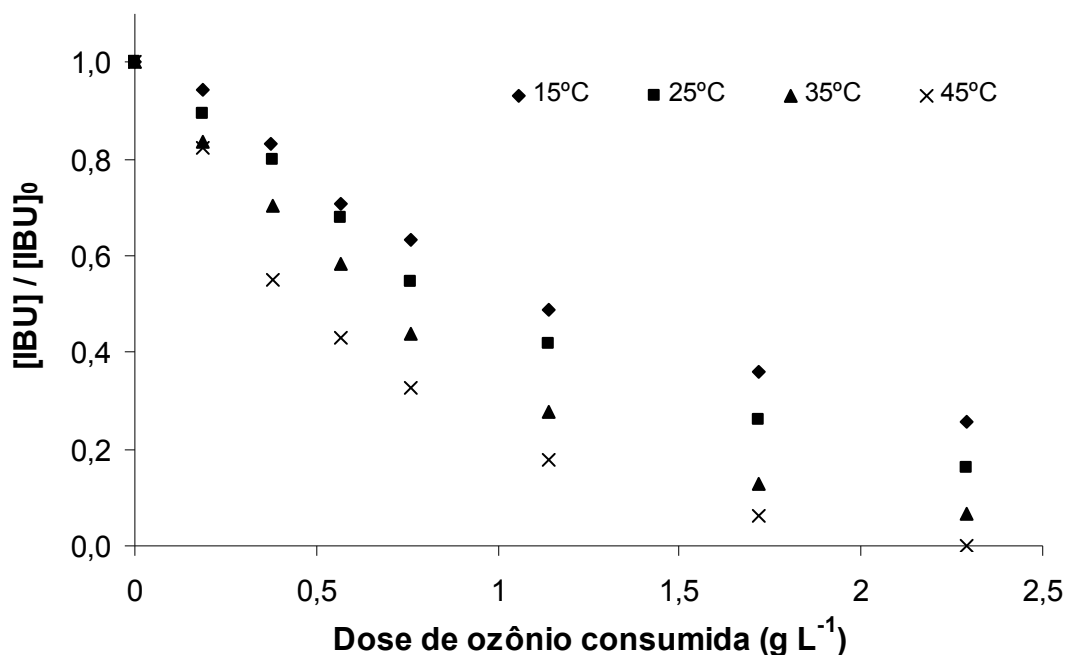


Figura 58: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU em função da concentração de ozônio consumido em diferentes temperaturas. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃.

4.2.2.4. Influência da concentração inicial de IBU

Para a avaliação da influência da concentração inicial do IBU na ozonização foram escolhidas três concentrações diferentes do fármaco (50, 100 e 200 mg L⁻¹). As soluções de IBU foram tamponadas a pH 7. Na Figura 59 está representada a evolução na degradação do IBU para as 3 concentrações de fármaco estudadas de acordo com a dose de ozônio consumida. Observa-se que o perfil de degradação foi bastante semelhante e que conforme já mencionado anteriormente, a dose de ozônio aplicada não foi suficiente para degradar concentrações altas de IBU ou o tempo de contanto de 1 h foi curto. Obteve-se degradação total do IBU somente quando a concentração inicial da solução foi de 50 mg L⁻¹. Esses resultados eram esperados, mas é importante frisar que quando presente em concentrações menores a remoção total do IBU pode ocorrer.

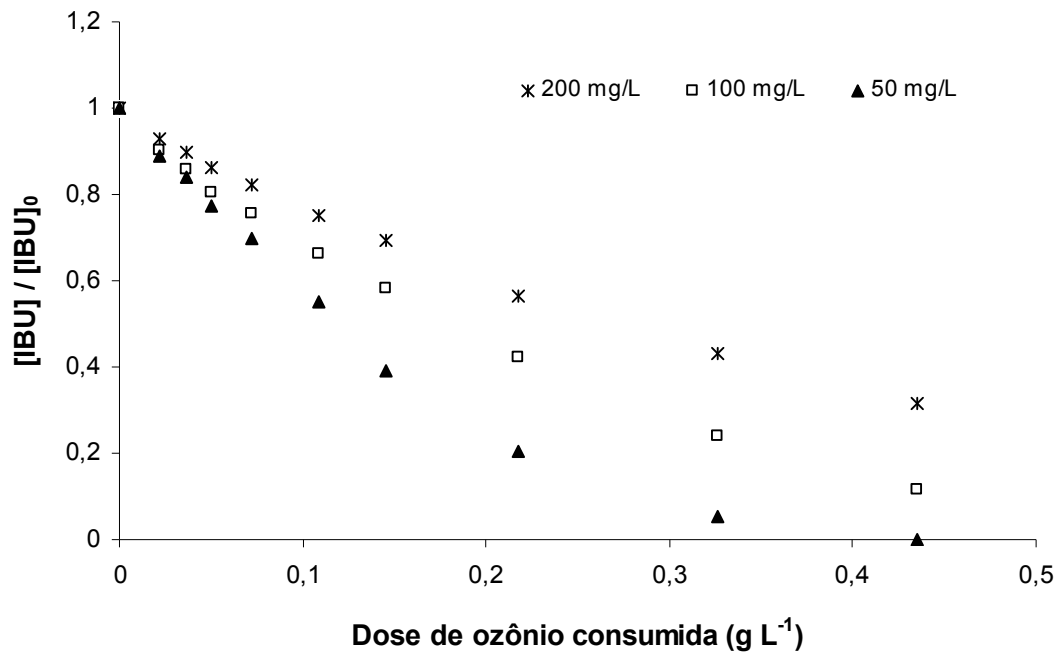


Figura 59: Remoção de diferentes concentrações de IBU em solução aquosa em função do consumo de ozônio. Utilizando $8,7 g m^{-3}$ e $50 L h^{-1}$ de O_3 .

A Figura 60 apresenta os valores da taxa de degradação do IBU nos minutos iniciais de reação. Observa-se que o aumento na concentração de 2 vezes o valor inicial não corresponde a um aumento proporcional na taxa de degradação. Sendo assim, pode-se concluir que aumentando-se a concentração de IBU será atingido um valor máximo de taxa de degradação, nas condições experimentais aplicadas, conforme os resultados mostrados na Tabela 24.

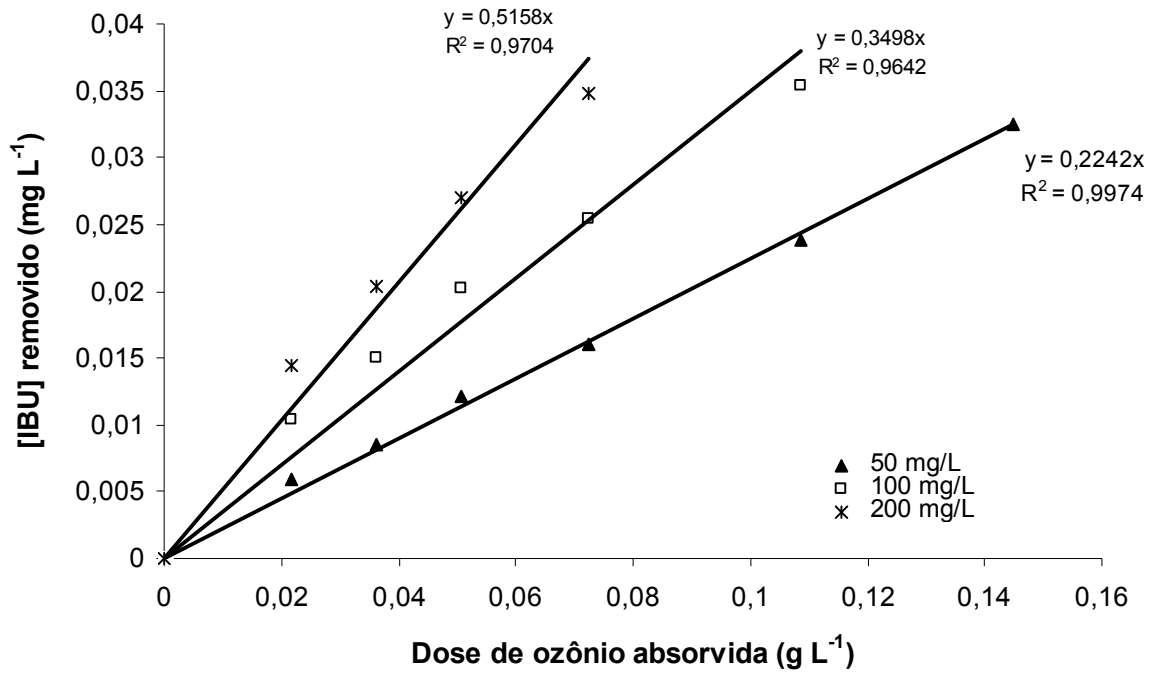


Figura 60: Taxa de degradação de diferentes concentrações de IBU. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃.

Tabela 24: Taxa de remoção do IBU por tempo para as concentrações estudadas.

[IBU] (mg L ⁻¹)	g L ⁻¹ s ⁻¹
50	1,623
100	2,5328
200	3,7334

Quanto à mineralização, observou-se que a maior remoção de COD (25 %) foi obtida para a menor concentração de IBU, o que era esperado, e que a remoção de COD diminuiu em função do aumento da concentração de IBU. No entanto, é importante notar que mesmo na menor concentração de IBU (50 mg L⁻¹) a mineralização foi muito pequena, comprovando mais uma vez que tanto o IBU quanto os intermediários formados são difíceis de serem oxidados pelo ozônio e mesmo pelos radicais OH (em pH 7 parte do ozônio decompõe em radicais OH). Esses resultados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25: Valores de mineralização para as diferentes concentrações de IBU estudadas.

[IBU] (mg L ⁻¹)	Remoção COD (%)
50	25,28
100	22,88
200	14,76

Na Figura 61 está apresenta a concentração de ozônio consumido em função do tempo de ozonização para as três diferentes concentrações de IBU. Observou-se um grande consumo de ozônio desde o início da reação. Flutuando um pouco nos minutos iniciais e após esse período o consumo de ozônio se estabilizou, como foi observado nos experimentos anteriores (Figura 57), ou seja, o ozônio continua a ser consumido na lenta degradação do IBU e de seus intermediários.

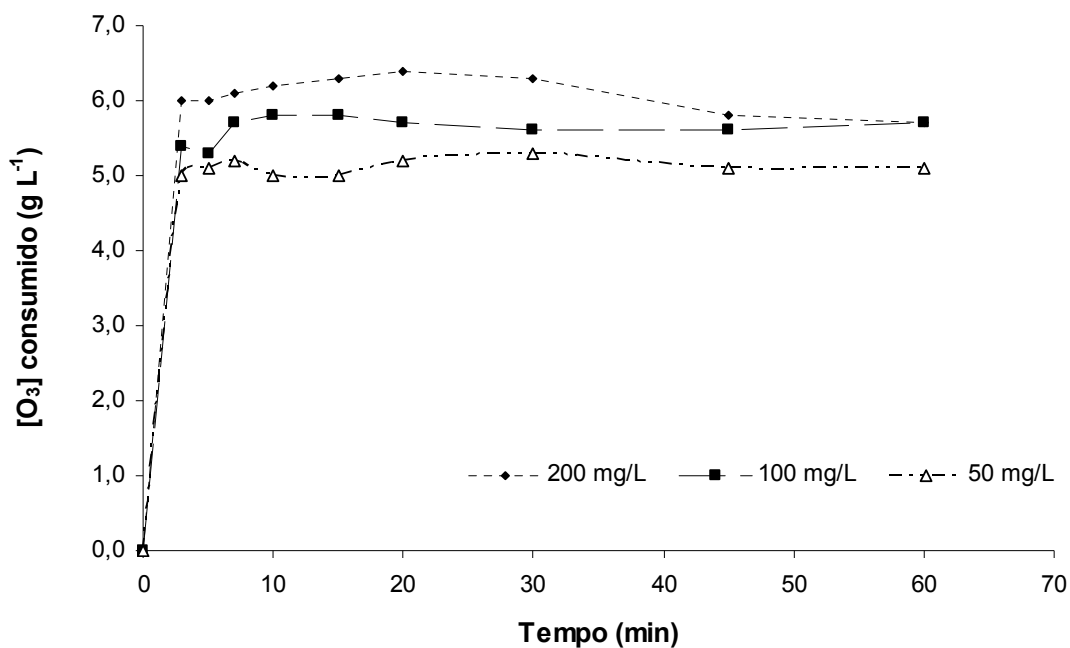


Figura 61: Monitoramento do ozônio consumido em função do tempo de ozonização para diferentes concentrações de IBU. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃.

4.2.2.5. Avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade

É cada vez maior a utilização de testes que empregam bactérias de diferentes ambientes e características na avaliação da qualidade do efluente gerado nos processos oxidativos avançados (Dellagrega *et al.*, 2004; Isidori *et al.*, 2005; González *et al.*, 2006; Oller *et al.*, 2007; Lapertot *et al.*, 2008). Dentre esses, a razão DBO_5/DQO é a mais utilizada por ser de fácil execução e apresentar uma metodologia muito bem estabelecida. A DBO é realizada, em geral, com bactérias oriundas de uma estação de tratamento de esgotos, sendo o teste conduzido por um período de 5 ou 21 dias. A razão DBO_5/DQO fornece a biodegradabilidade da solução (ou efluente). Outra opção de avaliação da biodegradabilidade de uma solução ou efluente são os reatores Zahn-Wellens, com os quais pode se realizar testes de inibição. No que diz respeito à toxicidade, o teste de Microtox[®] é o mais utilizado.

4.2.2.5.1. Razões DBO_5/DQO e DQO/COT

A razão entre os valores de DBO_5 e a DQO fornece o grau de biodegradabilidade das amostras. Outro parâmetro importante é a razão DBO/COD , como já comentado anteriormente. Um aumento na DBO da amostra devido ao pré-tratamento pode indicar que a amostra se tornou mais susceptível a biodegradação. Sendo assim, um aumento das razões DBO/DQO e DBO/COD da amostra após o pré-tratamento indica um aumento na sua biodegradabilidade.

O primeiro passo foi avaliar a DBO_5 de uma amostra contendo 200 mg L^{-1} de IBU sem qualquer tratamento. Após os cinco dias, nas condições do teste, observou-se que a DBO foi um valor abaixo do limite de detecção do método, podemos dizer então que o IBU não foi metabolizado pelas bactérias presentes no teste. Foram feitas DBO para amostras ozonizadas após 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, e 60 min. Na Figura 62 estão apresentados os resultados de DBO desses experimentos. Observa-se que mesmo sem haver a degradação total do IBU houve um aumento na biodegradabilidade das amostras. Como mencionado anteriormente (Figura 51) a remoção do COD é lenta, no máximo 25 %, de forma que se pode concluir que o aumento da biodegradabilidade não foi devido

somente a remoção do COD existente no meio, mas também, e principalmente, devido à formação de intermediários menos recalcitrantes que o seu precursor, o IBU.

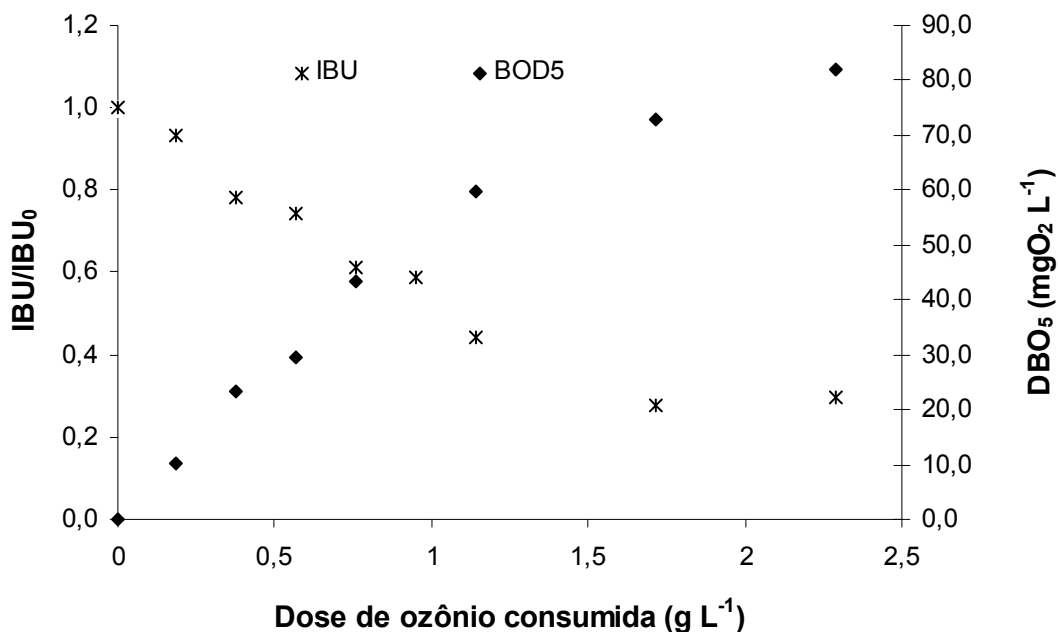


Figura 62: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU e monitoramento da DBO₅ em função da concentração de ozônio consumido. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃, sem ajuste de pH.

Na Figura 63 está apresentada a evolução da razão DBO₅/DQO, assim como a remoção do COD ao longo da ozonização da solução de ibuprofeno. O COD, apesar do tempo de ozonização ser alto, foi pouco removido, confirmando que o aumento da biodegradabilidade está associado a formação de intermediários menos recalcitrantes. A razão DBO₅/DQO aumenta com a dosagem de ozônio, portanto a biodegradabilidade aumentou.

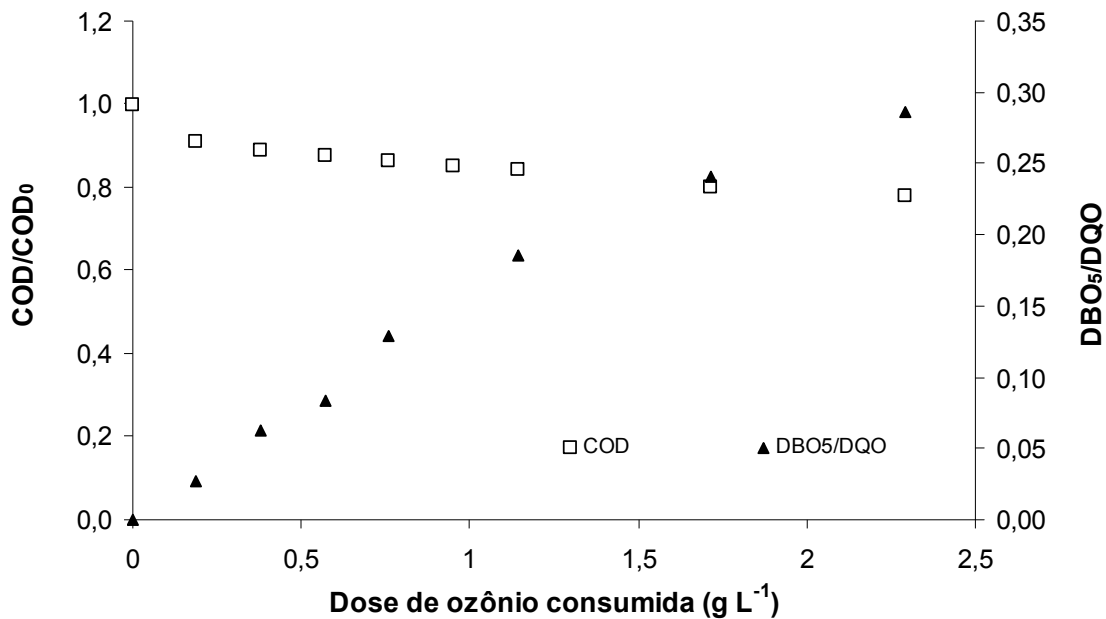


Figura 63: Evolução da razão DBO₅/DQO e da remoção de COD em função da concentração de ozônio consumido para 200 mg L⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃

Na Figura 64 está apresentado uma avaliação do **Nível de Oxidação Médio**. Por esses resultados pode-se concluir que a ozonização não alterou muito o nível de oxidação do ibuprofeno, visto que os valores, durante 1 hora de tratamento, não passaram do primeiro nível (valores menores que 0). Sendo assim, pode-se dizer que a ozonização do ibuprofeno leva à presença de intermediários de alta massa molar, que podem ainda sofrer oxidação.

