

**JOÃO ANGELO DE LIMA PERINI**

**DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS CIPROFLOXACINO E  
SERTRALINA PELOS PROCESSOS FERRO ZERO E FOTO-FENTON  
– APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE EFLUENTES DE ESTAÇÃO DE  
TRATAMENTO DE ESGOTO**

**Tese apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual  
Paulista, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de doutor em  
Química**

**Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira**

**Araraquara  
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA

P445d Perini, João Angelo de Lima  
Degradação dos fármacos ciprofloxacino e sertralina  
pelos processos ferro zero e foto-Fenton – aplicação em  
amostras de efluentes de estação de tratamento de esgoto /  
João Angelo de Lima Perini. – Araraquara : [s.n], 2013  
180 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Química analítica. 2. Fármacos. 3. Ferro metálico.  
4. Foto-Fenton. I. Título.

JOÃO ANGELO DE LIMA PERINI

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Química.

Araraquara, 09 de setembro de 2013.

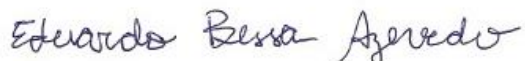
BANCA EXAMINADORA



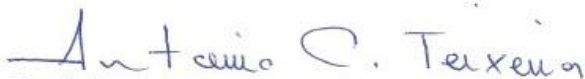
Profª Drª Raquel Fernandes Pupo Nogueira (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo  
Instituto de Química – USP, São Carlos



Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira  
Escola Politécnica – USP, São Paulo



Profª Drª Milady Renata Apolinário da Silva  
Instituto de Ciências – UNIFEI, Itajubá

## DADOS CURRICULARES

### 1. DADOS PESSOAIS

Nome: João Angelo de Lima Perini

Filiação: Vítório Perini e Denise Maria de Lima Perini

Naturalidade: Rancharia, SP

Nacionalidade: Brasileiro

Nascimento: 10/10/1983

Estado civil: Solteiro

E-mail: joaoperini@gmail.com

### 2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

#### 2.1. BACHARELADO EM QUÍMICA

2003 – 2006: Universidade Estadual de Maringá, UEM, Brasil.

#### 2.2. MESTRADO EM QUÍMICA

2007 – 2009: Universidade Estadual de Maringá, UEM, Paraná, Brasil, (Conceito CAPES 5). Área de concentração: Química Analítica.

#### 2.3. DOUTORADO EM QUÍMICA

2009 – 2013: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil, (Conceito CAPES 6). Área de concentração: Química Analítica.

### 3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1. PERINI, J. A. L.; PEREZ-MOYA, M.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 259, p. 53-58, 2013.

3.2. SARGI, S. C.; STEVANATO, F. B.; PERINI, J. A. L.; VISENTAINER, J. V.; VISENTAINER, J. E. L.; BEZERRA, R. C.; DALALIO, M. M. O. Production of TNF- $\alpha$ , nitric oxide and hydrogen peroxide by macrophages from mice with paracoccidiodomycosis that were fed a linseed oil-enriched diet. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz** (Impresso), v. 107, p. 303-309, 2012.

3.3. PERINI, J. A. L.; STEVANATO, F. B.; VISENTAINER, J. E. L.; SARGI, S. C.; OLIVEIRA, M. M.; SOUZA, N. E.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V. Incorporation of n-3 fatty acids by the liver of mice fed linseed oil as a function of feeding duration. **Brazilian Archives of Biology and Technology** (Impresso), v.54, p. 307-313, 2011

3.4. PERINI, J. A. L.; STEVANATO, F. B.; SARGI, S. C.; VISENTAINER, J. E. L.; DALALIO, M. M. O.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poli-insaturados n-3 e n-6: metabolismo em mamíferos e resposta imune. **Revista de Nutrição** (Impresso), v. 23, p. 1075-1086, 2010.

#### **4. TRABALHO CIENTÍFICO SUBMETIDO**

4.1. PERINI, J. A. L.; NOGUEIRA, R. F. P. Evaluation of adsorption and operational parameters influencing zero valent iron mediated degradation of ciprofloxacin - application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Hazardous Materials** (Submetido).