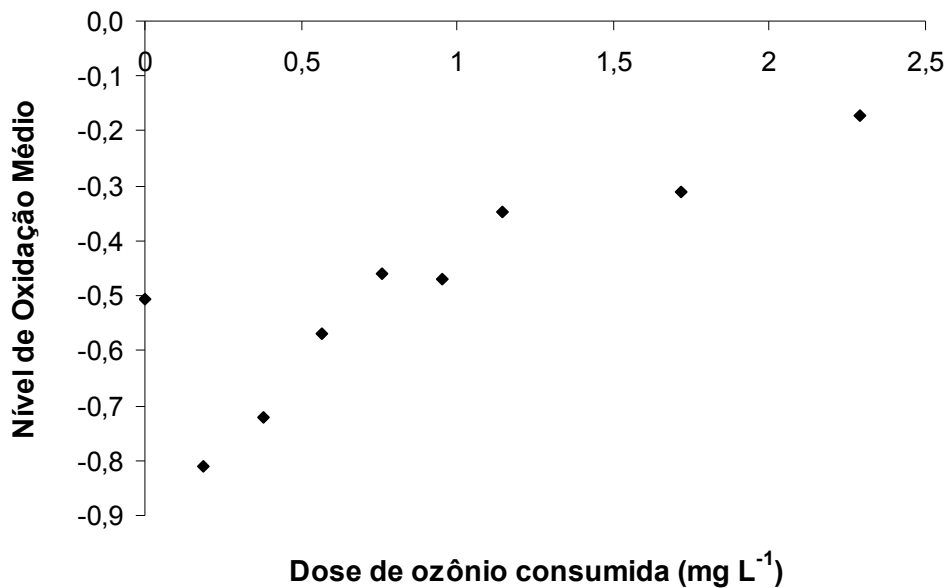


Figura 64: Monitoramento do Nível de Oxidação Médio em função da concentração de ozônio consumido para 200 mg L⁻¹ para IBU. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃.

4.2.2.5.2. Reatores Zanh-Wellens

Para a avaliação da biodegradabilidade também foram realizados testes utilizando os reatores Zanh-Wellens. Os reatores foram alimentados igualmente com nutrientes e lodo proveniente de uma ETE. As soluções analisadas foram: solução contendo 200 mgIBU L⁻¹, solução contendo 200 mgIBU L⁻¹ ozonizada por 1 hora e uma solução de glicose (branco). Os resultados são apresentados da Figura 65.

Os testes de biodegradabilidade realizados com os reatores Zanh-Wellens serviram para corroborar com os resultados obtidos nos testes de DBO₅. Observou-se uma remoção de 50 % do COD para a solução de IBU ozonizada (por 1 hora) em apenas 1 dia de contato com os microorganismos, e após esse período se manteve oscilando em torno de 70 %. Sendo assim, a solução ozonizada pode ser considerada como parcialmente biodegradável, porque após 29 dias de ensaio 30 % do COD permaneceu em solução. Considerando os resultados obtidos nesse teste e nos obtidos pela razão DBO₅/DQO, esse efluente pode ser considerado para um bom candidato ao tratamento biológico.

No que diz respeito à avaliação da biodegradabilidade da solução de IBU sem pré-tratamento, pelo teste com os reatores Zanh-Wellens, observou-se que a remoção da matéria orgânica foi mais lenta, demorando até 6 dias para atingir 56 %. Esse valor se mantém constante por aproximadamente 8 dias e depois sofre um aumento e chega a 80 % de remoção de COD nos últimos dias do teste. Baseado nesses resultados pode-se concluir que após certo período de adaptação da biomassa, a comunidade bacteriana presente no lodo da ETE foi capaz de degradar a solução contendo ibuprofeno na sua forma original.

Esses ensaios renderam informações muito importantes sobre a biodegradabilidade do IBU, pois embora pelo teste simples de DBO tenha se observado que o IBU não é biodegradável, pelos testes de longo prazo nos reatores Zanh-Wellens observou-se que o lodo biológico pode se adaptar e degradar o IBU. Esses resultados estão de acordo com os resultados do relatório final do projeto europeu POSEIDON, no qual os autores observaram uma remoção de IBU de mais de 90 % pelo processo biológico utilizando um lodo com idade maior que 5 dias.

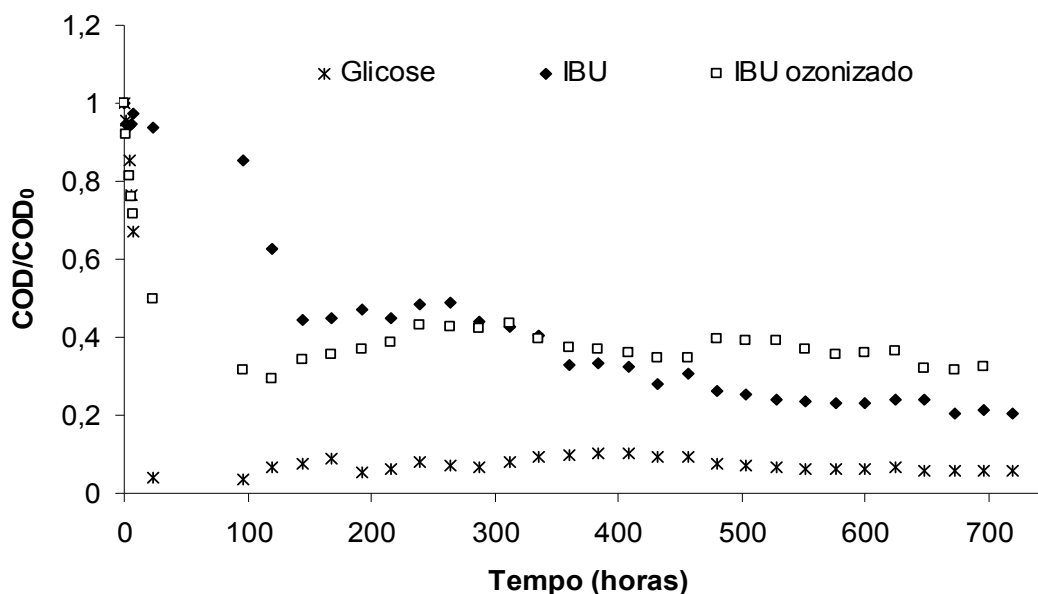


Figura 65: Remoção de COD em função do tempo nos ensaios utilizando os reatores Zanh-Wellens.

4.2.2.5.3. Avaliação da toxicidade

A avaliação da toxicidade aguda da solução contendo IBU e das soluções de IBU ozonizadas foi realizada pelo teste Microtox[®]. O teste fornece o valor de $EC_{50,15\text{min}}$, que é a porcentagem de uma amostra diluída (v/v) que provoca 50 % de redução na bioluminescência das bactérias em 15 min de contato. Na Figura 66 está apresentada a evolução da toxicidade e da biodegradabilidade, representada pela razão DBO_5/DQO , de uma solução de IBU ozonizada durante 1 hora. Diferentemente da biodegradabilidade, a toxicidade da solução somente começou a diminuir a partir de 10 min de ozonização (que corresponde a uma concentração de ozônio consumido de $0,574 \text{ g L}^{-1}$), atingindo 50 % para 45 min de ozonização (que corresponde a uma concentração de ozônio consumido de $1,721 \text{ g L}^{-1}$). Assim, pode-se concluir que o tratamento com ozônio mostrou-se eficiente na diminuição da toxicidade aguda de uma solução de IBU. Observa-se que o aumento da biodegradabilidade da solução contendo IBU é acompanhado pela redução da toxicidade, portanto a ozonização pode ser considerada como um excelente processo para aumentar a biodegradabilidade do IBU.

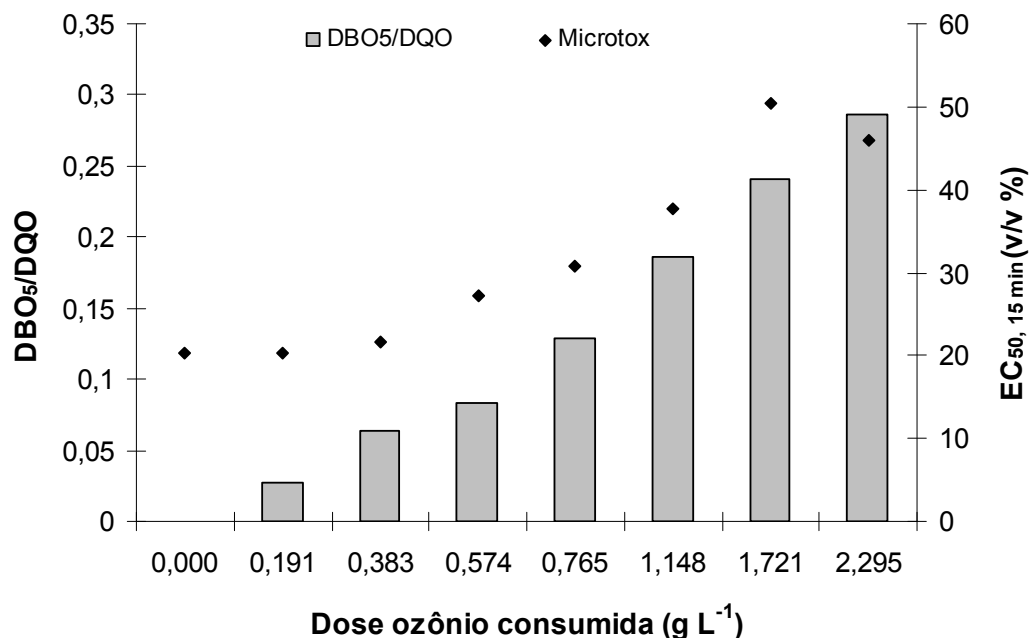


Figura 66: Toxicidade aguda e biodegradabilidade de 200 mg L^{-1} de IBU em função da concentração de ozônio consumida. Utilizando $15,3 \text{ g m}^{-3}$ e 150 L h^{-1} de O_3 .

4.2.2.6. Avaliação da combinação do O₃ com a radiação UV-vis (O₃/UV-vis)

4.2.2.6.1. Fotólise

Foram avaliados os efeitos da ação da radiação UV-vis utilizando uma lâmpada de Xe na degradação do IBU. Para esse estudo foi utilizado um reator de 1,5 L de capacidade, o qual foi alimentado com solução de 200 mg L⁻¹ de IBU, sem ajuste prévio do pH. O reator foi mantido a temperatura constante próximo a 25 °C. A solução de IBU circulava entre o reator principal e um reator tubular (0,078 L), localizado dentro de uma Solarbox. Após 1 hora de experimento a concentração de IBU presente no meio permaneceu inalterada, assim como a de COD. Esse resultado já era esperado, uma vez que o espectro de absorção do IBU exibe um pico máximo em 223 nm e mostra uma baixa absorção na região de comprimento de onda da lâmpada de Xe, sendo aproximadamente 290-300 nm, conforme mostra a Figura 7.

4.2.2.6.2. Avaliação do sistema O₃/UV-vis

A incorporação da radiação UV-vis no tratamento com ozônio tende a favorecer a formação dos radicais OH (Equações 32 e 33) devido à foto-decomposição do ozônio que leva a formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Esse peróxido de hidrogênio reage com o ozônio formando os radicais OH, aumentando assim o poder oxidativo do tratamento. A esse processo dá-se o nome de ozonização fotocatalítica. A ozonização fotocatalítica possui três mecanismos distintos de formação de radicais OH e/ou oxidação do poluente: por UV-vis, ozônio e H₂O₂. No caso da degradação de uma solução de IBU, observou-se, conforme os resultados apresentados na Figura 67 e na Figura 68, que a junção da radiação UV-vis à ozonização não contribuiu na remoção do IBU do meio reacional. Esse comportamento poderia ser esperado, uma vez que parte do ozônio nesse pH se decompõe em radicais OH. Assim, pode-se concluir que a quantidade de radical OH proveniente da decomposição do ozônio já era suficiente para a oxidação do IBU. No que diz respeito à mineralização, tampouco foi observado a sua remoção.

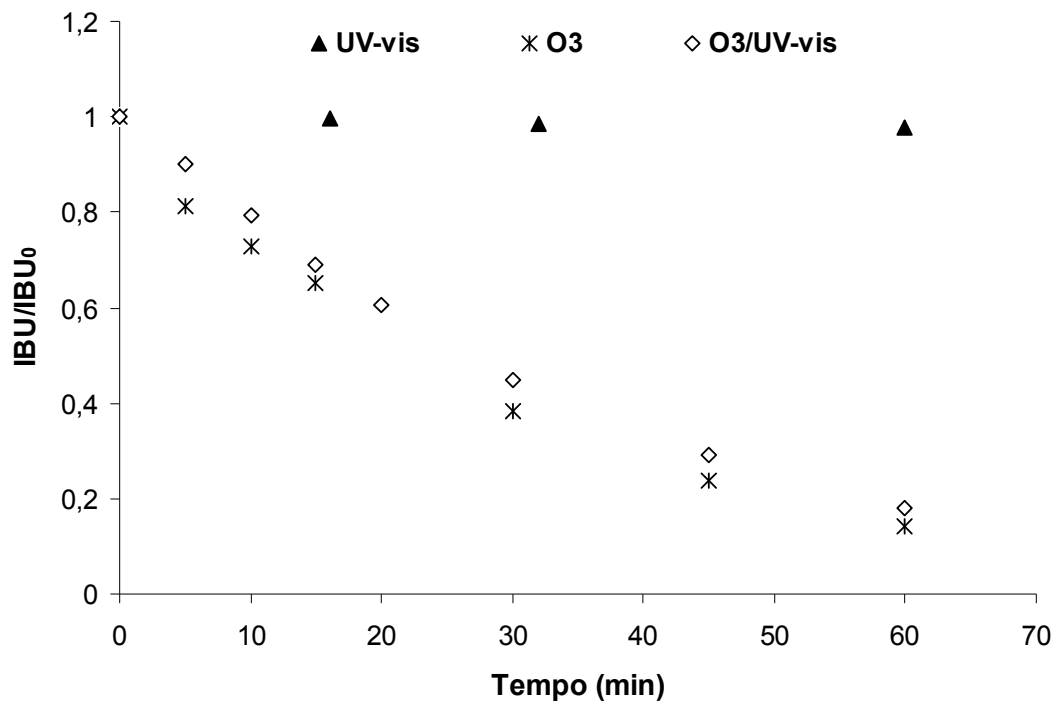


Figura 67: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU em função do tempo de irradiação, ozonização e O₃/UV-vis. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃.

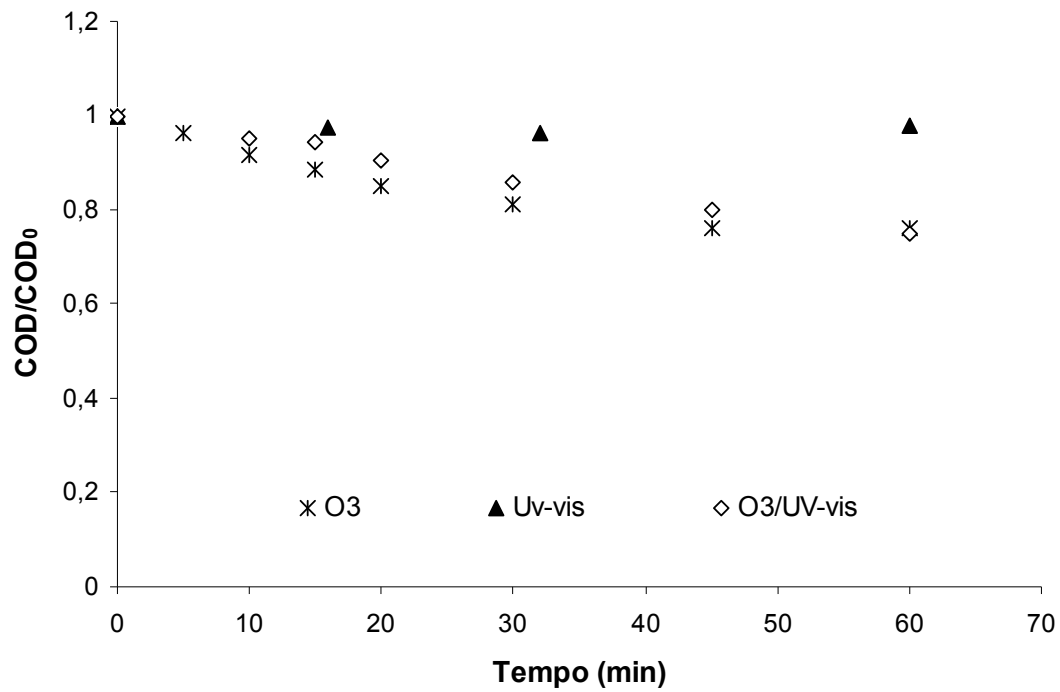


Figura 68: Remoção do COD em função do tempo de irradiação, ozonização e O₃/UV-vis de 200 mg L⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃.

No que diz respeito à biodegradabilidade das soluções tratadas após 1 hora, conforme resultados apresentados na Figura 69, é possível observar que a radiação UV-vis não aumentou o valor da DBO₅. Isso corrobora com os resultados anteriormente mostrados.

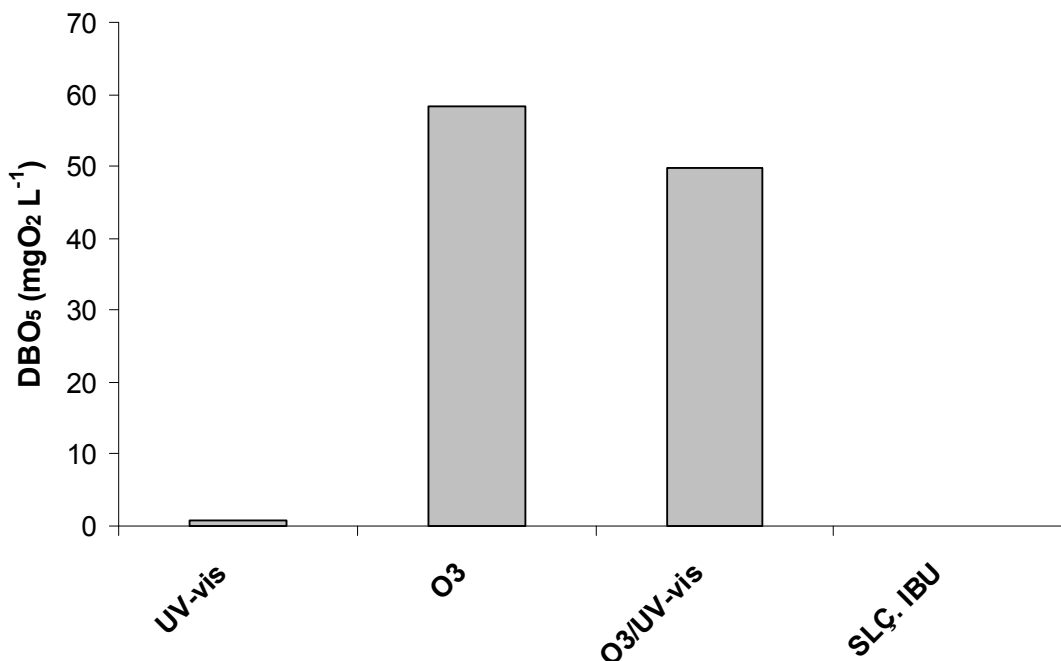


Figura 69: DBO₅ de 200 mg L⁻¹ de IBU após 1 hora de tratamento com irradiação, ozonização e O₃/UV-vis. Volume do reator: 1,5 L, utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃.

4.2.2.7. Ozonização combinada com H₂O₂ (O₃/H₂O₂)

Geralmente, a reação do ozônio com compostos orgânicos pode ser classificada como uma reação direta entre o ozônio e o composto alvo e/ou uma reação mediada por radicais OH. As reações do ozônio são adições específicas a hidrocarbonetos insaturados e reações de transferência de elétrons. Uma reação mediada por radicais OH começa pela geração dos radicais OH iniciada pela reação entre íons hidroxilas e o ozônio de acordo com as reações (Equações 8, 11 e 12) propostas por Staehelin & Hoigné (1982, 1985). Entretanto, em pH baixo, essas reações, via radical OH, são de pouca importância no que diz respeito à degradação do micropoluente. Uma possibilidade de aumentar a concentração de radicais OH nas soluções aquosas é a combinação do ozônio com o peróxido de hidrogênio. Entretanto, para que ocorra a reação do ozônio com o peróxido de hidrogênio com conseqüente formação de radicais OH, o peróxido de hidrogênio deve estar na forma dissociada. O aumento do pH favorece a dissociação do peróxido de hidrogênio. Logo, em pH baixo, a dissociação do peróxido é muito pequena e há formação

de pequena quantidade de radicais OH. Isso indica que, em pH ácido, a oxidação pelo processo O_3/H_2O_2 ocorre predominantemente via ozônio molecular (Staehelin & Hoigné, 1982). Em pH neutro o ozônio encontra-se parcialmente como radical OH, em torno de 50 %, e os outros 50 % permanece como ozônio molecular.

Inicialmente foi avaliada somente a contribuição do H_2O_2 na degradação do IBU em solução. Para esse experimento foi utilizado H_2O_2 na concentração de $0,80 \text{ g L}^{-1}$ (razão molar O_3/H_2O_2 1:2) e a remoção máxima de IBU atingida, após 1 hora de reação, foi de 40 %. Essa remoção foi excelente, pois o potencial de oxidação do peróxido é menor que o do ozônio.

Para os experimentos com o processo O_3/H_2O_2 foram avaliadas três relações molares diferentes, duas relacionadas à concentração de IBU ($H_2O_2:IBU = 0,269:1$ e $0,1:1$) e uma em relação ao O_3 ($O_3:H_2O_2 = 2:1$). Na Figura 70 e na Figura 71 estão apresentadas as remoções de IBU e de COD. Observa-se que a adição de H_2O_2 ao meio reacional aumentou a velocidade de degradação do IBU, assim como contribuiu para a remoção total do mesmo. Esses resultados eram esperados, uma vez que a remoção do IBU quando se usou apenas peróxido, na concentração de $0,80 \text{ g L}^{-1}$, foi de 40 %, portanto a remoção alcançada no processo O_3/H_2O_2 foi devida à oxidação pelo ozônio somada a oxidação pelo peróxido. É importante mencionar que com 45 min de reação, no ensaio em que $0,80 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 foram empregados, a remoção de IBU já havia alcançado 100 %. Sendo assim, pode-se concluir que a utilização de peróxido de hidrogênio, nessas condições, leva a uma diminuição no consumo de ozônio. Não deixando de comentar que com essa concentração de H_2O_2 , no final do experimento observou-se ainda a presença do mesmo no meio reacional, caracterizando assim, um excesso de reagente.

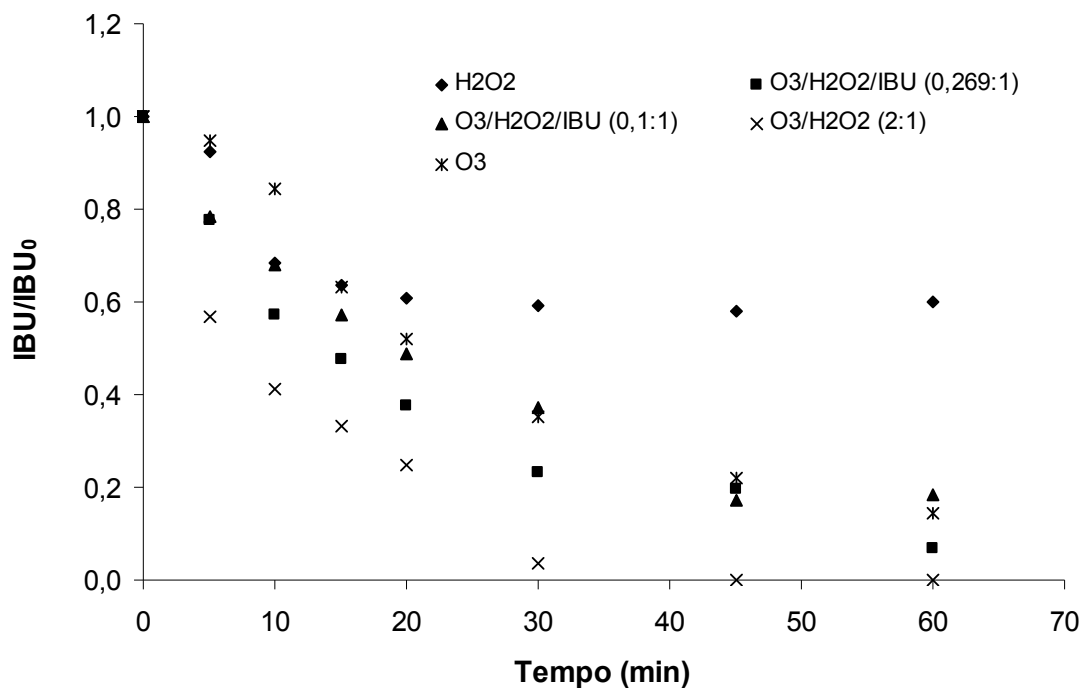


Figura 70: Remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU ao longo do tempo de reação com a adição de H₂O₂. [IBU]₀ = 200 mg L⁻¹ e concentrações de H₂O₂ de 0,80 g L⁻¹ (-◆-), 0,003 g L⁻¹ (-▲-), 0,009 g L⁻¹ (-■-) e 0,80 g L⁻¹ (-×-).

No que diz respeito à mineralização da solução de IBU, os valores de remoção de COD obtidos com diferentes concentrações de H₂O₂ não variaram muito do valor obtido para a ozonização somente, estando todos os valores em torno de 20 e 25 %. Foi observada uma queda brusca no valor da concentração de COD nos minutos iniciais para a razão 0,269:1 (H₂O₂:IBU), o que pode ser devido à baixa solubilidade de alguns intermediários formados que logo em seguida solubilizam novamente, visto que nos minutos seguintes o valor do COD aumenta.

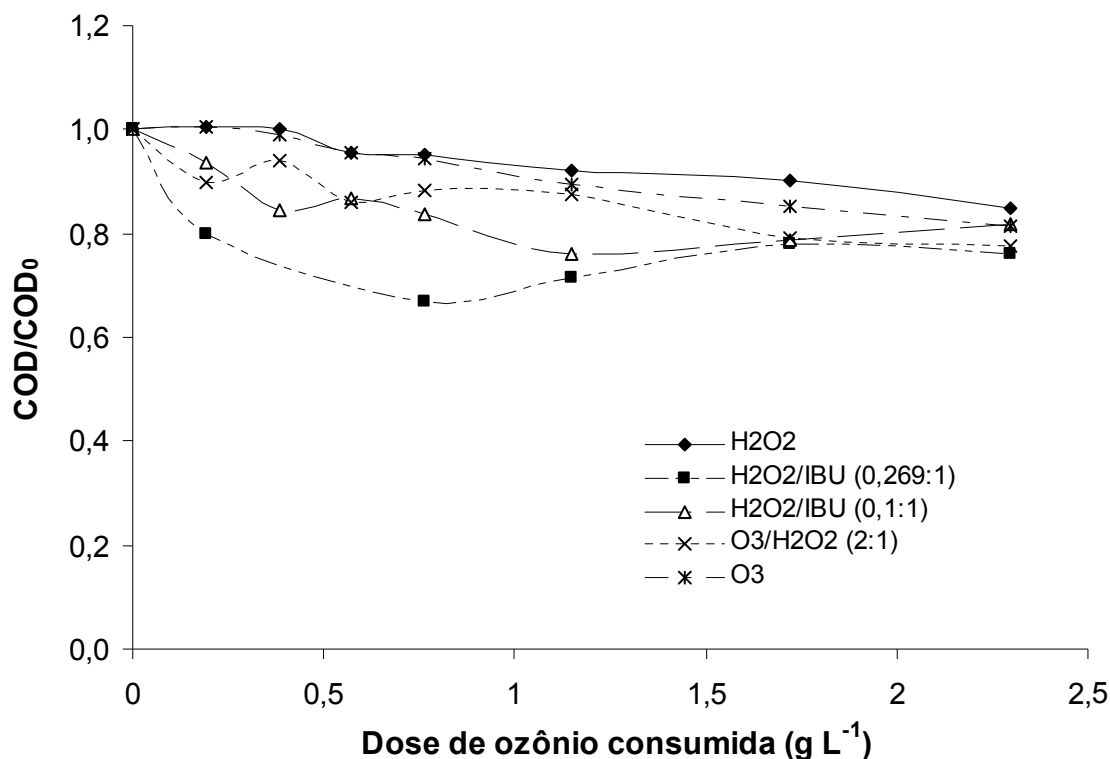


Figura 71: Remoção de COD em soluções de 200 mg L⁻¹ de IBU em função do tempo de reação com adição de H₂O₂. Concentrações de H₂O₂ de 0,80 g L⁻¹ (-◆-), 0,003 g L⁻¹ (-Δ-), 0,009 g L⁻¹ (-■-) e 0,80 g L⁻¹ (-x-).

4.2.2.8. Ozonização combinada com UV-vis e H₂O₂ (O₃/UV-vis/H₂O₂)

A junção das três técnicas de oxidação: O₃, UV-vis e H₂O₂, possibilita um aumento no poder oxidativo do tratamento, visto que tanto a radiação UV-vis quanto o peróxido de hidrogênio contribuem para uma maior formação de radicais OH no meio reacional, conforme descrito nas Equações de 22 a 26. Para esse estudo foi utilizada a razão molar H₂O₂:IBU (0,1:1), uma vez que foi constatado que após 1 hora de reação entre o O₃ e o H₂O₂, havia a presença do peróxido de hidrogênio no meio reacional, confirmando um excesso desse oxidante.

Com bases nos resultados, apresentados na Figura 72, é possível concluir que a radiação UV-vis contribuiu para um aumento na remoção do IBU nos minutos iniciais, mas esse aumento não se estendeu durante todo o tratamento, chegando a um valor final de

remoção de IBU igual a 90 %, não muito diferente dos resultados obtidos para O₃ e O₃/H₂O₂.

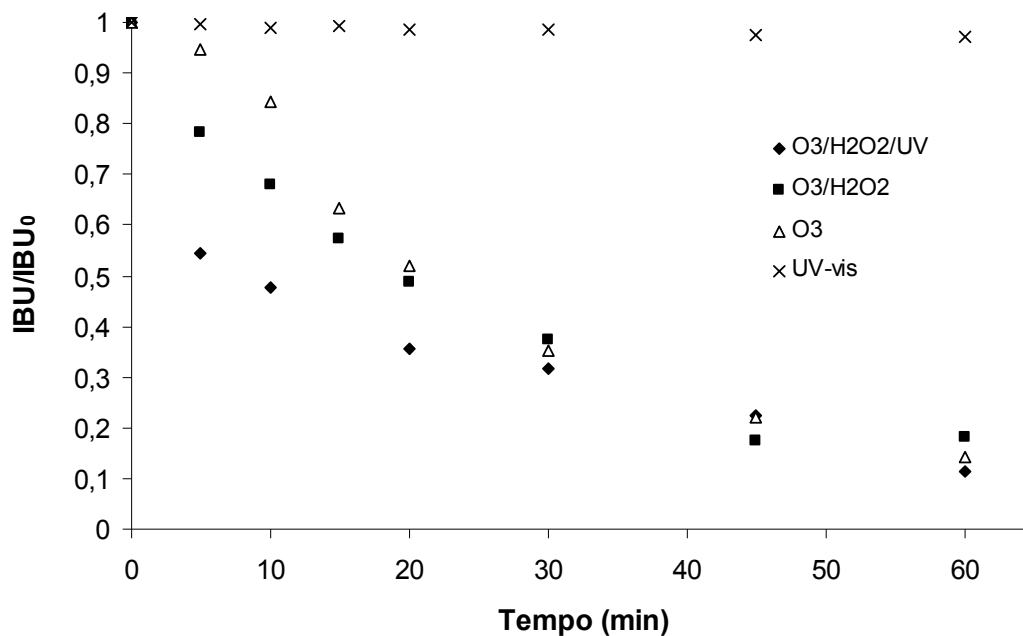


Figura 72: Avaliação da junção dos processos oxidativos na remoção de 200 mg L⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃, razão molar H₂O₂:IBU (0,1:1) e 0,003 g L⁻¹ de H₂O₂.

No que diz respeito à mineralização, conforme Figura 73, a contribuição da radiação UV-vis para o processo O₃/H₂O₂ foi praticamente insignificante.

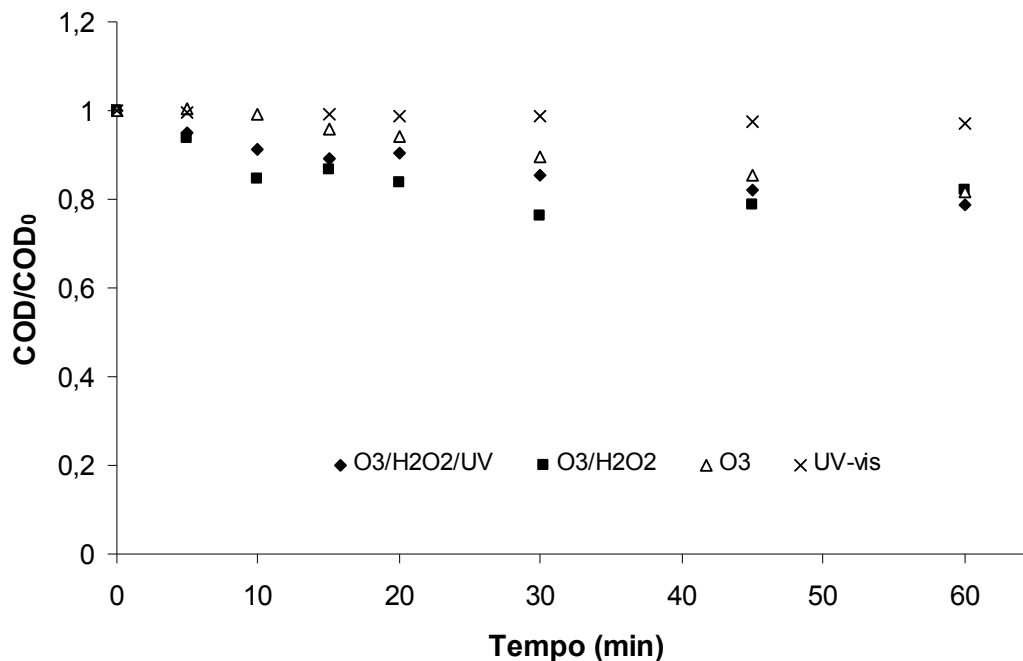


Figura 73: Avaliação da junção dos processos oxidativos na mineralização de 200 mg L^{-1} de IBU. Volume do reator = $1,5 \text{ L}$, utilizando $15,3 \text{ g m}^{-3}$ e 150 L h^{-1} de O_3 , razão molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{IBU}$ (0,1:1) e $0,003 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Uma comparação entre os valores da DBO das soluções finais foi realizada para se avaliar a biodegradabilidade das soluções. No caso das soluções provenientes dos estudos onde o H_2O_2 foi utilizado, uma solução de sulfito de sódio foi adicionada para remover o H_2O_2 residual, visto que pode ser prejudicial às bactérias utilizadas no teste de DBO. Sendo assim, foi realizado também um teste de DBO para uma solução de sulfito de sódio na mesma concentração utilizada anteriormente (branco), de forma a se avaliar o efeito do sulfito sobre as bactérias. Os resultados mostraram que o sulfito de sódio não inibiu a atividade bacteriana. Na Figura 74 estão apresentados os resultados da DBO_5 para os diferentes processos. Observa-se que a combinação dos três processos diminuiu o valor da DBO_5 da solução final. Sendo assim, pode-se concluir que o acoplamento dos três processos não melhorou a qualidade da solução tratada, visto que a variação na remoção do IBU e na mineralização foi bastante pequena e o valor de DBO_5 final foi menor do que o do tratamento com ozônio somente. Dessa forma não seria vantajoso o acoplamento do ozônio com os outros dois oxidantes.

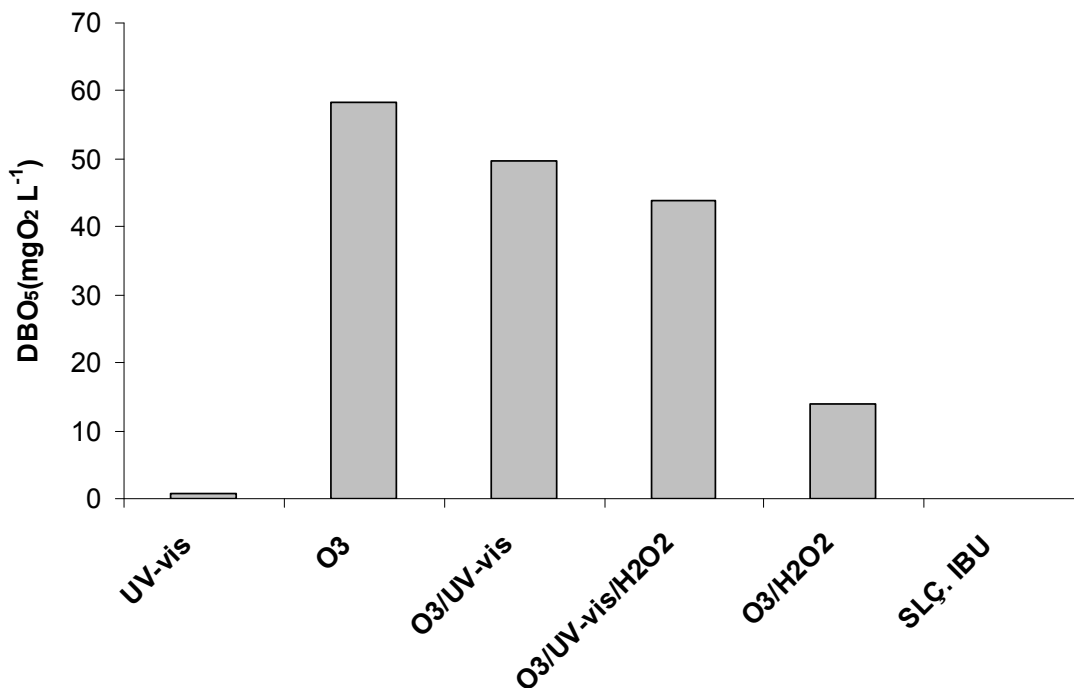


Figura 74: Avaliação da biodegradabilidade dos processos combinados para 200 mg L⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃, razão molar H₂O₂:IBU (0,1:1) (0,003 g L⁻¹ de H₂O₂), t_{irradiação} = 1 h, sem ajuste de pH.

4.2.2.9. Ozonização combinada com Fe(III) e UV-vis (O₃/Fe(III)/UV-vis)

A adição de íons de ferro (Fe³⁺ ou Fe²⁺) tem sido citada na literatura como uma forma de se acelerar o processo de oxidação por O₃/UV-vis de muito poluentes (Ruppert *et al.*, 1994; Abe & Tanaka, 1997, 1999) (Equações 41 a 44). Para esse estudo utilizou-se concentração de ferro de 10 mg L⁻¹. A avaliação dos resultados, apresentados na Figura 75, mostra que realmente houve uma melhora na degradação da solução de IBU, chegando a atingir praticamente 100 % de remoção. Esse valor até o momento só tinha sido alcançado pela técnica O₃/H₂O₂ (2:1), onde uma alta concentração de peróxido havia sido utilizada.

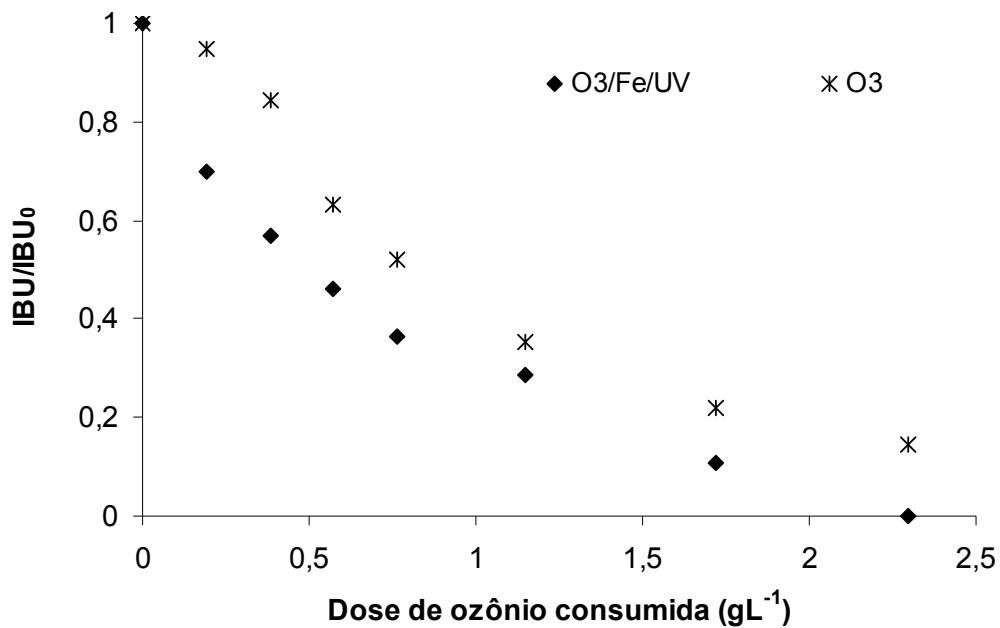


Figura 75: Avaliação da adição de Fe(III)/UV-vis a ozonização na degradação de 200 mg L⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃, volume do reator = 1,5 L, t_{irradiação} = 1 h, sem ajuste de pH.