Aos meus pais,  
Vitório e Denise (*in memoriam*),  
dedico com muito amor este trabalho.  
Obrigado por tudo!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, por ter me propiciado força e sabedoria para sobrepujar todos os obstáculos.

Aos meus pais Vitório e Denise (*in memoriam*) e também ao meu irmão Rodrigo por estarem sempre ao meu lado, me apoiando em todos os momentos.

À minha querida e amada Lilian, pela compreensão e apoio, pelas nossas reflexões na hora do jantar. Amo-te.

À Raquel por ter aceitado ser minha orientadora, pela confiança depositada, pela amizade e por ter me ensinado a crescer como profissional. Vou levar estes ensinamentos para sempre comigo.

Agradeço a todos os meus amigos do grupo LaPOA: Ivonete, Michele, Jorge, Mariana, Thiago, Dani, André, Bia e Laís.

Agradeço aos meus grandes amigos que pretendo levar para sempre comigo: Juliano, Laís, Mariana, Michele e Juliana por todas as risadas dadas e as cervejas compartilhadas.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas sugestões e contribuições apresentadas.

Ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química - UNESP.

Aos funcionários da seção de Pós-Graduação e da Biblioteca.

À CAPES, pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro.

A todos aqueles cujos nomes não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse desenvolvido.

*“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder entusiasmo.”*

*Winston Churchill*



## RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a degradação dos fármacos ciprofloxacino (CIP) e sertralina (SER) pelos processos ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) e foto-Fenton com luz negra. A degradação de CIP também foi estudada em baixas concentrações pelos dois processos de degradação, cujas doses dos reagentes foram decrescidas proporcionalmente. A degradação dos fármacos foi estudada em água destilada (AD) e posteriormente os processos foram aplicados em duas amostras de estação de tratamento de efluentes (ETE) com características bastantes distintas. O aumento da concentração de  $\text{Fe}^0$  de 1 a 5 g L<sup>-1</sup> resultou em aumento acentuado da velocidade de degradação inicial ( $k_{obs}$ ) de CIP e SER, tendendo a um patamar em 10 g L<sup>-1</sup>. As menores partículas (200 mesh) resultaram em velocidades de degradação menores para os fármacos quando comparadas às partículas de maior diâmetro (20 mesh), o que foi atribuído principalmente à alta concentração gerada de  $\text{Fe}^{2+}$  (3,5 mmol L<sup>-1</sup>), resultando no sequestro do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Por outro lado, em baixas concentrações de  $\text{Fe}^0$ , a partícula de 200 mesh resultou em maior degradação de CIP. As contribuições da adsorção na remoção de CIP e carbono orgânico dissolvido (COD) foram maiores em comparação a SER. Houve 88% de remoção de CIP dos quais 37% foi atribuído à adsorção em pH 6,5 enquanto que COD foi exclusivamente removido por este mecanismo (78%). A presença de EDTA e outros ligantes orgânicos aumentou a velocidade inicial de degradação, entretanto, com porcentagem de degradação final dos fármacos semelhante. A geração de fluoreto corresponde a 34% do valor teórico, indicando a presença de intermediários fluorados de CIP, o que foi confirmado pelos intermediários determinados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas. A degradação dos fármacos em amostras de efluentes de ETE foi similar à observada em água destilada, revelando pequena influência da matriz na degradação de CIP e SER por  $\text{Fe}^0$ . A espécie de ferro influenciou fortemente a oxidação dos fármacos pelo processo foto-Fenton. A degradação foi favorecida pelos complexos ferrioxalato ( $\text{FeOx}$ ) e ferrocitrato (Fecit) em relação ao  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . O pH inicial 6,5 acarretou o decréscimo da oxidação e mineralização dos fármacos em relação ao pH inicial 2,5. A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não influenciou a oxidação de SER, porém, a concentração de 8,0 mmol L<sup>-1</sup> prejudicou a degradação de CIP. Não houve efeito matriz na oxidação dos fármacos pelo processo foto-Fenton, contudo, a porcentagem de remoção de carbono orgânico total foi prejudicada principalmente nas amostras com maior teor de carbono. Já a degradação de CIP em baixa concentração pelo processo foto-Fenton foi prejudicada pela matriz devido à presença de matéria orgânica. Em altas concentrações o processo foto-Fenton foi mais eficiente na degradação dos fármacos que o processo  $\text{Fe}^0$ , por outro lado, em baixa concentração a degradação de CIP foi semelhante nos dois processos.