No que diz respeito à mineralização, conforme Figura 76, também foi observado um aumento na sua remoção do carbono, chegando a atingir 40 %.

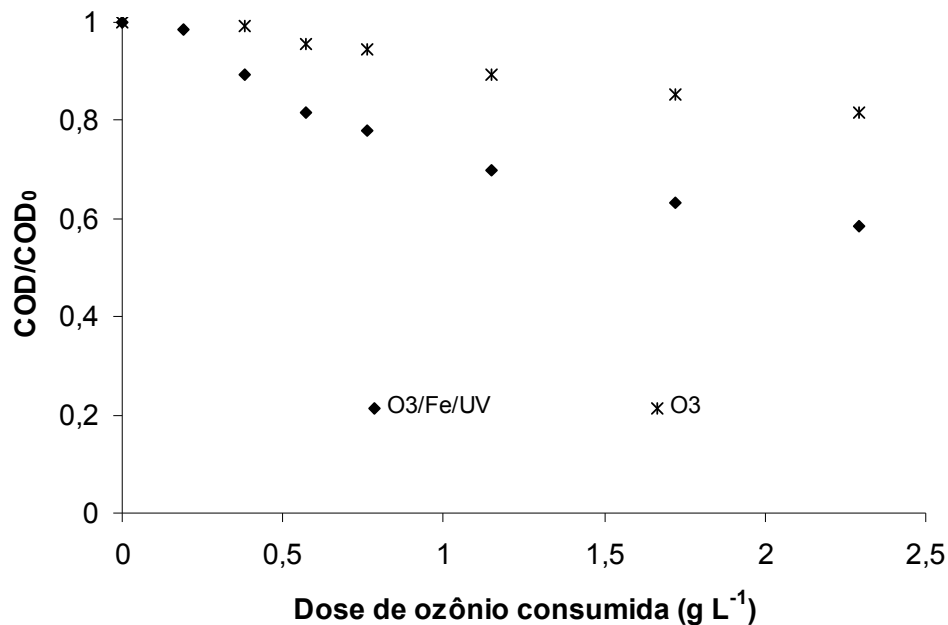


Figura 76: Avaliação da adição de Fe(III)/UV-vis a ozonização de 200 mg L⁻¹ de IBU. Volume do reator = 1,5 L, utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃, t_{irradiação} = 1 h, sem ajuste de pH.

No caso do tratamento com O₃/Fe(III)/UV-vis, a pH livre, três processos devem ser considerados no aumento da eficiência do tratamento. Por um lado, as espécies Fe(III) sofrem um processo de foto-redução com a radiação UV-vis, resultando em um aumento da concentração de Fe(II) e de radicais OH de acordo com as Equação 32 (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996; Mazellier *et al.*, 1997).

Por outro lado, é considerado que o Fe(III) aumenta o número de radicais OH por meio da redução do O₃ com o Fe²⁺, conforme Equações 42 e 43 (Ruppert *et al.*, 1993; Abe & Tanaka, 1999), similar ao mecanismo proposto para reação de foto-Fenton. Além do mais, a oxidação inicial dos poluentes orgânicos gera intermediários oxigenados, por exemplo, intermediários com grupo funcional carboxílico, que reagem com Fe(III) e formam complexos. Esses complexos são também foto-reativos e produzem CO₂, radicais orgânicos e íons ferrosos sob radiação, conforme Equação 33, contribuindo para a mineralização desses poluentes sem a participação dos radicais OH (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1996; Abe & Tanaka, 1999).

4.2.3. Comparação dos Diferentes Processos na Degradação e Mineralização do IBU

Nesse item são comparados os resultados de remoção e mineralização obtidos pelos diferentes tratamentos aplicados a uma solução de IBU. A Figura 77 apresenta os resultados obtidos para a remoção do ibuprofeno. Observa-se que nos minutos iniciais o tratamento com $O_3/UV-vis/H_2O_2$ foi o que apresentou uma maior remoção no início da reação, mas logo depois essa queda já não se apresenta tão acentuada. O tratamento mais eficiente, em termos de remoção do ibuprofeno foi o $O_3/UV-vis/Fe(III)$, que após 1 hora de reação alcançou uma remoção de 99,9 %. Sendo assim, pode-se concluir que a contribuição do $Fe(III)$ para o sistema $O_3/UV-vis$ foi importante, uma vez que a remoção do IBU por $O_3/UV-vis$ não passou de 80 %.

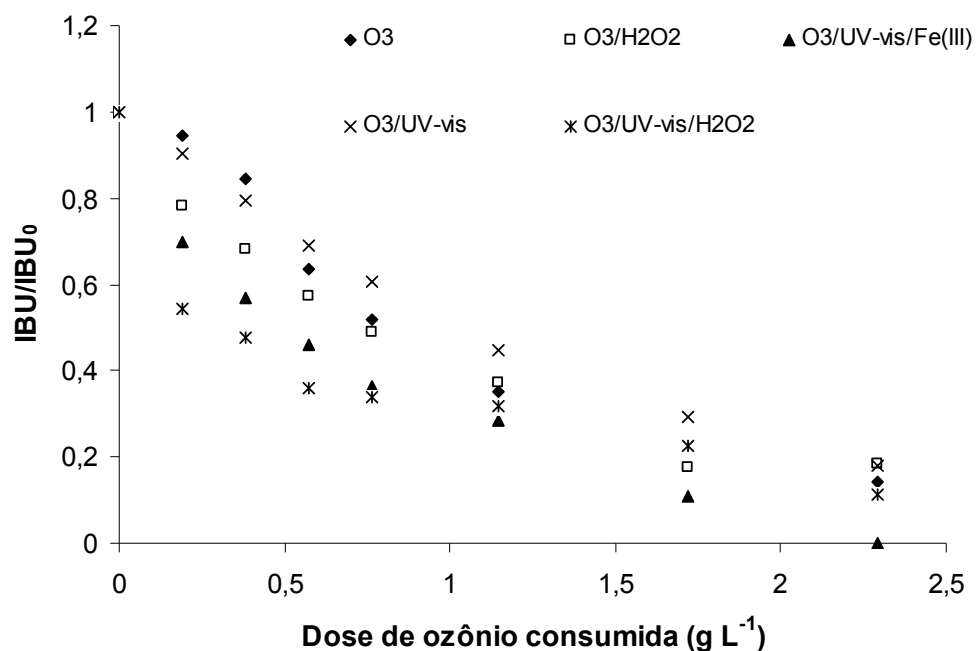


Figura 77: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de $200 mgL^{-1}$ de IBU. Utilizando $15,3 g m^{-3}$ e $150 L h^{-1}$ de O_3 e $0,003 g L^{-1}$ de H_2O_2 , $t_{irradiação} = 1 h$, volume do reator = $1,5 L$, sem ajuste de pH.

No que diz respeito à mineralização da solução de IBU, os resultados apresentados na Figura 78 mostram que o tratamento com $O_3/UV\text{-vis}/Fe(III)$ foi o que obteve a maior remoção de matéria orgânica.

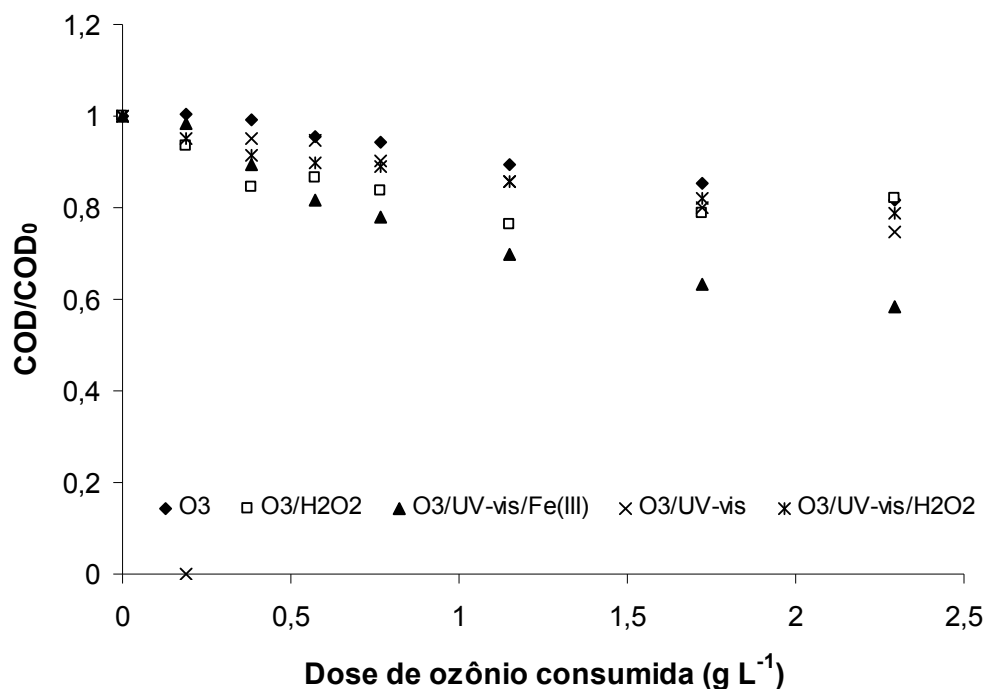


Figura 78: Comparação entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L⁻¹ de IBU. Utilizando 15,3 g m⁻³ e 150 L h⁻¹ de O₃ e 0,003 g L⁻¹ de H₂O₂, t_{irradiação} = 1 h, volume do reator = 1,5 L, sem ajuste de pH.

Para uma melhor conclusão a respeito de qual dos tratamentos empregados foi o de maior eficiência na degradação de uma solução de 200 mg L⁻¹ de IBU, foi avaliada também a biodegradabilidade das soluções após 1 hora de tratamento. Para essa avaliação foi escolhido o parâmetro DBO₅/COD. A avaliação dos resultados, apresentados na Figura 79, indica que a combinação $O_3/UV\text{-vis}/Fe(III)$ foi a que se apresentou mais eficiente, uma vez que esse tratamento possibilitou uma remoção quase que total do IBU, assim como a maior mineralização e maior biodegradabilidade. Sendo assim, conclui-se que o melhor tratamento foi aquele que combina o poder oxidativo do ozônio molecular junto com capacidade de geração de radicais OH, um oxidante mais forte que o O₃, pelo

sistema UV-vis/Fe(III). Não esquecendo de comentar também que a presença dos íons Fe^{3+} no meio reacional favorece a formação dos radicais orgânicos.

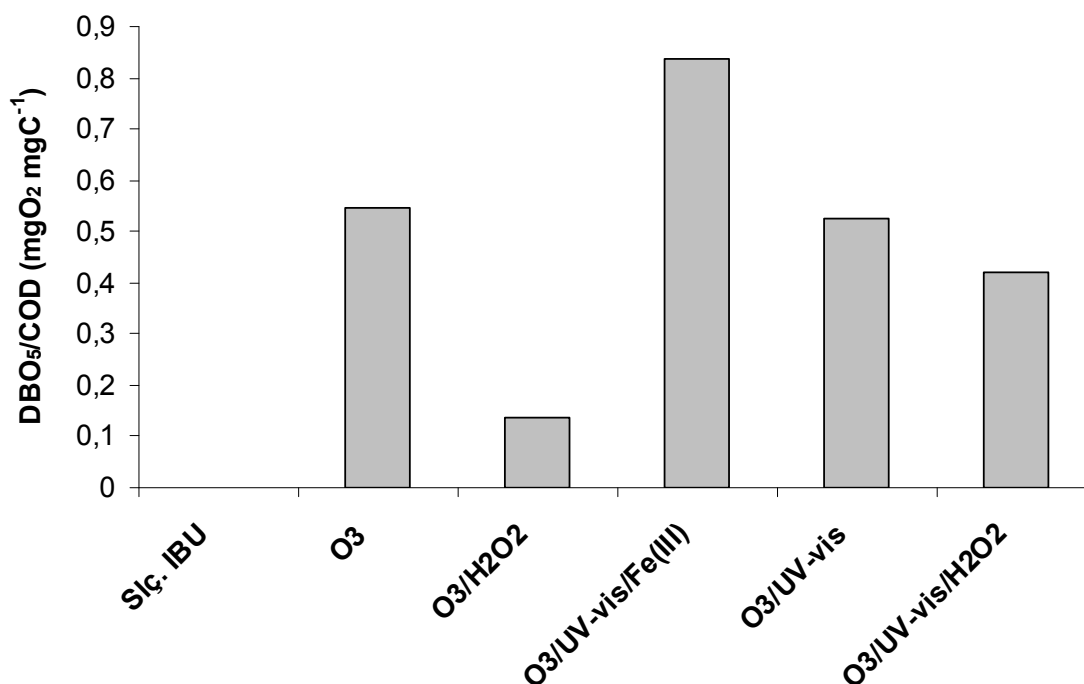


Figura 79: Avaliação da biodegradabilidade das soluções finais dos diferentes tratamentos utilizados na degradação de 200 mg L^{-1} de IBU. Utilizando $15,3 \text{ g m}^{-3}$ e 150 L h^{-1} de O_3 , e $0,003 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 , $t_{\text{irradiação}} = 1 \text{ h}$, volume do reator = $1,5 \text{ L}$, sem ajuste de pH.

4.2.4. Identificação dos Intermediários e Mecanismos de Degradação

Um estudo de identificação dos produtos formados durante a ozonização foi realizado com o objetivo de propor um mecanismo de degradação do IBU. A detecção e a completa identificação dos intermediários formados foram possíveis através de análises de HPLC/EM-TOF. O sistema HPLC/EM-TOF é uma técnica analítica poderosa e suas vantagens foram previamente apresentadas no item 4.1.4 (Pérez Estrada *et al.*, 2005c; Torre-Carbot *et al.*, 2006). A composição elementar correta pode ser determinada principalmente pelo conhecimento da molécula original que está sendo estudada e pelo

mecanismo de oxidação que está sendo empregado. Por meio desse procedimento 6 intermediários principais, isto é, aqueles que apresentaram uma abundância considerável puderam ser identificados, como mostra a Tabela 26. A ocorrência de mais de 6 átomos de carbonos em suas estruturas indica que eles originam da estrutura principal do ibuprofeno com o seu anel aromático preservado.

Tabela 26: Medidas exatas de massa obtidas através dos espectros HPLC/EM-TOF dos produtos protonados identificados do ibuprofeno.

Composto	Tempo de Retenção (min)	Fórmula	Massa Calculada (m/z)	Massa Esperada (m/z)	Erro em mg L ⁻¹	DBE
D1	3,40	C ₁₃ H ₁₇ O ₃	221,1183	221,1181	-0,9867	5,5
D2	3,40	C ₁₂ H ₁₇ O	177,1284	177,1281	-2,1955	4,5
D3	3,40	C ₁₂ H ₁₅ O	175,1128	175,1127	-0,7927	5,5
D4	2,89	C ₁₁ H ₁₅ O ₄	211,0975	211,0970	-2,7605	4,5
D5	2,89	C ₁₀ H ₁₅ O ₂	167,1077	167,1078	-1,5167	3,5
D6	2,89	C ₉ H ₉ O	133,0658	133,0656	-2,1687	5,5

Baseado nesses resultados, uma visão geral do mecanismo de oxidação do ibuprofeno pela ozonização é representado na Figura 80. Uma análise dos produtos formados sugere que a oxidação do IBU pelo ozônio ocorre, em sua maior parte, pelo ataque ao carbono carboxílico ou pela hidroxilação da estrutura principal do ibuprofeno. A ocorrência desses intermediários corrobora com os resultados obtidos nas análises de absorvância a 254 nm, que indica um aumento na quantidade de compostos que apresentam na sua estrutura ligações duplas conjugadas, conforme a Figura 54.

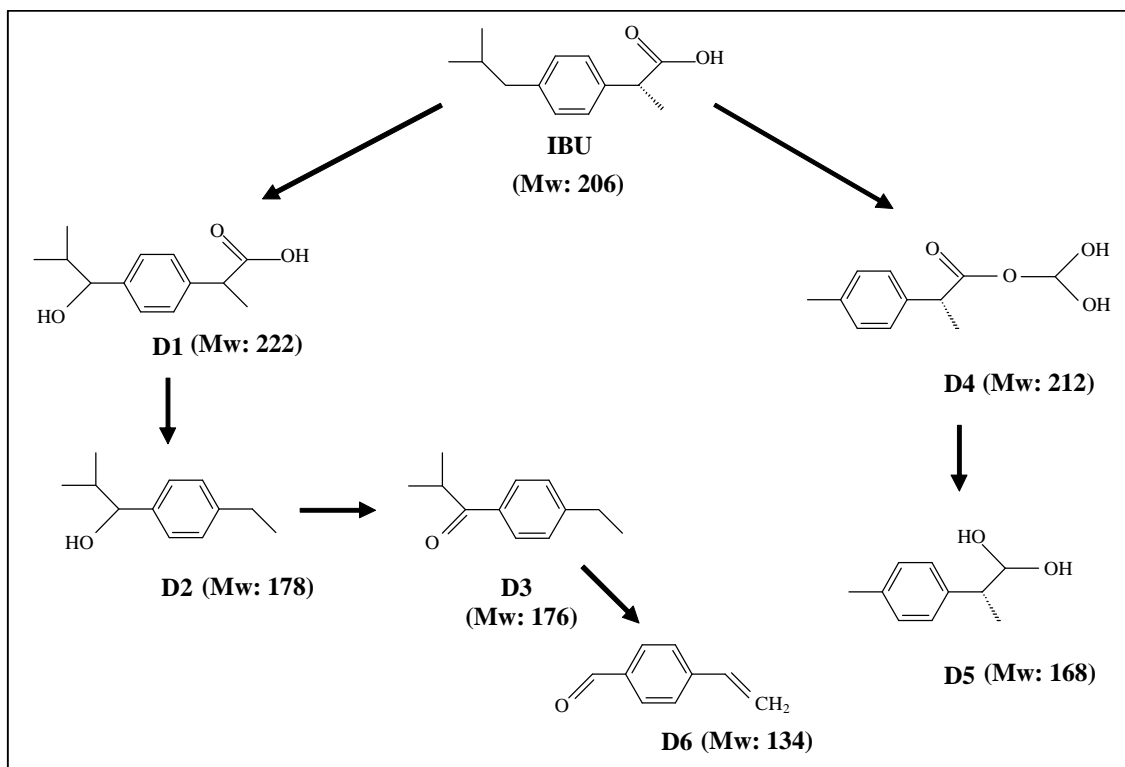


Figura 80: Mecanismo proposto para a degradação do ibuprofeno pela ozonização.

4.3. Naproxeno

4.3.1. Experimentos Prévios com O₂

Um ensaio prévio foi realizado para se avaliar o efeito do borbulhamento de oxigênio (“Stripping”) em uma amostra de 100 mg L⁻¹ de naproxeno (NPX). Para esse ensaio utilizou-se um reator de 1 L, com fluxo de O₂ de 50 L h⁻¹ e sem controle da temperatura e do pH, apenas o monitoramento. A avaliação dos resultados, apresentados na Figura 81, mostra que após 1 hora de borbulhamento não houve remoção do NPX e COT.

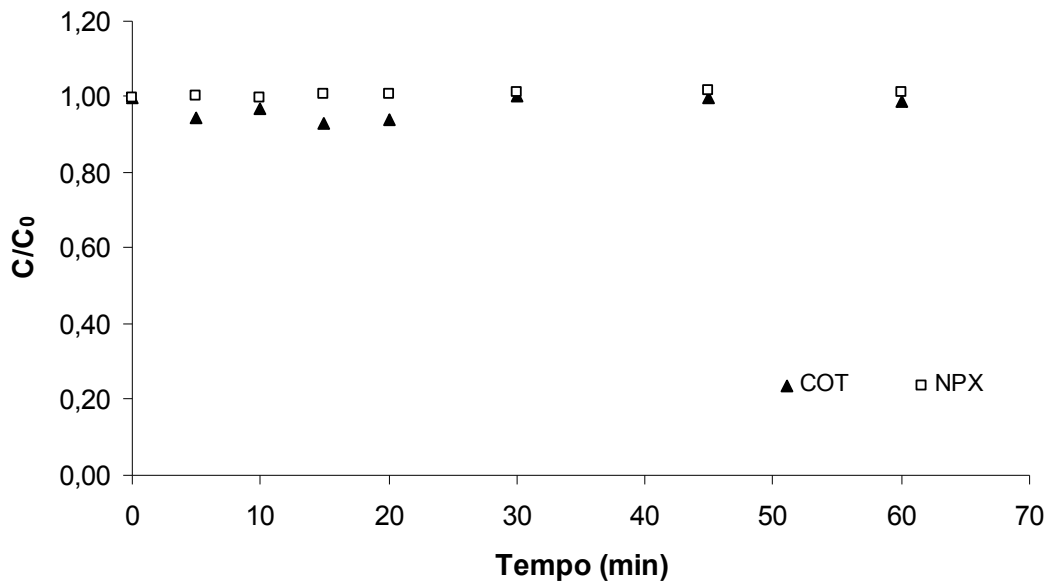


Figura 81: Remoção de 100 mg L⁻¹ de NPX e COT por borbulhamento de O₂. Sem ajuste de pH e controle de temperatura.

4.3.2. Ozonização do Naproxeno

Foram avaliados os efeitos das variações na concentração inicial de NPX, da concentração do ozônio na entrada do reator, do pH da amostra e da temperatura do meio, durante 1 hora de ozonização. Foram também avaliadas a biodegradabilidade e a toxicidade da solução de fármaco ao longo do tratamento com ozônio.

4.3.2.1. Influência da concentração inicial de NPX

Foram estudadas três concentrações distintas de NPX: 50, 100 e 200 mg L⁻¹ utilizando uma concentração de ozônio de 8,7 g m⁻³ e um fluxo de gás (O₂ e O₃) de 50 L h⁻¹. As soluções foram mantidas em pH 7 por uma solução tampão fosfato e a temperatura foi monitorada, estando em torno dos 22 - 24 °C. Observa-se na Figura 82 que a degradação do NPX nas três concentrações estudadas é bastante rápida, podendo atingir 100 % com apenas 10 min de ozonização. Como base nesses resultados e com o intuito de se trabalhar com concentrações menores de fármaco, optou-se por realizar os demais

experimentos com uma concentração de NPX de 100 mg L⁻¹. Com essa concentração foi possível observar a remoção do NPX, já que com 50 mg L⁻¹ a queda na concentração foi muito rápida.

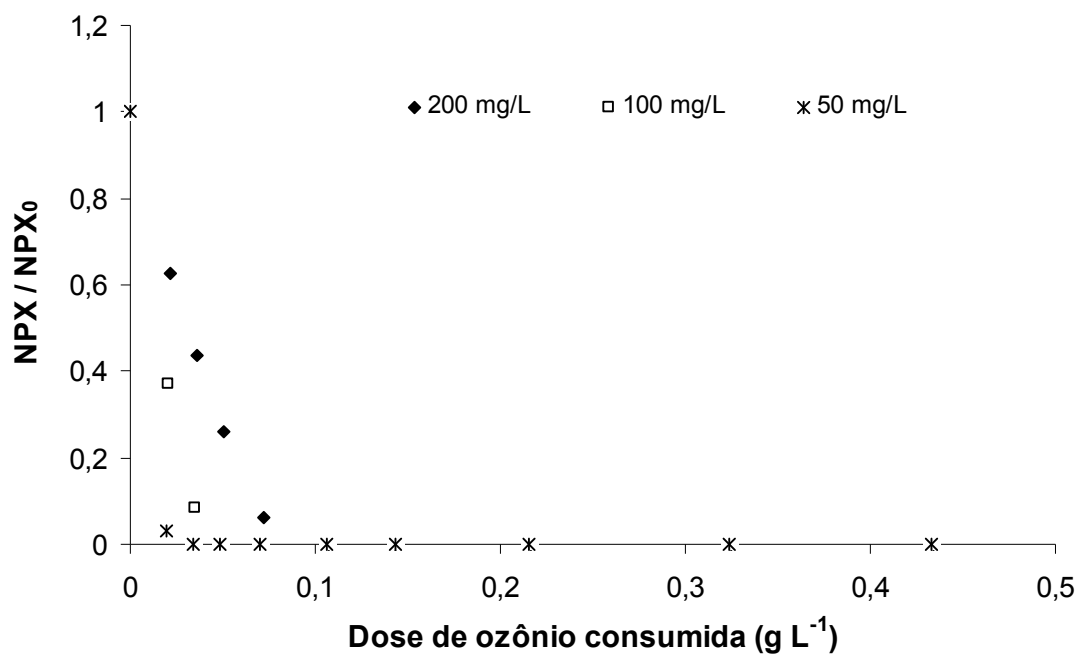


Figura 82: Remoção de NPX em função da dose de ozônio consumida para soluções com diferentes concentrações iniciais de NPX. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃.

Na Figura 83 estão apresentados os resultados de remoção do COT em função da dose de ozônio consumida. Observa-se que o valor máximo de remoção foi de 34% para a menor concentração de NPX. Assim, pode-se concluir que a ozonização leva a oxidação da molécula de NPX, mas a sua degradação completa levando a uma total mineralização, ocorre mais lentamente.

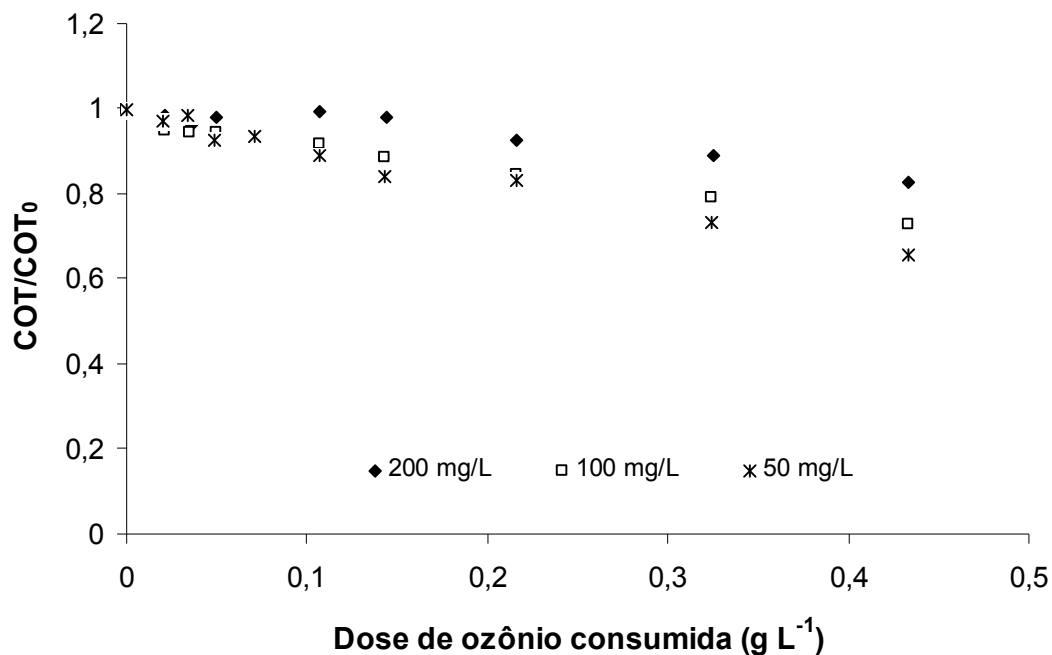


Figura 83: Remoção de COT em função da dose de ozônio consumida para soluções com diferentes concentrações iniciais de NPX. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 .

Outro parâmetro experimental importante no estudo da ozonização é o coeficiente estequiométrico, que indica, aproximadamente, quantos moles de ozônio são necessários para degradar 1 mol de NPX. A determinação do coeficiente estequiométrico deve ser realizada nos minutos iniciais de reação, de forma a garantir que o ozônio que entra no reator estará sendo utilizado somente na oxidação do NPX e não dos intermediários formados. Foram realizados experimentos nas três concentrações estudadas de NPX e com tempo de amostragem de 1 minuto. É possível observar na Figura 84 que a partir de 100 mg L^{-1} de NPX o valor do coeficiente estequiométrico está em torno de 2,4.

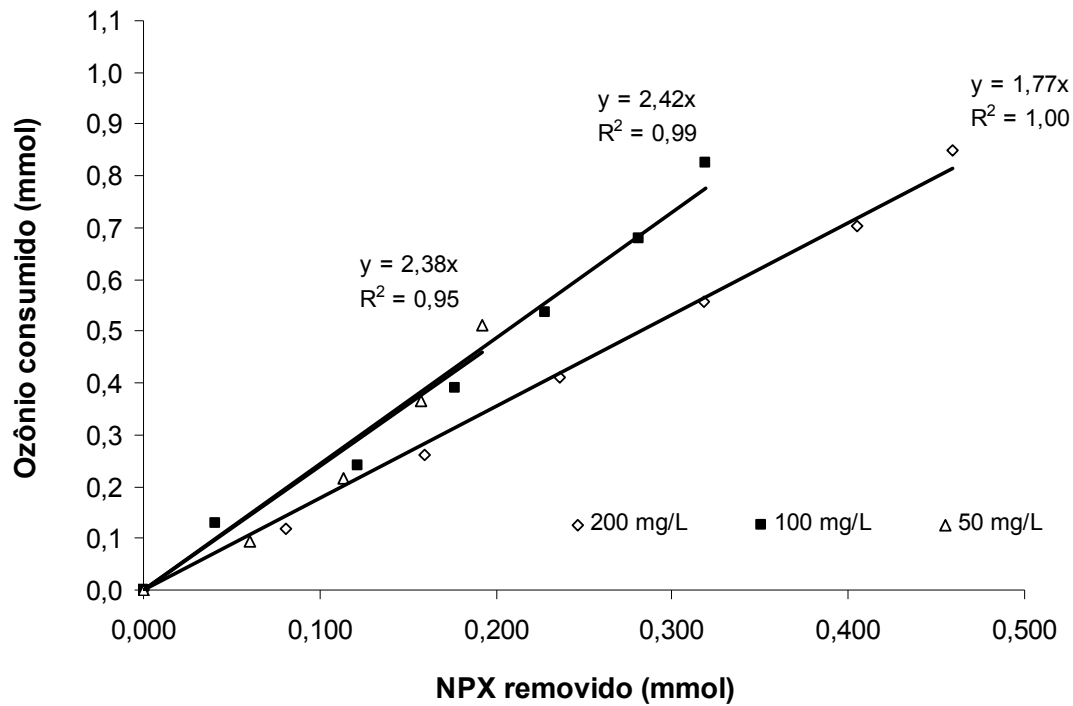


Figura 84: Determinação do coeficiente estequiométrico da reação entre o ozônio e o NPX. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 , sem controle do pH.

Um outro ponto importante é o monitoramento da concentração de ozônio consumido ao longo da ozonização. Analisando os resultados apresentados na Figura 85 é possível observar que quanto menor a concentração do fármaco mais rápido o consumo de ozônio se torna constante. Tal comportamento era de se esperar. Quando a remoção do NPX atingiu 100 % o consumo de ozônio passou a ser constante, sendo assim, o ozônio estava sendo empregado a uma taxa constante na oxidação dos produtos de degradação do NPX.

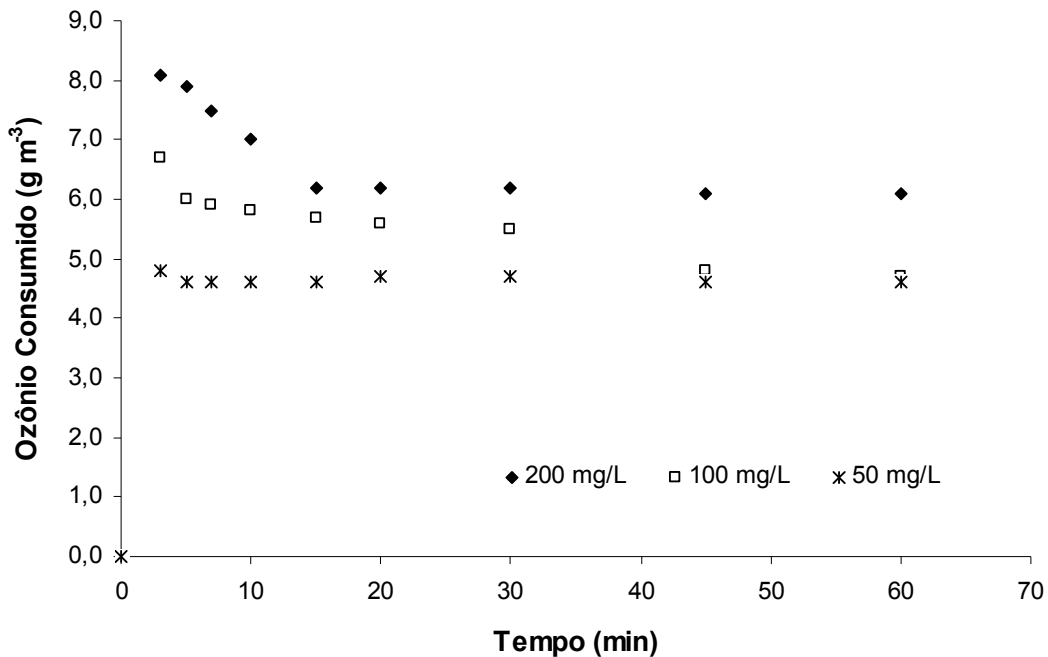


Figura 85: Concentração de ozônio consumido em função do tempo para soluções com diferentes concentrações iniciais de NPX. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 , sem controle do pH.

4.3.2.2. Efeito da concentração de ozônio

Analisando os resultados anteriores (Figura 82) foi possível observar que a remoção total do NPX foi atingida em poucos minutos. Na Figura 86 estão apresentados os resultados para a remoção e mineralização do NPX utilizando-se duas concentrações de ozônio no gás da entrada do reator. Observa-se que o aumento da dose de ozônio aplicada leva a um aumento na mineralização, de aproximadamente 10 %, nos 15 min finais de reação. Esses resultados já eram esperados, no entanto, esses dados corroboram com os obtidos na Figura 83, ou seja, a mineralização do NPX é lenta. Esses resultados são de extrema importância, pois mostram que os intermediários que estão sendo formados são de difícil degradação pelo ozônio.

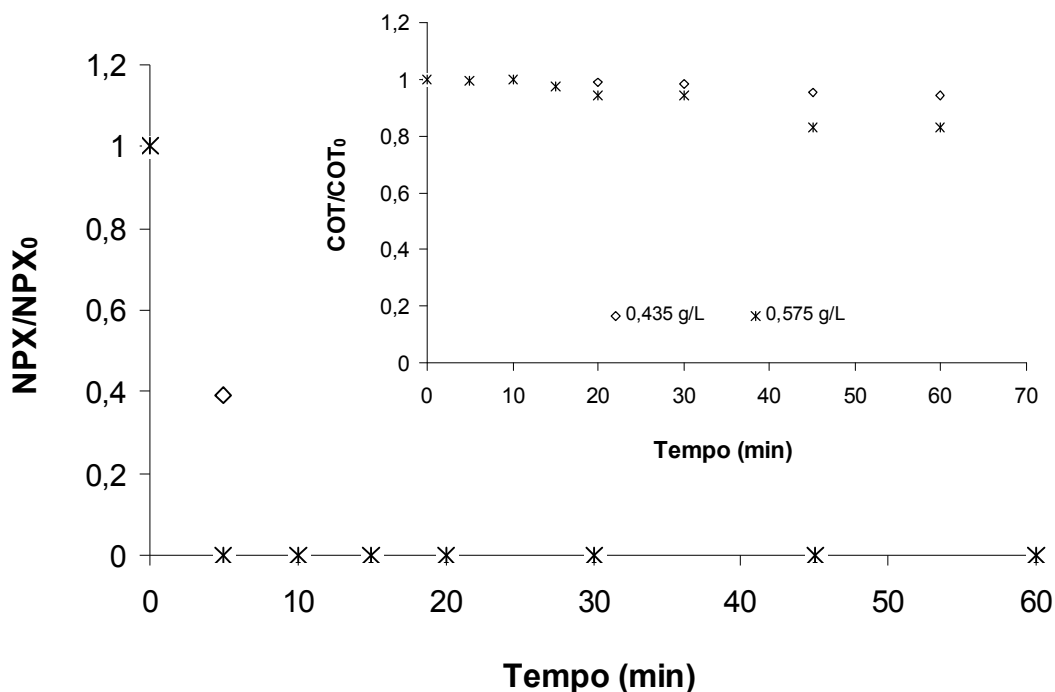


Figura 86: Remoção e mineralização de 100 mg L⁻¹ de NPX em função do tempo de ozonização com diferentes concentrações de ozônio na entrada do reator. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem controle do pH.

4.3.2.3. Influência do pH

É sabido da literatura que o pH do meio reacional é uma variável importante na determinação da cinética e no mecanismo da reação de ozonização. Os dois agentes oxidantes envolvidos nesse processo, atuam de forma diferente no processo de ozonização. O ozônio molecular é um oxidante seletivo, enquanto que o radical OH não o é, além de ser muito importante para a oxidação dos compostos que apresentam uma maior resistência a oxidação pelo ozônio. O pH do meio afeta essa ação dupla do ozônio sobre a matéria orgânica, que pode ser direta (ozônio molecular) ou indireta (via radicalar). Como comentado anteriormente, esses mecanismos diferentes de reação conduzem a diferentes produtos de oxidação e são controlados por modelos cinéticos diferentes. Em pH baixo, o ozônio se encontra na forma de ozônio molecular e reage principalmente com compostos que apresentam grupos funcionais específicos por meio de reações seletivas, como adições eletrofílicas, nucleofílicas ou dipolo (exemplo de

mecanismo direto). Por outro lado, em condições de pH básico, o ozônio se decompõe gerando radicais OH, que são espécies fortemente oxidantes que reagem de forma não seletiva com uma grande gama de compostos orgânicos e inorgânicos em água (exemplo de reação indireta). Normalmente, em condições ácidas (pH <4) a reação direta predomina. Na faixa de pH entre 4 e 9 as duas formas de reação estão presentes, e em condições básicas (pH >9) a reação indireta prevalece (Staehelin & Hoigné, 1982).

Os primeiros experimentos foram realizados em pH 7, 11 e sem ajuste (~6,5). Não foi possível avaliar os efeitos da ozonização do NPX em pH ácido, devido ao fato que o NPX precipita nesse pH, pois apresenta pKa 4,2 (Fillet *et al.*, 1998). Segundo a Figura 87, observa-se que nos três casos o NPX foi totalmente degradado em apenas 30 min de oxidação. Observou-se que em pH 7 e livre a remoção foi mais rápida, quando comparada ao pH 11. Avaliando os resultados é possível concluir que o NPX é efetivamente degradado pelo ozônio, provavelmente devido à presença de ligações duplas na sua molécula. Tais ligações são de fácil oxidação pelo ozônio. Observou-se que a oxidação via radical OH é mais lenta para o NPX.