**Palavras-chave:** Fármacos. Ferro metálico. Foto-Fenton. Efluente de estação de tratamento de esgoto.

## ABSTRACT

In this work the degradation of the pharmaceuticals ciprofloxacin (CIP) and sertraline (SER) by zero-valent iron process (ZVI) and photo-Fenton process was evaluated. CIP degradation was also evaluated at low concentration for both degradation processes, with proportionately lower concentration of reagents. The degradation of the pharmaceuticals was studied in distilled water (DA) and the processes were further applied in two samples of sewage treatment plant effluent (STP) with different characteristics. Increase of the ZVI concentration from 1 to 5 g L<sup>-1</sup> resulted in a sharp increase of the observed pseudo-first order rate constant ( $k_{obs}$ ) of CIP and SER degradation, tending to a plateau at around 10 g L<sup>-1</sup>. Smaller particles (200 mesh) resulted in a significantly lower degradation rate, compared to larger particles (20 mesh), attributed mainly to the generation of a high Fe<sup>2+</sup> concentration (3.5 mM), resulting in scavenging of hydroxyl radicals ( $\bullet$ OH). On the other hand, at low concentrations, the 200 mesh particle resulted in higher degradation of CIP. The contribution of adsorption to the overall removal of CIP and dissolved organic carbon (DOC) was higher than to SER. There was 88% of CIP removal, from which 37% was attributed to adsorption at pH 6.5 while COD was removed exclusively by this mechanism (78%). The presence of EDTA and other organic ligands improved the initial degradation rate. However, the final degradation percentage was similar for both pharmaceuticals. The fluoride generated corresponded to 34% of the theoretical value, indicating the presence of fluorinated degradation products, which was confirmed by the intermediaries determined by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry. The degradation of the pharmaceuticals present in samples of STP effluents was analogous to that observed in distilled water, showing little influence of the matrix in degradation of CIP and SER by ZVI. The iron species greatly influenced the oxidation of pharmaceuticals by photo-Fenton process. The degradation was favored by the complex iron oxalate (FeOx) and iron citrate (Fecit) in relation to Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. The initial pH 6.5 resulted in the decrease of oxidation and mineralization of pharmaceuticals in relation to initial pH 2.5. The initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> did not affect the oxidation of SER, nevertheless, the concentration of 8.0 mmol L<sup>-1</sup> hindered the CIP degradation. There was no matrix effect in the oxidation of pharmaceuticals by the photo-Fenton process, however, the percentage of total organic carbon removal was reduced, especially in samples with higher carbon content. Degradation of CIP at low concentration by photo-Fenton process was hindered by the matrix due to the presence of organic matter. At high concentrations the photo-Fenton process was more efficient in the pharmaceuticals degradation than ZVI process, on the other hand, at low concentration the CIP degradation was similar in both cases.