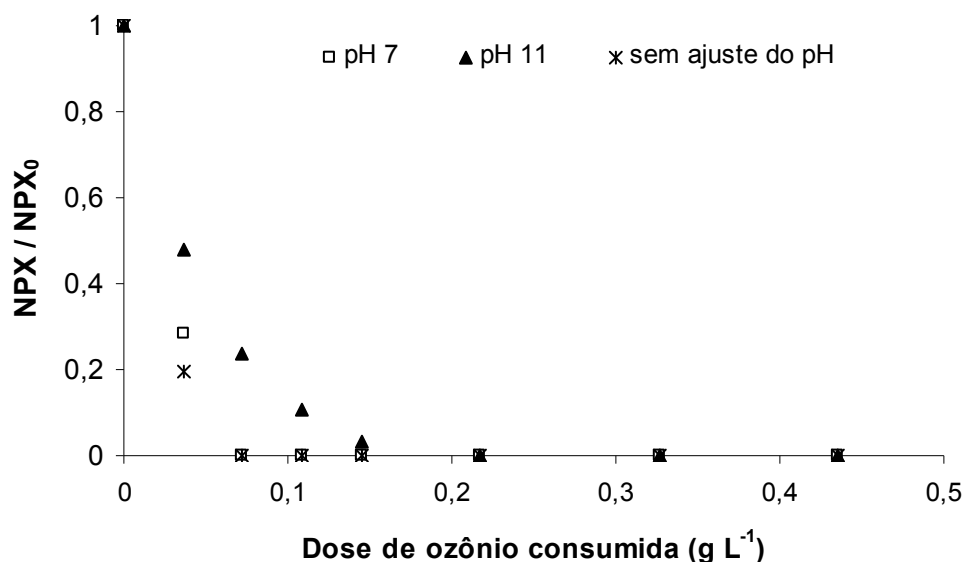


Figura 87: Remoção de 100 mg L⁻¹ de NPX em função da dose de ozônio consumida em diferentes pH. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃.

No que diz respeito à mineralização, observa-se na Figura 88 que em pH 11 a remoção foi maior, atingindo 20 % após 1 h de reação. Observa-se também, que não existiu uma diferença muito grande entre a mineralização a pH 7 e livre. Como na Figura 87 observou-se que a remoção do NPX foi menor no pH 11, pode-se concluir que a mineralização está acontecendo pela degradação dos intermediários formados no pH 11, ou seja, os intermediários formados são mais susceptíveis à degradação pelo radical OH.

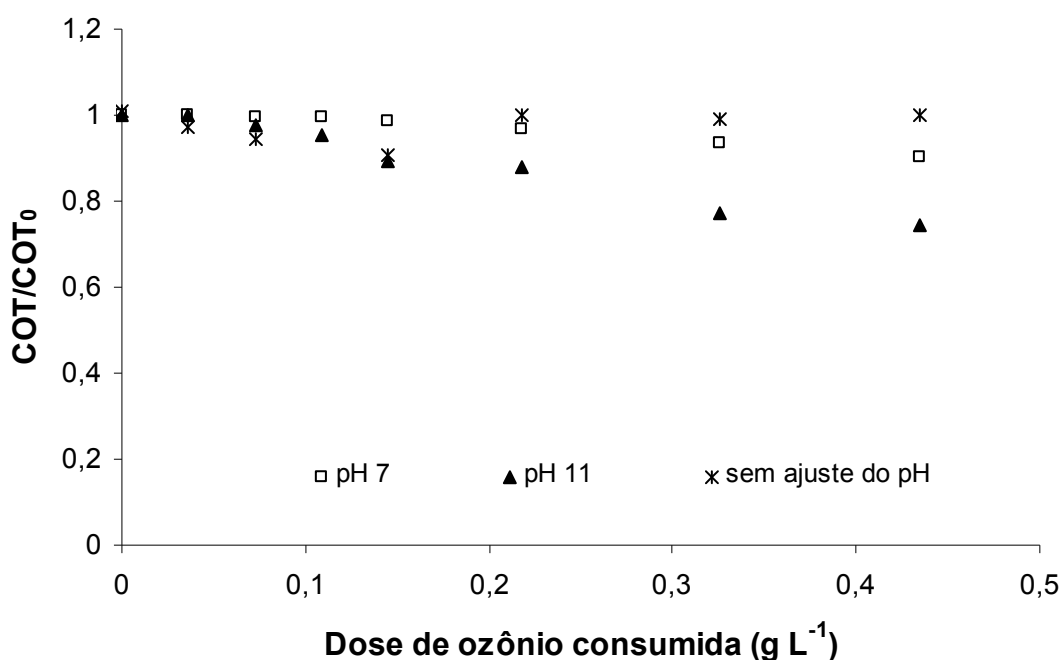


Figura 88: Mineralização de 100 mg L⁻¹ de NPX em função da dose de ozônio consumida a diferentes pH. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃.

Usualmente se utiliza um capturador de radicais OH para inibir a degradação de um contaminante pela via radicalar. Assim, é possível se avaliar a contribuição de cada um dos oxidantes (ozônio molecular e radicais OH) na remoção do contaminante. Para esse estudo o álcool terc-butanol foi escolhido como o capturador de radicais OH (3 mmol L⁻¹). O terc-butanol é um dos seqüestradores mais fortes utilizado para evitar a reação via radical OH na degradação de uma substância orgânica. A constante de reação do t-butanol com o radical OH é 6 x 10⁸ (mol L⁻¹)⁻¹ s⁻¹ (Buxton *et al.*, 1988) e 3 x 10⁻³ (mol L⁻¹)⁻¹

s⁻¹ com o ozônio (Hoigné & Bader, 1983b). Na Figura 89 observa-se claramente a contribuição dos radicais OH na remoção do NPX em pH 7 e a Tabela 27 apresenta os valores de moles de NPX removidos por tempo, nos dois casos. Conclui-se que, nessas condições experimentais, os radicais OH contribuem em quase 50 % na degradação do NPX.

Tabela 27: Taxa de remoção de NPX, na presença e ausência de t-BuOH.

t-BuOH (3 mmol L ⁻¹)	mmol _{removido} L ⁻¹ s ⁻¹
presença	0,0255
ausência	0,0429

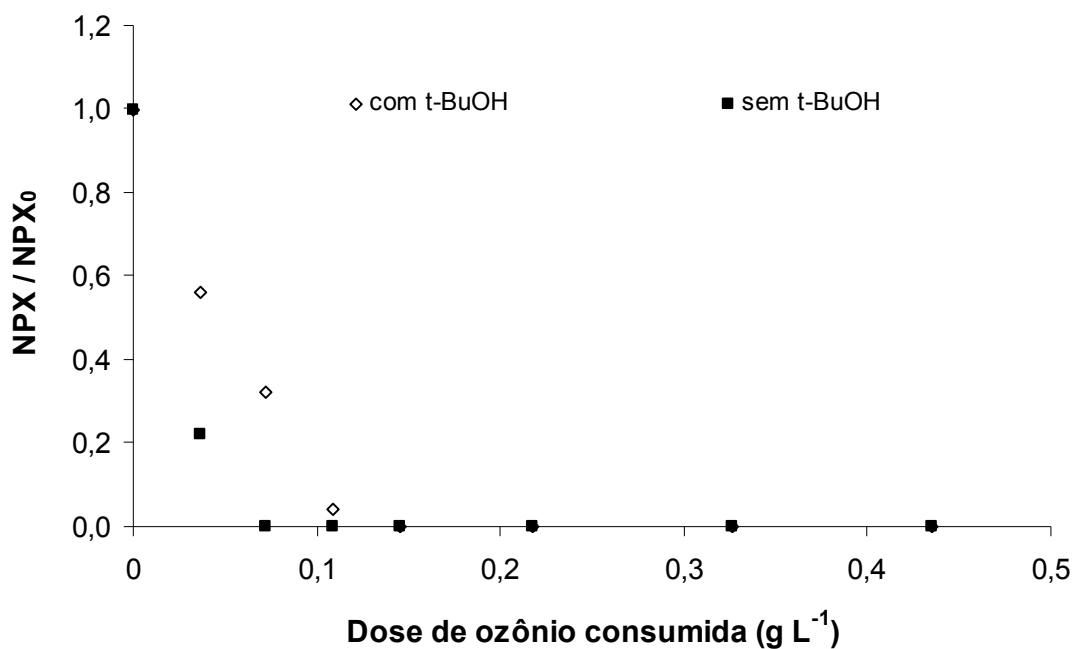


Figura 89: Remoção de 100 mg L⁻¹ de NPX em função da dose de ozônio consumido na presença e ausência de t-butanol. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, [t-BuOH] = 3 mmol L⁻¹.

4.3.2.4. Efeito da temperatura

Na avaliação da influência da temperatura na oxidação do NPX por ozônio foram empregadas 4 temperaturas distintas, variando entre 15 e 45 °C. Na Figura 90 estão apresentados os resultados obtidos e observa-se que nessa faixa de temperatura não houve alteração na remoção de NPX e nem mesmo de sua mineralização.

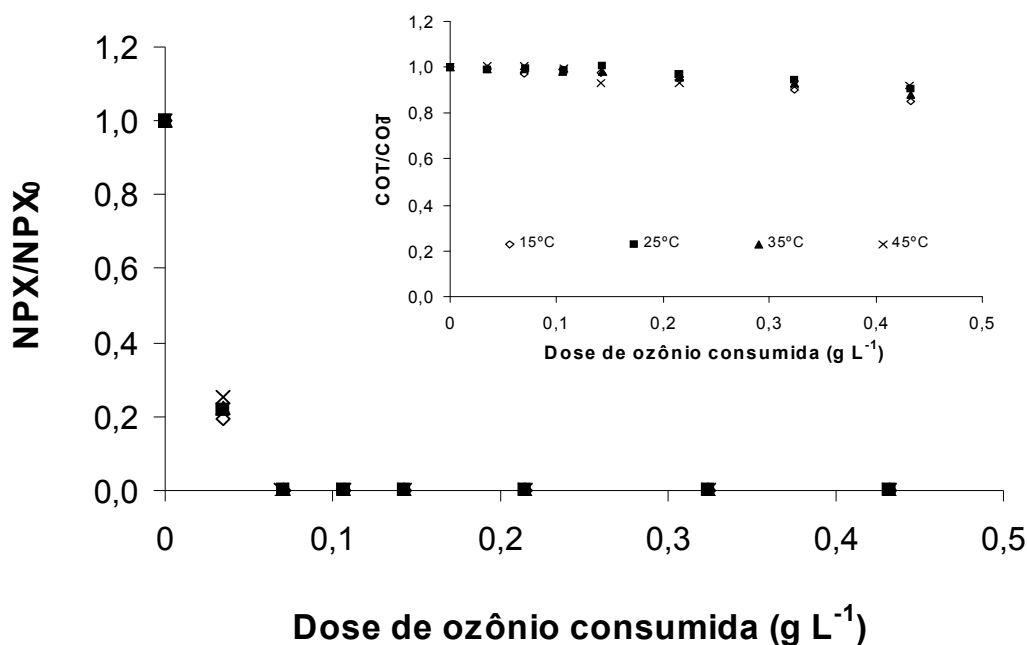


Figura 90: Influência da temperatura na remoção e na mineralização de 100 mg L⁻¹ de NPX. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem controle do pH..

4.3.2.5. Determinação da constante cinética

Para a determinação da constante cinética de reação entre o NPX e o ozônio molecular foi avaliada, primeiramente, a remoção do NPX em três pH distintos, próximos ao pH neutro. Os resultados, mostrados na Figura 91, provam que em torno do pH 7 a taxa de degradação do NPX é praticamente constante. A partir desses resultados foi

possível se determinar a constante cinética de pseudo-primeira ordem, descritas na Tabela 28.

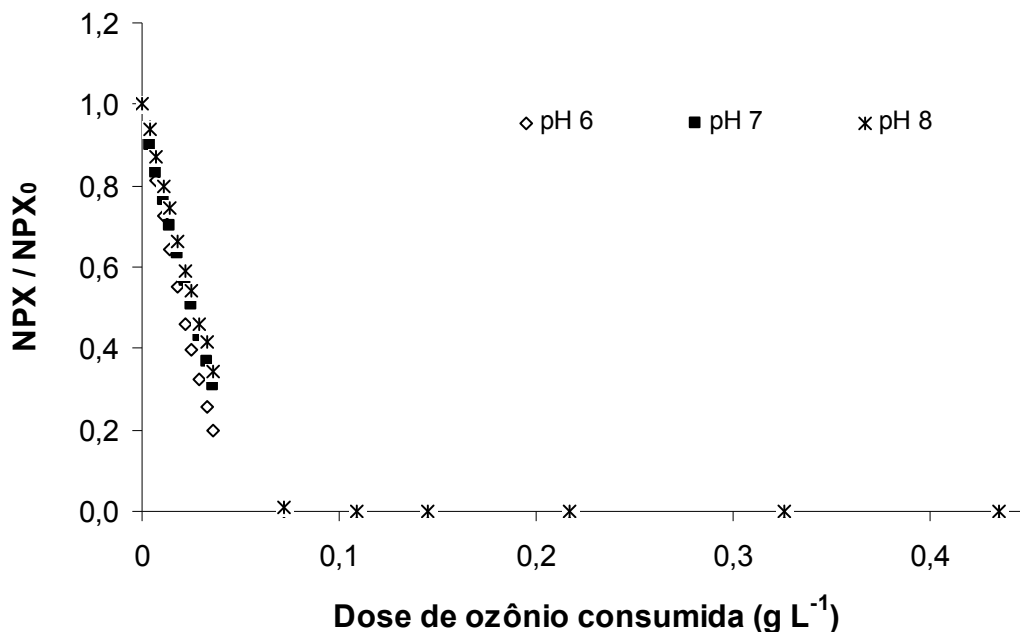


Figura 91: Remoção de 100 mg L⁻¹ de NPX em três pH distintos. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, [t-BuOH] = 10 mM.

Tabela 28: Constante cinética de pseudo-primeira ordem para o NPX em diferentes pH.

pH	k_A (s ⁻¹)
6	$3,5 \times 10^{-3}$
7	$3,0 \times 10^{-3}$
8	$2,4 \times 10^{-3}$

Na determinação da constante cinética de segunda ordem foi utilizado o mesmo método utilizado para o diclofenaco, o método de competição empregando como composto referência o fenol, em uma razão molar 1:1 em relação ao NPX. Para ter uma maior confiança no valor da constante encontrado foram realizados três experimentos. Observa-se na Figura 92 que os resultados apresentam uma excelente reprodutibilidade. Sabendo que o valor da constante de segunda ordem para o fenol, em pH 7 é $1,76 \times 10^6$

$(\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1}$ foi possível determinar uma constante de $1,024 \pm 0,03 \times 10^6 (\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o NPX. Esse valor se encontra uma ordem de grandeza maior do que o valor determinado por Huber *et al.* (2005), que foi de aproximadamente $5 \times 10^5 (\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1}$.

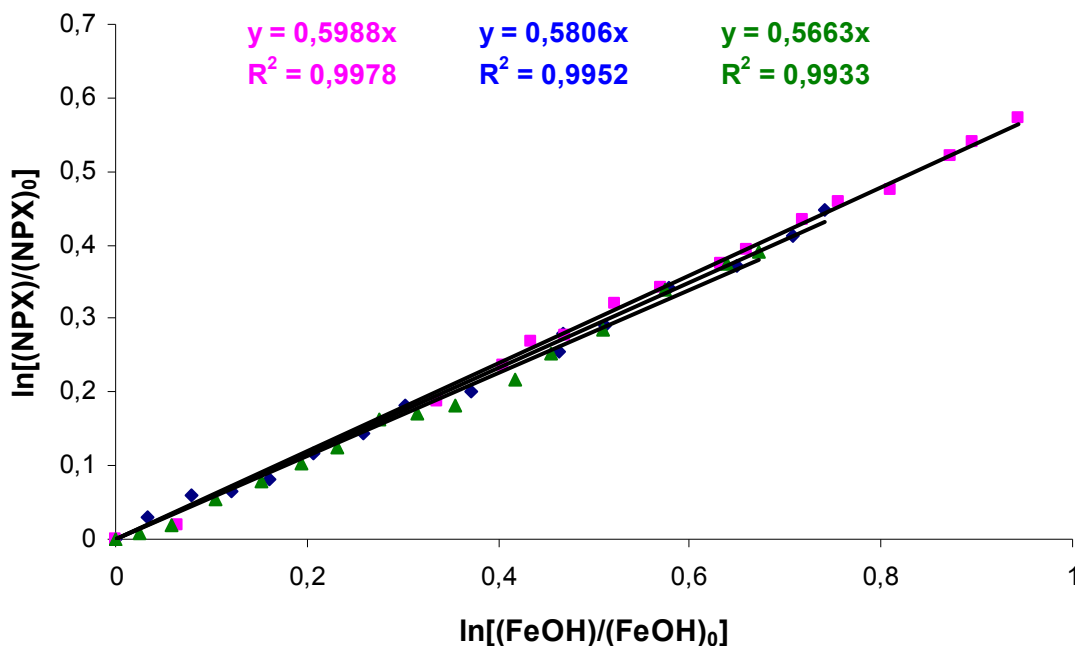


Figura 92: Remoção de 100 mg L^{-1} de NPX em pH 7. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 , $0,0817 \text{ g L}^{-1}$ de fenol e 10 mmol L^{-1} de t-BuOH.

4.3.2.6. Avaliação da biodegradabilidade e da toxicidade

A determinação da biodegradabilidade assim como da toxicidade da amostra antes e após o tratamento com ozônio é uma informação importante na avaliação do tratamento empregado. Para avaliar a biodegradabilidade foram determinadas as DBO_5 e realizando-se testes utilizando-se os reatores biológicos e a toxicidade foi avaliada pelo teste Microtox®.

4.3.2.6.1. Razões DBO/DQO e DQO/COT

Primeiramente foi realizada a avaliação da biodegradabilidade de uma solução de NPX de 100 mg L^{-1} e os resultados de DBO_5 indicam que a solução de NPX apresenta

baixíssima biodegradabilidade ($1,4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$). Esses resultados estão de acordo com os relatados no relatório final do projeto europeu POSEIDON.

Na Figura 93 está apresentado o monitoramento da DBO_5 e do COT ao longo de 1 h de ozonização. Observou-se que apesar da remoção do COT ser bastante pequena, não ultrapassando 10 %, a DBO_5 apresentou um aumento considerável em seu valor.

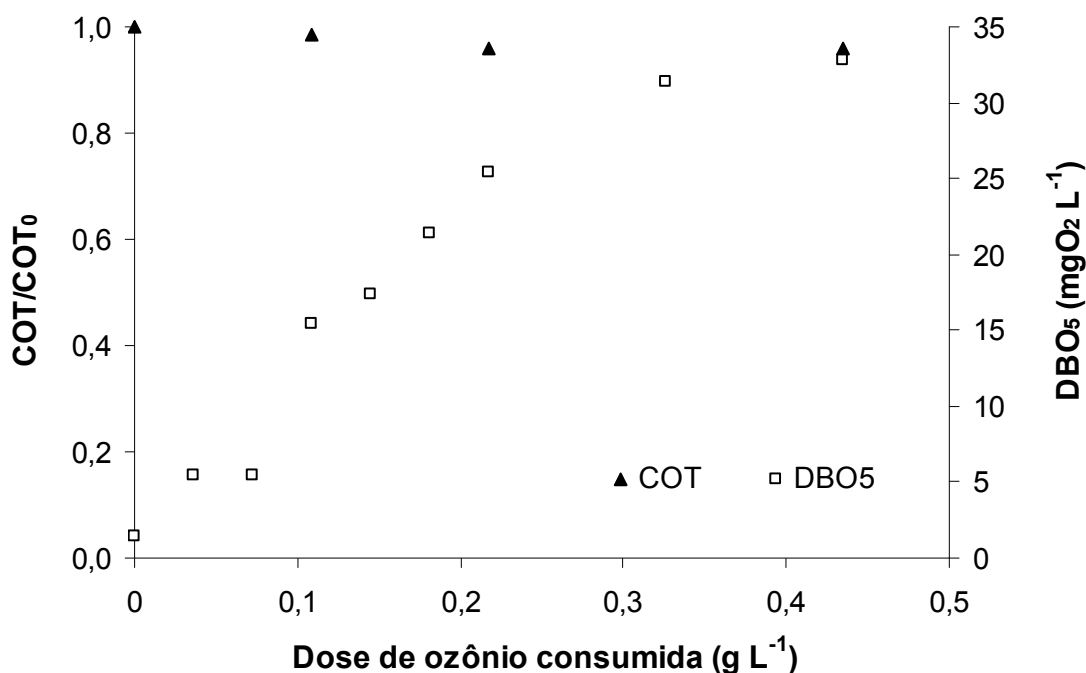


Figura 93: Avaliação da DBO_5 e da mineralização de 100 mg L^{-1} de NPX versus a dose de ozônio consumida. Utilizando $8,7 \text{ g m}^{-3}$ e 50 L h^{-1} de O_3 , sem controle do pH.

Na Figura 94 está apresentada a evolução da relação DBO_5/DQO e observa-se um aumento constante em seu valor, indicando que a ozonização pode ser uma técnica adequada no tratamento de água contaminadas por NPX.

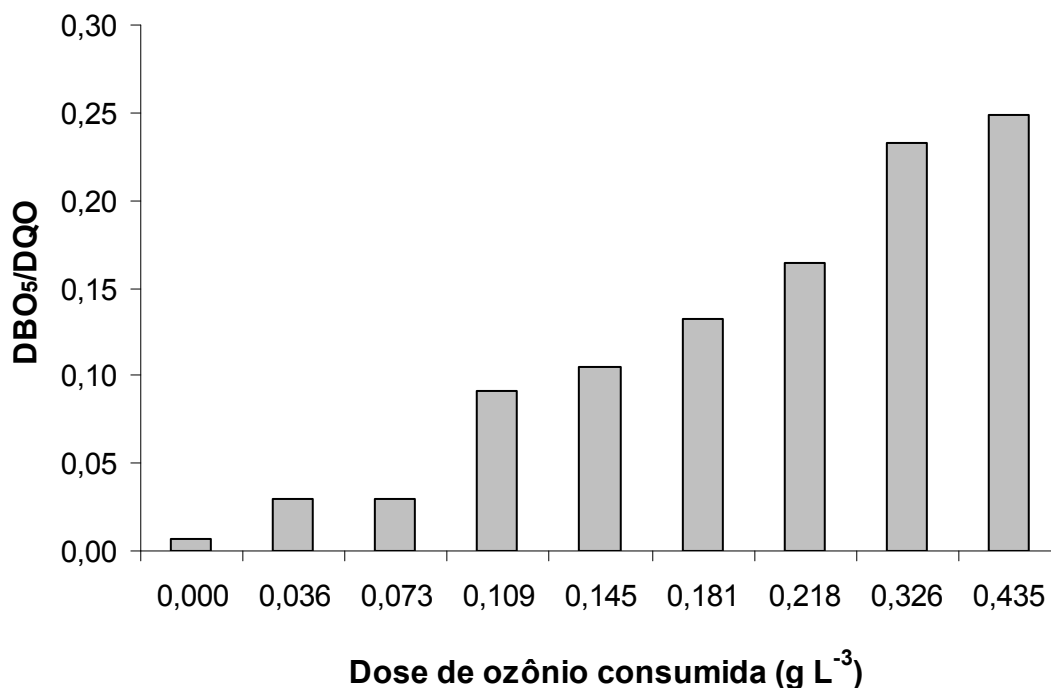


Figura 94: Avaliação da biodegradabilidade durante a ozonização de 100 g L⁻¹ de NPX. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem controle do pH..

4.3.2.6.2. Reatores biológicos aeróbios

De forma a se obter mais informações a respeito da biodegradabilidade das soluções de NPX antes e após o tratamento com o ozônio, reatores biológicos aeróbios semelhantes aos reatores Zahn-Wellens foram montados e monitorados por 31 dias. As diferenças entre esses reatores e os Zahn-Wellens está no volume final, nesse caso foi utilizado 1 L e na concentração dos microorganismos (0,20 g L⁻¹). Mas, no que diz respeito aos nutrientes não ocorreu nenhuma mudança. Para esses testes foram monitorados 6 reatores, os quais estão divididos conforme descrito na Tabela 29.

Tabela 29: Distribuição dos reatores biológicos aeróbios para o NPX.

Reator	Conteúdo	COD inicial (mg L ⁻¹)
R1	100 mg NPX L ⁻¹ , 8,7 g m ⁻³ de O ₃ , QO ₃ = 50 L h ⁻¹	59,1
R2	100 mg NPX L ⁻¹ , 8,7 g m ⁻³ de O ₃ , QO ₃ = 50 L h ⁻¹ + glicose + glutâmico	381,0
R3	200 mg NPX L ⁻¹ , 11,5 g m ⁻³ de O ₃ , QO ₃ = 50 L h ⁻¹	120,7
R4	200 mg NPX L ⁻¹ , 11,5 g m ⁻³ , de O ₃ , QO ₃ = 50 L h ⁻¹ + glicose + glutâmico	437,0
R5	200 mg NPX L ⁻¹	117,3
R6	Glicose + glutâmico	360,0

Na Figura 95 está apresentada uma comparação entre os resultados obtidos para os reatores R1 e R2. Lembrando que a remoção de COD pelo o tratamento com ozônio foi de apenas 10 %. A combinação da amostra ozonizada com a solução de glicose/glutâmico serviu para se avaliar se na presença de um composto de fácil degradação pelos microorganismos a degradação da solução de NPX iria ser prejudicada ou não. Observa-se na Figura 95 que para o reator R2 em menos de 48 h a remoção do COD atingiu 84 %, restando em solução praticamente o COD referente à solução de NPX ozonizada. A partir desse ponto a remoção do COD manteve-se constante e muito lenta (<10 %), atingindo um valor de COD praticamente igual ao valor alcançado pelo reator R1. Em relação à remoção do COD da amostra de NPX ozonizada a remoção foi de 66 % em relação ao valor inicial. Pode-se concluir que na presença de matéria orgânica mais biodegradável os microorganismos existentes no meio dão preferência a metabolizar essa matéria orgânica a metabolizar a parcela proveniente da solução de NPX. Outra conclusão que se pode tirar é que na concentração de NPX empregada a remoção atingida após os 31 dias de ensaio foi relativamente alta. Pode-se considerar que após 100 horas de teste houve praticamente o consumo de toda matéria orgânica presente.

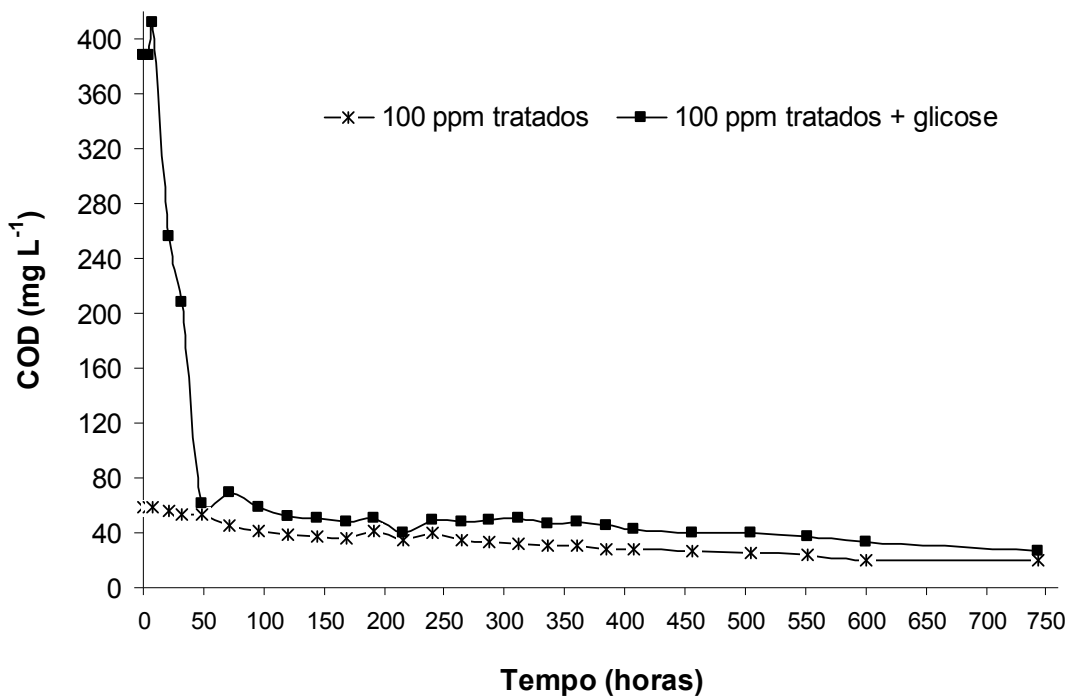


Figura 95: Monitoramento do COD nos reatores biológicos aeróbios R1 e R2 durante 31 dias. Para 100 mg L⁻¹ de NPX, utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem controle do pH.

Na Figura 96 estão apresentados os resultados obtidos para os reatores R3, R4 e R5. Observou-se o mesmo comportamento dos reatores R1 e R2, onde a parcela de matéria orgânica mais biodegradável é consumida primeiramente pelos microrganismos existentes no meio. Na Figura 96 está representada também a remoção do COD de uma amostra de 200 mg L⁻¹ de NPX sem tratamento prévio com ozônio e observou-se que após 14 dias a remoção de COD atingiu valores de 88 %, valor esse maior que a remoção atingida nos outros dois reatores que continham soluções de NPX ozonizadas. Pode-se atribuir esses resultados a uma possível adaptação dos microrganismos. Observa-se um aumento no valor de COD nas horas iniciais de contanto entre os microrganismos e a solução de NPX, esse comportamento pode ser atribuído a morte de alguns microrganismos devido ao contato direto com a solução de NPX, ou seja, material intracelular pode ter passado para fora das células, ou mesmo uma desagregação dos flocos.

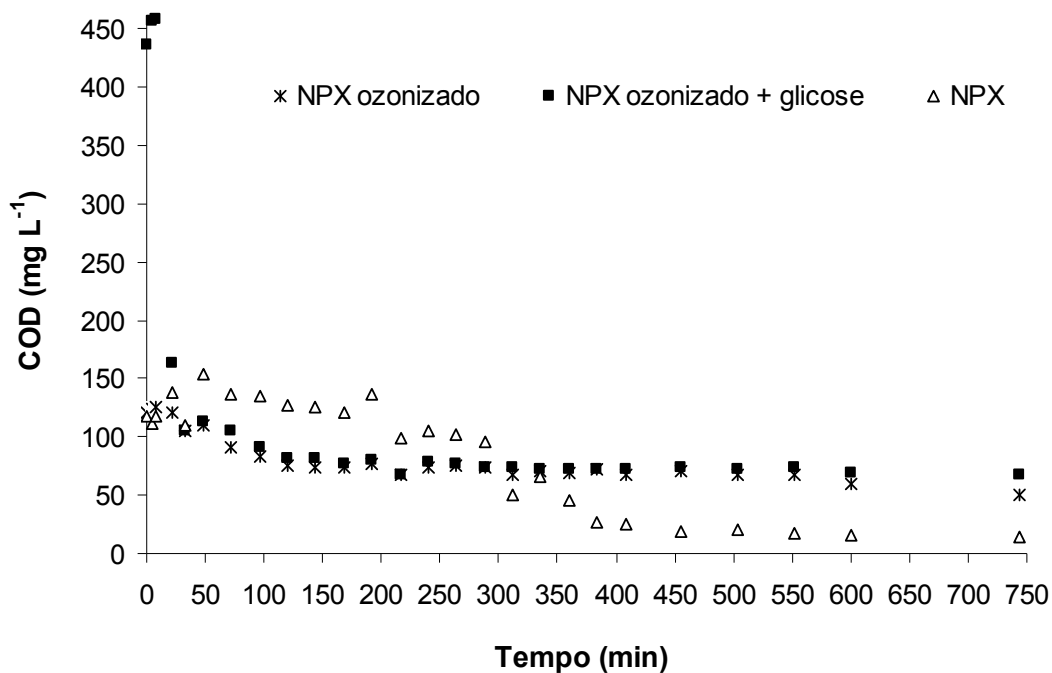


Figura 96: Monitoramento do COD nos reatores biológicos aeróbicos R3, R4 e R2 durante 31 dias. Para 200 mg L⁻¹ de NPX, utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem controle do pH.

4.3.2.6.3. Avaliação da toxicidade

Para a avaliação da toxicidade aguda foi utilizado o teste Microtox[®] empregando a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*. O teste fornece o valor de EC_{50,15min}, que é a porcentagem de uma amostra diluída (v/v) que provoca 50% de redução na bioluminescência das bactérias em 15 min de contato. Na avaliação da toxicidade de uma solução original contendo 100 mg NPX L⁻¹ não observou-se efeitos tóxicos frente a bactéria utilizada. Esse resultado está em acordo com Cleuvers *et al.* (2004) que determinou as concentrações de naproxeno que causariam a morte de 50% dos organismos testes (*Daphnia* e alga *D. subspicatus*), nesse caso 166,3 e 625,5 mg L⁻¹ para *Daphnia* e alga, respectivamente. Na Figura 97 estão apresentados os valores de EC_{50,15min} para amostras coletadas ao longo de 1 h de ozonização. Observou-se que ao longo da reação foram formados produtos que apresentaram um caráter tóxico e que após 1h de ozonização a toxicidade final da solução diminuiu. Esse mesmo comportamento foi

observado por Isidori *et al.* (2005) utilizando como organismos teste rotíferos e microcrustáceos e por Brigante *et al.* (2004) utilizando com organismos teste a bactéria *Vibrio fischeri* e o microcrustáceo *Daphnia magna*.

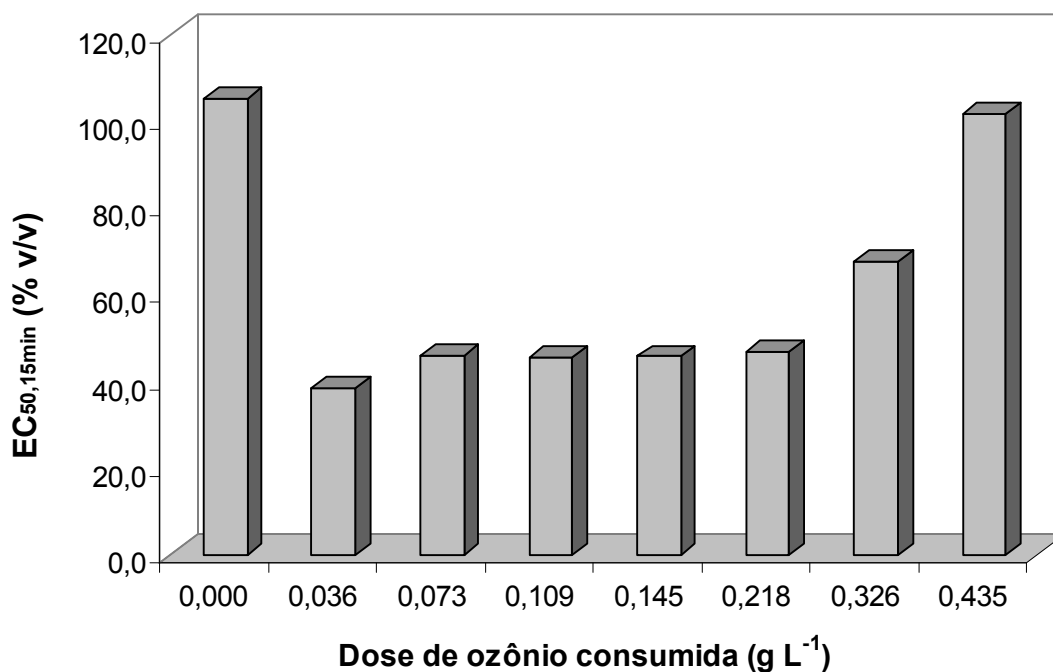


Figura 97: Avaliação da toxicidade de uma solução de 100 mg L⁻¹ de NPX ozonizada. Utilizando 8,7 g m⁻³ e 50 L h⁻¹ de O₃, sem controle do pH.

Fazendo-se um balanço final sobre a qualidade da solução de NPX ozonizada, pode-se concluir que a ozonização promoveu o aumento da biodegradabilidade, portanto o aumento de toxicidade observado não influenciou negativamente nos ensaios biológicos.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que a ozonização, assim como sua combinação com outros oxidantes, se mostrou eficiente na remoção dos três antiinflamatórios estudados em solução aquosa.

Em 30 minutos de reação, a ozonização promoveu quase que totalmente a remoção de 200 mg L⁻¹ de diclofenaco (99,3 %), utilizando uma dose de 0,43 g L⁻¹ de ozônio. A constante de reação em pH 7 foi de 1,19 x 10⁺⁶ (mol L⁻¹)⁻¹ s⁻¹, sendo 100 vezes mais reativo em pH 6 e 7 do que em pH 5. Apesar da pequena mineralização observada nas condições estudadas, aproximadamente 56 % de íons cloretos e 27 % de íons amônio (em quantidades estequiométricas) foram liberados em meio aquoso, ao longo da degradação do DCF. A ozonização da solução de DCF melhorou o índice de biodegradabilidade (de ~zero para 0,19) e reduziu moderadamente a toxicidade da solução de intermediários formada. Além do mais, a solução final não apresentou nenhuma inibição na atividade da comunidade bacteriana presente no lodo biológico. A utilização de técnicas avançadas de cromatografia acoplada à espectrometria de massa possibilitou a identificação de 18 intermediários.

No que diz respeito à remoção de ibuprofeno em solução aquosa (200 mg L⁻¹), somente a combinação de alta dose de ozônio (2,3 g L⁻¹) com sais de ferro e radiação UV possibilitou uma completa degradação desse fármaco. Em nenhuma das combinações estudadas foi possível obter altos valores de mineralização. Entretanto, o monitoramento da razão DBO₅/DQO, ao longo dos ensaios experimentais, mostrou que a ozonização, assim como, algumas de suas combinações levaram a um incremento na biodegradabilidade da solução ao longo do tratamento. Foi possível a identificação de 6 intermediários.

A completa degradação de naproxeno em solução aquosa (100 mg L⁻¹) foi obtida em menos de 5 minutos de ozonização. Apesar da rapidez na degradação da molécula inicial de NPX, baixos valores de mineralização (~10 %) foram atingidos após 60 minutos de ozonização. No entanto, os testes de biodegradabilidade (DBO₅/DQO), realizados ao longo do processo de ozonização, apresentaram um aumento substancial no índice de

biodegradabilidade (de 0,02 a 0,25). No que diz respeito à avaliação da toxicidade, não foram observados efeitos tóxicos frente à bactéria utilizada nos testes.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Como recomendação para trabalhos posteriores, tem-se:

- Avaliar o emprego de menores doses de ozônio na degradação do diclofenaco e do naproxeno;
- Monitoramento dos intermediários formados ao longo do tratamento empregado;
- Estudar os efeitos individuais de cada intermediário sobre a comunidade bacteriana, de forma a se conhecer a contribuição de cada um deles;
- Avaliar os efeitos ecotóxicos causados por diferentes concentrações dos AINE, assim como da solução final após o tratamento, sobre diferentes organismos aquáticos e terrestres. De forma a se obter maiores informações sobre o sinergismo e efeitos adicionais, metabolismo, dispersão, e bioacumulação nos organismos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, K., TANAKA., K., 1997. "Fe³⁺ and UV-enhanced ozonation of chlorophenolic compounds in aqueous medium", *Chemosphere*, Vol. 35, pp. 2837-2847.
- ABE, K., TANAKA., K., 1999. "Effect of Fe³⁺ on UV-illuminated ozonation of nitrophenolic compounds", *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 2747-2752.
- ALATON, I. A., DOGRUEL, S., BAYKAL, G. G., 2004a. "Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent", *Journal of Environmental Management*, Vol. 73, pp. 155-163.
- ALATON, I. A., DOGRUEL, S., 2004b. "Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B112, pp. 105-113.
- AMAT, A. M., ARQUES, A., BENEYTO, H., GARCÍA, A., *et al.* et al., 2003. "Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study", *Chemosphere*, Vol. 53, pp. 79-86.
- ANDREOZZI, R., MAROTTA, R., PINTO, G., POLLIO, A., 2002. "Carbamazepine in water: persistence in the environment ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity", *Water Research*, Vol. 36, pp. 2869-2877.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., RADOVNIKOVIC, A., 2003a. "Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B103, pp. 233-246.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., MAROTTA, R., VOGNA, D., 2003b. "Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system", *Water Research*, Vol. 37, pp. 993-1004.
- ANDREOZZI, R., MAROTTA, R., PAXÉUS, N., 2003c. "Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment", *Chemosphere*, Vol. 50, pp. 1319-1330.
- ANDREOZZI, R., CANTERINO, M., MAROTTA, R., PAXEUS, N., 2005. "Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 122, pp. 243-250.
- AGÜERA, A., PÉREZ-ESTRADA, L. A., FERRER, I., THURMAN, E. M., MALATO, S., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., 2005. "Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight", *Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 40, pp. 908-915.