**Keywords:** Pharmaceuticals. Zero-valent iron. Photo-Fenton. Wastewater treatment plant effluent.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Fontes e destinos dos fármacos no ambiente.	26
<b>Figura 2.</b>	(A) Especiação do $\text{Fe}^{2+}$ em água em função do pH; força iônica $1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Especiação do $\text{Fe}^{3+}$ em água em função do pH.	35
<b>Figura 3.</b>	Espectro de absorção do Fe(III) monomérico e das espécies de hidróxido-complexos de Fe(III).	37
<b>Figura 4.</b>	Número de publicações referentes à degradação de fármacos por meio do processo $\text{Fe}^0$ no período de 2004 a 2013. (Palavras-chave: zero valent iron* pharmaceuticals).	47
<b>Figura 5.</b>	Estrutura molecular do cloridrato de ciprofloxacino ( $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ ) (massa molar $385,8 \text{ g mol}^{-1}$ ).	49
<b>Figura 6.</b>	Estrutura molecular do cloridrato de sertralina ( $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (massa molar $347,2 \text{ g mol}^{-1}$ ).	50
<b>Figura 7.</b>	Esquema do reator para fotodegradação de fármacos.	56
<b>Figura 8.</b>	Sistema de degradação utilizando ferro metálico.	58
<b>Figura 9.</b>	Análises de MEV-DRX: (A) superfície do $\text{Fe}^0$ antes da reação e (B) $\text{Fe}^0$ residual. $\text{Fe}^0$ 20 mesh (Alfa Aesar).	68
<b>Figura 10.</b>	Cromatograma obtido por CLAE-DAD do padrão de CIP em metanol (A) e em água (B). $[\text{CIP}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ . Fase móvel metanol e ácido fórmico (0,1% em volume) (25:75). Vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .	69
<b>Figura 11.</b>	Fórmula estrutural do éster metílico de ciprofloxacino.	70
<b>Figura 12.</b>	Espectro de absorção no UV-Vis de CIP (A) e SER (B) em água destilada. $[\text{CIP}] = 15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{SER}] = 25,0 \text{ mg L}^{-1}$ .	72
<b>Figura 13.</b>	Curva analítica para os fármacos CIP (A) e SER (B) com padrões preparados em água determinados CLAE-DAD.	73
<b>Figura 14.</b>	Avaliação da linearidade do método para a determinação dos fármacos CIP (A) e SER (B).	74
<b>Figura 15.</b>	Curva analítica preparada com solução padrão de CIP com concentração de $0,01$ a $1 \text{ mg L}^{-1}$ (A) e avaliação da linearidade do método para a determinação de CIP em água (B) por CLAE-FL.	76
<b>Figura 16.</b>	Influência do pré-tratamento de $\text{Fe}^0$ microparticulado na oxidação de CIP (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos). Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pHi} = 2,5$ ; $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ (20 mesh). (■) $\text{Fe}^0$ lavado com $\text{H}_2\text{SO}_4$ e (●) $\text{Fe}^0$ não lavado.	78
<b>Figura 17.</b>	Influência da presença de oxigênio na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) SER (B). Condições experimentais: $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pHi} = 2,5$ ; $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ (20 mesh). (■) sistema $\text{Fe}^0/\text{O}_2$ e (●) sistema $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ .	79

- Figura 18.** Efeito da concentração de  $\text{Fe}^0$  na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ ;  $\text{Fe}^0$  (20 mesh). (▶)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , (●)  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , (▲)  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ , (◆)  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  e (▼)  $15,0 \text{ g L}^{-1}$ . 81
- Figura 19.** Influência da concentração de  $\text{Fe}^0$  (20 mesh) na constante de velocidade de pseudo primeira ordem de degradação de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . 83
- Figura 20.** Mudança do pH durante a degradação dos fármacos em função da concentração inicial de  $\text{Fe}^0$ . Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ ;  $\text{Fe}^0$  (20 mesh). (▶)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , (●)  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , (▲)  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ , (◆)  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  e (▼)  $15,0 \text{ g L}^{-1}$ . 84
- Figura 21.** Concentração de fluoreto e nitrato gerados durante a degradação de CIP pelo processo  $\text{Fe}^0$ . Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$  ( $65 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ );  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) remoção de CIP, (□) remoção de COD, (●) geração de fluoreto e (○) geração de nitrato. 86
- Figura 22.** Espectro de massas do padrão de CIP e sua respectiva fragmentação. 87
- Figura 23.** Cromatograma de íons totais (TIC) (A) e cromatograma obtido por CLAE-DAD (B) durante a degradação de CIP por  $\text{Fe}^0$  nas amostras retiradas em 30 minutos. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  (200 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . 88
- Figura 24.** Efeito do tamanho da partícula na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■)  $\text{Fe}^0$  20 mesh sem controle do pH, (▲)  $\text{Fe}^0$  20 mesh com controle do pH, (●)  $\text{Fe}^0$  200 mesh sem controle do pH e (◆)  $\text{Fe}^0$  200 mesh com controle do pH. 92
- Figura 25.** Efeito do tamanho da partícula no perfil do pH (A) e geração de  $\text{Fe}^{2+}$  durante a degradação de CIP. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■)  $\text{Fe}^0$  20 mesh sem controle do pH, (▲)  $\text{Fe}^0$  20 mesh com controle do pH, (●)  $\text{Fe}^0$  200 mesh sem controle do pH e (◆)  $\text{Fe}^0$  200 mesh com controle do pH. 94
- Figura 26.** Efeito da concentração de  $\text{Fe}^0$  200 mesh na degradação de SER em 90 minutos. Condições experimentais:  $[\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . 95
- Figura 27.** Contribuição de adsorção/co-precipitação na remoção de CIP (A) e SER (C) e remoção de  $\text{COD}_{\text{CIP}}$  (B) e  $\text{COD}_{\text{SER}}$  (D) em diferentes valores de pH inicial. Tempo de tratamento de 120 minutos para o CIP e 90 minutos para a SER. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh). 97