- APARICIO, M. A., EIROA, M., KENNES, C., VEIGA, M. C., 2007. "Combined post-ozonation and biological treatment of recalcitrant wastewater from a resin-producing factory", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, pp. 285-290.
- ARSLAN-ALATON, I., 2007. "Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone", *Journal of Environmental Management*, Vol. 82, pp. 145-154.
- AZEVEDO, E. B., 2003. *Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BAIG, S., LIECHTI, P. A., 2001. "Ozone treatment for biorefractory COD removal", *Water Science and Technology*, Vol. 43, pp. 197-204.
- BALCIOĞLU, I. A., ÖTKER, M., 2003. "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes", *Chemosphere*, Vol. 50, pp. 85-95.
- BARTELS, P., VON TÜMPLING W., 2007. "Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters", *Science of Total Environmental*, Vol. 374, pp. 143-155.
- BENDZ, D., PAXÉUS, N. A., GINN, T. R., LOGE, F., 2005. "Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environmental, a case study: Höje River in Sweden", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 122, pp. 195-204.
- BELTRÁN, F. J., 1995. "Theoretical aspects of the kinetics of competitive ozone reactions in water", *Ozone Science Engineering*, Vol. 17, pp. 163-181.
- BELTRÁN, F. J., GARCÍA-ARAYA, J. F., FRADES, J., ÁLVAREZ, P., GIMENO, O., 1999. "Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters", *Water Research*, Vol. 33, pp. 723-732.
- BELTRÁN, F. J., 2004. "Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems", Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- BELTRÁN, F. J., RIVAS, F. J., MONTERO-ESPINOSA, R., 2005. "Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water", *Water Research*, Vol. 39, pp. 3553-3564.
- BELTRAN-HEREDIA, J., TORREGROSA, J., DOMINGUEZ, J. R., GARCIA, J., 2000. "Treatment of black-olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation", *Water Research*, Vol. 34, pp. 3515-3522.

- BIJAN, L., MOHSENI, M., 2005. "Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds", *Water Research*, Vol. 39, pp. 3763-3772.
- BOSSI, A., LOPEZ, A., MASCOLO, G., TIRAVANTI, G., 2002. "Pharmaceuticals degradation by UV and UV/H₂O₂ treatments", *Water Science and Technology*, Vol. 2, No. 2, pp. 19-26.
- BOYD, G. R., REEMTSMA, H., GRIMM, D. A., MITRA, S., 2003. "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada", *The Science of the Total Environment*, Vol. 311, pp. 135-149.
- BOYD, G. R., ZHANG, S., GRIMM, D. A., 2005. "Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes", *Water Research*, Vol. 39, pp. 668-676.
- BUSER, H. R., POISER, T., MÜLLER, M. D., 1998a. "Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a Lake", *Environmental Science and Technology*, Vol. 32, pp. 3449-3456.
- BUSER, H-R., MÜLLER, M. D., THEOBALD, N., 1998b. "Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea", *Environmental Science and Technology*, Vol. 32, pp.188-192.
- BUSER, H. R., POIGER, T., MÜLLER, M. D., 1999. "Occurrence and environmental behavior of the pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater", *Environmental Science and Technology*, Vol. 33, pp. 2529-2535.
- CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J. M., LLOMPART, M., *et al.*, 2004. "Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant", *Water Research*, Vol. 38, pp. 2918-2926.
- CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, 2005. "Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment", *Water Research*, Vol. 39, pp. 4790-4796.
- CARBALLA, M., MANTEROLA, G., LARREA, L., TERNES, T., OMIL, F., LEMA, J. M., 2007. "Influence of ozone pre-treatment on sludge anaerobic digestion: Removal of pharmaceutical and personal care products", *Chemosphere*, Vol. 67, pp. 1444-1452.
- CASTIGLIONI, S., FANELLI, R., CALAMARI, D., BAGNATI, R., *et al.*, 2004. "Methodological approaches for studying pharmaceuticals in the environment by comparing predicted and measured concentrations in River Po. Italy", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 39, pp. 25-32.

- CHRISTENSEN, F. M., 1998. "Pharmaceuticals in the Environment – A Human Risk?", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 28, pp. 212-221.
- CLARA, M., KREUZINGER, N., STRENN, B., GANS, O., KROISS, H., 2005. "The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants", *Water Research*, Vol. 39, pp. 97-106
- CLEUVERS, M., 2004. "Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid", *Ecotoxicology Environmental Safety*, Vol. 59, pp. 309-315.
- COOPER, E. R., SIEWICKI, T. C., PHILLIPS, K., 2008. "Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment", *Science of The Total Environment*, Vol. 398, pp. 26-33.
- COTTON, F. A., WILKINSON, G.. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5 ed, New York, John Wiley & Sons, 1988.
- CUNNINGHAM, V., BUZBY, M., HUTCHINSON, T., MASTROCCO, F., PARKE, N., RODEN, N., 2006. "Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: next steps. How do human pharmaceuticals get into the environment, and what are their effects?", *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, pp. 3457-3462.
- DELLAGREGA, M., BRIGANTE, M., ISIDORI, M., NARDELLI, A., PREVITERA, L., RUBINO, M., TEMUSSI, F., 2004. "Phototransformation and ecotoxicity of the drug Naproxen-Na", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 1, pp. 237–241.
- DIETRICH, D. R., WEBB, S. F., PETRY, T., 2002. "Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment", *Toxicology Letters*, Vol. 131, pp. 1-3.
- DRILLA, P., DOKIANAKIS, S. N., FOUNTOULAKIS, M. S., KORNAROS, M., *et al.*, 2005. "On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 122, pp. 259-265.
- DRURY, D. D., SNYDER, S. A., WERT, E. C., 2007. Investigating ozone. *WE&T*, 19, 56-60.
- ELVERS, K.T. and WRIGHT, S. J. L., 1995. "Antibacterial Activity of the Anti-inflammatory Compound Ibuprofen", *Letters in Applied Microbiology*, Vol. 20, pp. 82-84.
- FARRÉ, M., PETROVIC, G. ROSA, M., KOSJEK, T., MARTINEZ, E., HEATH, E., OSVALD, P., LOOS, R., LE MENACH, K., BUDZINSKI, H., DE ALENCASTRO, F., MÜLLER, J., KNEPPER, T., FINK, G., TERNES, T. A., ZUCCATO, E., KORMALI, P., GANS, O., RODIL, R., QUINTANA, J. B., PASTORI, F., GENTILI, A., BARCELÓ, D., 2008. "First

- interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples”, *Talanta*, Vol. 76, pp. 580-590.
- FILLET, M., FOTSING, L., BONNARD, J., CROMMEN, J., 1998. “Stereoselective determination of S-naproxen in tablets by capillary electrophoresis”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, Vol. 18, pp. 799–805.
- GLAZE, W. H., 1987. “Drinking-water treatment with ozone”, *Environment Science & Technology*, Vol. 21, No. 3, pp. 224-230.
- GÖBEL, A., THOMSEN, A., MCARDELL, C. S., JOSS, A., *et al.*, 2005. “Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, pp. 3981-3989.
- GOLET, E., XIFRA, I., SIEGRIST, H., ALDER, A. C., GIGER, W., 2003. “Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, pp. 3243-3249,
- GÓMEZ, M. J., MARTÍNEZ, B. M. J., LACORTE, S., FÉRNANDEZ-Alba, A. R., AGÜERA, A., 2007. “Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast”, *Chemosphere*, Vol. 66, pp. 993-1002.
- GONZÁLEZ, S., MÜLLER, J., PETROVIC, M., BARCELÓ, D., KNEPPER, T., 2006. “Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors”, *Environmental Pollution*, Vol. 144, pp 926-932.
- GORDON, G. *et al.*, 1985. “Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution”, *Inorganic Chemistry*, Vol. 24, No. 19, pp. 2962-2966.
- GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A., 2000. “Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application”, Wiley-VCH, Weinheim.
- HALLING-SØRENSEN, B., NIELSEN, S. N., LANZKY, P. F., INGERLEV, F., *et al.*, 1998. “Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review”, *Chemosphere*, Vol. 36, No. 2, pp. 357-393.
- HALLING-SØRENSENS, B., 2000. “Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming”, *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 731-739.
- HARRISON, J., *Ozone for point-of use, point-of-entry, and small water system water treatment applications – A reference manual*, Water Quality Association, 2000.
- HEBERER, T., SCHMIDT-BÄUMLER, K., SATAN, H.-J., 1998. “Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part I: Drug

- Residues and other Polar Contaminants in Berlin Surface and Groundwater”, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, Vol. 26, pp. 272-278.
- HEBERER, T., 2002. “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data”, *Toxicology Letters*, Vol. 131, pp. 5-17.
- HECKMANN, L.-H., CALLAGHAN, A., HOOPER, H. L., CONNON, R., HUTCHINSON, T. H., MAUND, S. J., SIBLY, R. M., 2007. “Chronic toxicity of ibuprofen to *Daphnia magna*: Effects on life history traits and population dynamics”, *Toxicology Letters*, Vol. 172, pp. 137-145
- HENSCHEL, K. -P., WENZEL, A., DIEDRICH, M., FLIEDNER, A., 1997. “Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals”, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 25, pp. 220-225
- HIRSCH, R., TERNES, T. A., HABERER, K., MEHLICH, A., *et al.*, 1998. “Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A*, Vol. 815, pp.213-223.
- HIRSCH, R., TERNES, T., HABERER, K., KRATZ, K., 1999. “Occurrence of antibiotics in the aquatic environmental”, *The Science of the Total Environment*, Vol. 225, pp. 109-118.
- HOIGNÉ, J., BADER, H., “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water –I non-dissociating organic compounds”, 1983a. *Water Research*, Vol. 17, pp. 173-183.
- HOIGNÉ, J., BADER, H., “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water –II dissociating organic compounds”, 1983b. *Water Research*, Vol. 17, pp. 185-194.
- HUANG, W-J., CHEN, L-Y, PENG, H-S., 2004. “Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation”, *Environment International*, Vol. 29, pp. 1049-1055.
- HUBER, M. M., CANONICA, S., PARK, G-Y., VON GUTEN, U., 2003. “Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, pp. 1016-1024.
- HUBER, M. M., GÖBEL, A., JOSS, A., HERMANN, N., *et al.*, 2005. “Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, pp. 4290-4299.

- ISIDORI, M., LAVORGNA, M., NARDELLI, A., PARRELLA, A., PREVITERA, L., RUBINO, M., 2005. "Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products", *Science of the Total Environment*, Vol. 348, pp. 93– 101.
- JOCHIMSEN, J. C., SCHENK, H., JEKEL, M. R., HEGEMANN, W., 1997. "Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater", *Water Science and Technology*, Vol. 36, pp. 209-216.
- JOHNSON, A. C., SUMPTER, J. P., 2001. "Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works", *Environmental Science Technology*, Vol. 35, pp. 4697-4703.
- JONES, O. A. H., VOULVOULIS, N., LESTER, J. N., 2002. "Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals", *Water Research*, Vol. 36, pp. 5013-5022.
- JOSS, A., KELLER, E., ALDER, A. C., GÖBEL, A., *et al.*, 2005. "Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment", *Water Research*, Vol. 39, pp. 3139-3152.
- LANZKY, P. F., HALTING-SØRENSEN, B., 1997. "The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms", *Chemosphere*, Vol. 35, pp. 2553-2561.
- LAPERTOT, M., EBRAHIMI, S., OLLER, I., MALDONADO, M. I., GERNJAKC, W., MALATO, S., PULGARÍN, C., 2008. "Evaluating Microtox as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 69, pp. 546–555.
- LU, X., YANG, B., CHEN, J., SUN, R., 2008. "Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process", *Journal of Hazardous Materials*, In Press, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.077.
- KARTHIKEYAN, K. G., MEYER, M. T., 2005. "Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA", *Science of the Total Environmental*, in press.
- KOLPIN, D. W., FURLONG, E. T., MEYER, M. T., THURMAN, E. M., *et al.*, 2002. "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance", *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, pp. 1202-1211.
- KOUTSOUBA, V., HEBERER, T., FUHRMANN, B., SCHMIDT-BAUMLER, K., *et al.*, 2003. "Determination of polar pharmaceuticals in sewage water of Greece by gas chromatography-mass spectrometry", *Chemosphere*, Vol. 51. pp. 69-75.

- KÜMMERER, K., AL-AHMAD, A., MERSCH-SUNDERMANN, V., 2000. "Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in sample test", *Chemosphere*, Vol. 40, pp.701-710.
- MAGARA, Y., ITOH, M., MORIOKA, T., 1995. "Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems", *Nuclear Energy*, Vol. 29 (Supplement), pp. 175-182.
- MARCO, A., ESPLUGAS, S., SAUM, G., 1997. "How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment", *Water Science and Technology*, Vol. 35, pp. 321-327.
- M.ASCE, C.A., WANG, Y., LOFTIN, K., MEYER, M., 2002. "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes", *Journal of Environmental Engineering*, Vol., pp. 253-260.
- MAZELLIER, P., BOLTE, M., 1996. "Photochemical behaviour of 2,6-dimethylbenzoquinone in the absence and in the presence of iron (III)", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 98, pp. 141-147.
- MIGLIORE, L., BRAMBILLA, G., COZZOLINO, S., GAUDIO, L., 1995. "Effect on plants of sulphadimethoxine used in intensive farming (panicum miliaceum, Pisum sativum and Zea mays)", *Agriculture Ecosystems & Environment*, Vol. 52, pp. 103-110.
- MIGLIORE, L., CIVITAREALE, C., BRAMBILLA, G., DI DELUPIS, G. D., 1997. "Toxicity of several important agricultural antibiotics to *Artemia*", *Water Research*, Vol. 31, No. 7, pp. 1801-1806.
- MOLINARI, R., PIRILLO, F., LODDO, V., PALMISANO, L., 2006. "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor", *Catalysis Today*, Vol. 118, pp. 205-213.
- NAKADA, N., SHINOHARA, H., MURATA, A., KIRIA, K., MANAGAKIA, S., SATO, N., TAKADA, H., 2007. "Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant", *Water Research*, Vol. 41. pp. 4373-4382.
- OECD 209, 1993. OECD Guideline for the testing of chemicals 209. Activated sludge respiration inhibition test.
- OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A., MALDONADO, M.I., GASSÓ, R., 2007. "Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs–biological coupled system", *Catalysis Today*, 129, Vol. 129, pp. 69-78.

- PÉREZ-ESTRADA, L. A., MALDONADO, M. I., GERNJAK, W., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., BALLESTEROS, M. M., MALALATO, S., 2005. "Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale", *Catalysis Today*, Vol. 101, pp. 219-226.
- PETROVIĆ, M., GONZALEZ, S., BARCELÓ, D., 2003. "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, No. 10, pp. 685-695.
- QUINN, B., GAGNÉ, F., BLAISE, C., 2008. "The effects of pharmaceuticals on the regeneration of the cnidarian, *Hydra attenuate*", *Science of The Total Environment*, Vol. 402, PP. 62-69.
- RENEW, J. E., HUANG, C-H., 2004. "Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography/electrospray mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1042, pp. 113-121.
- RICHARDSON, M. L., BOWRON, J. M., 1985. "The fate of pharmaceutical chemicals in the environment". *Journal Pharm. Pharmacol.*, Vol. 37. pp. 1-12.
- ROBERT, P. H., THOMAS, K. V., 2005. "The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the Lower Tyne Catchment", *Science of the Total Environment*, in press.
- RODRÍGUEZ, I., QUINTANA, J., CARPINTEIRO, J., CARRO, A. M., *et al.*, 2003. "Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry as *tert*-butyldimethylsilyl derivatives", *Journal of Chromatography A*, Vol. 985, pp. 265-274.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., 1997. "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water", *Water Research*, Vol. 31, pp. 787-798.
- SANDERSON, H., BRAIN, R. A., JOHNSON, D. J., WILSON, C. J., SOLOMON, K. R., 2004. "Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones", *Toxicology*, Vol. 203, pp. 27-40.
- SANGAVE, P. C., GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., 2007. "Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment", *Chemosphere*, Vol. 68, pp. 32-41.

- SANTOS, J. L., APARICIO, I., ALONSO, E., 2007. "Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain)", *Environmental International*, Vol. 33, pp. 596-601.
- SANYAL, A.K., ROY, D., CHOWDHURY, B., BANEUEC, A.B., 1993, "Ibuprofen, a unique anti-inflammatory compound with antifungal activity against dermatophytes", *Letters in Applied Microbiology*, Vol. 17, pp. 109- 111.
- SCHWAIGER, J., FERLING, H., MALLOW, U., WINTERMAYR, H., NEGELE, R. D., 2004. "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout", *Aquatic Toxicology*, Vol. 68, pp.141-150.
- site: www.geocities.com. Acessado em 2004.
- site: www.rjtv.globo.com. Acessado em 2006.
- site: www.snatural.com. Acessado em 2004.
- SOLETO, J. L., BELTRÁN, F. J., BENÍTEZ, F. J., BETRÁN-HEREDIA, J., 1987. "Ozone decomposition in water: kinetic study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26, pp. 39-43.
- STAEHELIN, J., HOLGNÉ, J., 1982. "Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide", *Environmental Science Technology*, Vol. 16, No. 10, pp. 676-681.
- STAEHELIN, J., HOLGNÉ, J., 1985. "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions", *Environmental Science Technology*, Vol. 19, No. 12, pp. 1206-1213.
- STEENSEN, M., 1997. "Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants", *Water Science and Technology*, Vol 35 No 4 pp 249–256.
- STUMPF, M., TERNES, T. A., WILKEN, R., RODRIGUES, S. V., *et al.*, 1999. "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil", *The Science of the Total Environmental*, Vol. 225, pp. 135-141.
- TERNES, T. A., 1998. "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", *Water Research*, Vol. 32, No. 11, pp. 3245-3260.
- TERNES, T. A., KRECKEL, P., MUELLER, J., 1999a. "Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil", Vol. 225, pp. 81-90.

- TERNES, T. A., KRECKEL, P., MUELLER, J., 1999b. "Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Aerobic batch experiments with activated sludge", Vol. 225, pp. 91-99.
- TERNES, T. A., 2001. "Analytical methods for determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples", *Trends in Analytical Chemistry*, Vol 20, No. 8, pp. 419-434.
- TERNES, T. A., STÜBER, J., HERRMANN, N., McDOWELL, D., *et al.*, 2003. "Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?", *Water Research*, Vol. 37, pp. 1976-1982.
- TERNES, T. A., JOSS, A., SIEGRIST, H., 2004a. "Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment", *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, pp. 392A-399A.
- TERNES, T. A., HERRMANN, N., BONERZ, M., KNACKER, T., *et al.*, 2004b. "A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge", *Water Research*, Vol. 38, pp. 4075-4084.
- THOMAS, K. V., HILTON, M. J., 2004. "The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 49, pp. 436-444.
- TIXIER, C., SINGER, H. P., OELLERS, S., MÜLLER, S. R., 2003. "Occurrence and fate of carmazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters", *Environmental Science and Technology*, Vol. 37, pp.1061-1068.
- TRIEBSKORN, R., CASPER, H., HEYD, A., EIKEMPER, R., KÖHLER, H. -R., SCHWAIGER, J., 2004. "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)", *Aquatic Toxicology*, Vol. 68, pp. 151-166.
- VOGNA, D., MAROTTA, R., NAPOLITANO, A., ANDREOZZI, R., *et al.*, 2004. "Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone", *Water Research*, Vol. 38, pp. 414-422.
- VON GUTEN, U., 2003. "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation", *Water Research*, Vol. 37, pp. 1443-1467.
- WANG, X., GU, X., LIN, D., DONG, F., WAN, X., 2007. "Treatment of acid rose dye containing wastewater by ozonizing – biological aerated filter", *Dyes and Pigments*, Vol. 74, pp. 736-740.

- WERT, E. C., ROSARIO-ORTIZA, F. L., DRURY, D. D., SNYDER, S. A., 2007. "Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater", *Water Research*, Vol. 41, pp.1481-1490.
- WOLLENBERGER, L., HALLING-SORENSEN, B., KUSK, K. O., 2000. "Acute and Chronic Toxicity of Veterinary Antibiotics to *Daphnia magna*", *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 723-730.
- WU, J. J., YANG, J. S., MURUGANDHAM, M., WU, C. C., 2008. "The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes", *Separation and Purification Technology*, Vol. 62, pp. 39-46.
- ZWIENER, C., FRIMMEL, F. H., 2000. "Oxidative treatment of pharmaceuticals in water", *Water Research*, Vol. 34, No. 6, pp. 1881-1885.
- ZUCCATO, E., CALAMARI, D., NATANGELO, M., FANELLI, R., 2000. "Presence of therapeutic drugs in the environment", *The Lancet*, Vol. 355, pp. 1789-1790
- ZUCCATO, E., CASTIGLIONI, S., FANELLI, R., 2005. "Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 122, pp. 205-209.