- Figura 28.** Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (símbolos fechados) e  $\text{Fe}^{2+}$  (símbolos abertos) gerados durante a degradação de CIP por  $\text{Fe}^0$ . Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh). (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5. 100
- Figura 29.** Remoção de CIP na ausência (símbolos fechados) e presença de metanol (símbolos abertos). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $[\text{Metanol}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ . (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5. 101
- Figura 30.** Efeito da concentração de EDTA na degradação de CIP (A) e SER (C), remoção de  $\text{COD}_{\text{CIP}}$  (D) e  $\text{COD}_{\text{SER}}$  (E) e constante de velocidade (1ª ordem) em função da concentração de EDTA na degradação de CIP (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) somente  $\text{Fe}^0$ , (●) EDTA 30,0  $\text{mg L}^{-1}$ , (▲) EDTA 75,0  $\text{mg L}^{-1}$ , (◆) EDTA 120,0  $\text{mg L}^{-1}$  e (△)  $\text{Fe}^0$  (200 mesh) EDTA 75,0  $\text{mg L}^{-1}$ . 103
- Figura 31.** Efeito da adição de 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de diferentes ligantes na remoção de CIP (A) e remoção de COD (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) somente  $\text{Fe}^0$ , (●) EDTA, (▲) oxalato, (◆) citrato e (▼) succinato. 107
- Figura 32.** Efeito da presença de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de ânions na degradação de CIP (A) e remoção de COD (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) somente  $\text{Fe}^0$ , (●)  $\text{Cl}^-$ , (▲)  $\text{SO}_4^{2-}$  e (◆)  $\text{NO}_3^-$ . 109
- Figura 33.** Efeito da matriz na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2. 112
- Figura 34.** Efeito da matriz na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh); pH natural. (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2. 113
- Figura 35.** Efeito da granulometria de  $\text{Fe}^0$  (0,1  $\text{g L}^{-1}$ ) na oxidação de CIP (A), constante de velocidade (1ª ordem) em função da concentração de  $\text{Fe}^0$  (200 mesh) (B) e capacidade do  $\text{Fe}^0$  (200 mesh; 0,2  $\text{g L}^{-1}$ ) em manter a degradação de CIP em adições contínuas (C).  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 2,5$ . (●) 20 e (■) 200 mesh. 115
- Figura 36.** Efeito do pH inicial na remoção de CIP por  $\text{Fe}^0$  200 mesh e 20 mesh em 120 minutos de tratamento e constante de velocidade (1ª ordem) em função do pH na degradação de CIP. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ . 117
- Figura 37.** Efeito da adição de cloreto e EDTA na remoção de CIP por  $\text{Fe}^0$  20 mesh (A) e 200 mesh (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{EDTA}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) somente  $\text{Fe}^0$ , (●)  $\text{Fe}^0 + \text{Cl}^-$  e (▲)  $\text{Fe}^0 + \text{EDTA}$ . 119

- Figura 38.** Efeito da matriz na remoção de CIP por Fe<sup>0</sup> 200 mesh e 20 mesh em 120 minutos de tratamento e constante de velocidade (1<sup>a</sup> ordem) em função da matriz em pH 2,5 (A) e pH natural (B). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>0</sup>] = 0,1 g L<sup>-1</sup>. 121
- Figura 39.** Avaliação de degradação de CIP em diferentes condições experimentais na oxidação (A) e mineralização (B). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [FeSO<sub>4</sub>] = [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = [FeOx] = [Fecit] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mmol L<sup>-1</sup>; pHi = 2,5. (■) irradiação, (●) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, (▲) Fecit/UV, (◆) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/UV, (▼) FeOx/UV e (●) FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 125
- Figura 40.** Influência da espécie de ferro na oxidação de CIP (A) e SER (B), mineralização de CIP (C) e SER (D), e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E, F) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [FeSO<sub>4</sub>] = [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = [FeOx] = [Fecit] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mmol L<sup>-1</sup>; pHi = 2,5. (■) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (●) FeOx, (▲) Fecit e (◆) FeSO<sub>4</sub>. 129
- Figura 41.** Influência do pH inicial na oxidação de CIP (A) e SER (B), mineralização de CIP (C) e SER (D) e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E, F) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [FeOx] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mmol L<sup>-1</sup>. (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5. 132
- Figura 42.** Influência da fonte de ferro na oxidação de CIP (símbolos fechados) e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (símbolos abertos) (A) e mineralização de CIP (B) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton em pH 6,5. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = [FeOx] = [Fecit] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mmol L<sup>-1</sup>. (■) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (●) FeOx e (▲) Fecit. 133
- Figura 43.** Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na oxidação de CIP (A) e SER (B), mineralização de CIP (C) e SER (D) e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E, F) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [FeOx] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; pHi = 2,5. (■) 4 mmol L<sup>-1</sup>, (●) 6 mmol L<sup>-1</sup>, (▲) 8 mmol L<sup>-1</sup> e (◆) 6+2 mmol L<sup>-1</sup>. 136
- Figura 44.** Influência da matriz na oxidação de CIP (A) e SER (B) e mineralização de CIP (C) e SER (D) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais: [[CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [FeOx] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mmol L<sup>-1</sup>; pHi = 2,5. (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2. 141
- Figura 45.** Influência da espécie de ferro e pH na degradação de CIP por Fecit (A), FeOx (B) e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; [Fecit] = [FeOx] = [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 6,4 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 320 μmol L<sup>-1</sup>. (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5. 143

- Figura 46.** Influência da concentração inicial de Fecit/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH na degradação de CIP. (A) Fe = 2,6 μmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 130 μmol L<sup>-1</sup>, (B) Fe = 6,4 μmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 320 μmol L<sup>-1</sup> e (C) Fe = 16 μmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 800 μmol L<sup>-1</sup>. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>. (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5. 145
- Figura 47.** Influência da matriz na oxidação de CIP durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; [Fecit] = 16 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 800 μmol L<sup>-1</sup>; pH<sub>i</sub> = 2,5. (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2. Símbolo aberto: [Fecit] = 6,4 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 320 μmol L<sup>-1</sup>. 147
- Figura 48.** Comparação dos processos foto-Fenton (símbolos fechados) e Fe<sup>0</sup> (símbolos abertos) na degradação (A) e mineralização (B) de CIP (■) e SER (●) em água destilada. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; pH<sub>i</sub> = 2,5; [Fe<sup>0</sup>] = 10,0 g L<sup>-1</sup> (20 mesh); [FeOx] = 0,16 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6,0 mmol L<sup>-1</sup>. 149
- Figura 49.** Comparação dos processos foto-Fenton (■) e Fe<sup>0</sup> (●) na degradação de baixa concentração de CIP em água destilada. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; pH<sub>i</sub> = 2,5; [Fe<sup>0</sup>] = 0,1 g L<sup>-1</sup> (200 mesh); [EDTA] = 1,2 mg L<sup>-1</sup>; [Fecit] = 6,4 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 320 μmol L<sup>-1</sup>. 150

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Ocorrência e concentração de fármacos encontrados em diferentes compartimentos aquáticos no mundo.	23
<b>Tabela 2.</b>	Potencial padrão de redução ( $E^{\circ}$ ) de alguns oxidantes <i>versus</i> ENH.	32
<b>Tabela 3.</b>	Principais processos oxidativos avançados.	32
<b>Tabela 4.</b>	Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os fármacos ciprofloxacino e sertralina.	74
<b>Tabela 5.</b>	Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o antibiótico ciprofloxacino.	76
<b>Tabela 6.</b>	Dados de CLAE-EM para degradação de ciprofloxacino por processo ferro zero.	89
<b>Tabela 7.</b>	Monitoramento da concentração de CIP após adição de catalase e armazenagem em freezer.	123



## LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Reação do método para determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por oxidação de DPD. 61
- Esquema 2.** Produção de oxidantes no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$ . 104

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Água destilada
AH	Ácidos húmicos
CLAE-DAD	Cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diodos
CLAE-EM	Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas
CLAE-FL	Cromatografia líquida acoplada ao detector de fluorescência
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CI	Carbono inorgânico
CIP	Ciprofloxacino
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DPD	Sulfato de N,N-Dietil-1,4-fenilenodiamina
DRX	Difratometria de raios X
ETE	Estação de tratamento de efluentes
Fecit	Ferrocitrato
FeOx	Ferrioxalato
Fig.	Figura
ISRS	Inibidor seletivo de recaptção de serotonina
$k_{obs}$	Constante de velocidade inicial de degradação
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PHP	Produtos de higiene pessoal
POA	Processos oxidativos avançados
POD	Peroxidase de raiz forte
RDC	Resolução da diretoria colegiada
SER	Sertralina
tr	Tempo de retenção
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	20
<b>1.1 Contaminação da água</b>	20
<b>1.2 Contaminação da água por fármacos</b>	21
1.2.1 Fontes de contaminação da água por fármacos	24
1.2.2 Efeitos da contaminação da água por fármacos	27
<b>1.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)</b>	31
1.3.1 O Processo Fenton	34
1.3.2 O Processo foto-Fenton	36
1.3.3 Degradação de fármacos por Processo Oxidativos Avançados	41
<b>1.4 Processo ferro zero</b>	43
1.4.1 Degradação de fármacos pelo Processo Fe <sup>0</sup>	46
<b>1.5 Fármacos estudados</b>	48
1.5.1 Cloridrato de ciprofloxacino	48
1.5.2 Cloridrato de sertralina	49
<b>2 OBJETIVO</b>	51
<b>2.1 Objetivo geral</b>	51
<b>2.2 Objetivos específicos</b>	51
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	52
<b>3.1 Reagentes</b>	52
<b>3.2 Preparação das soluções</b>	53
<b>3.3 Caracterização das partículas de Fe<sup>0</sup></b>	54
3.3.1 Determinação da área superficial específica por BET (Brunauer, Emmett e Teller)	54
3.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)	54
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
<b>3.4 Efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)</b>	55
<b>3.5 Degradação dos Fármacos</b>	55
3.5.1 Processo Fenton e foto-Fenton	55
3.5.2 Processo Fe <sup>0</sup>	57
<b>3.6 Análises Químicas</b>	58
3.6.1 Carbono Orgânico Total	58
3.6.2 Peróxido de hidrogênio	59
3.6.2.1 Determinação de peróxido de hidrogênio pelo método do metavanadato de amônio – Processo foto-Fenton	59
3.6.2.2 Determinação de peróxido de hidrogênio pelo método da N,N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) – Processo Fe <sup>0</sup>	60
3.6.3 Concentração do íon ferroso	61
3.6.4 Cromatografia Líquida de alta eficiência acoplada ao detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD)	62
3.6.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao detector de fluorescência (CLAE-FL)	63
3.6.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM)	63

3.6.7 Cromatografia Iônica	65
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>66</b>
<b>4.1 Caracterização das micropartículas de Fe<sup>0</sup></b>	<b>67</b>
<b>4.2 Parâmetros cromatográficos aplicados na determinação de ciprofloxacino e sertralina por CLAE-DAD</b>	<b>68</b>
<b>4.3 Parâmetros cromatográficos aplicados na determinação de ciprofloxacino por CLAE-FL</b>	<b>74</b>
<b>4.4 Degradação de CIP e SER mediada por Fe<sup>0</sup></b>	<b>76</b>
4.4.1 Influência do pré-tratamento das micropartículas de Fe <sup>0</sup> e comparação dos processos Fe <sup>0</sup> /N <sub>2</sub> e Fe <sup>0</sup> /O <sub>2</sub> na degradação dos fármacos	76
4.4.2 Efeito da concentração de Fe <sup>0</sup>	80
4.4.3 Geração de fluoreto, nitrato e intermediários de degradação de CIP durante a degradação por Fe <sup>0</sup>	85
4.4.4 Efeito da granulometria de Fe <sup>0</sup>	90
4.4.5 Efeito do pH inicial e adsorção	95
4.4.6 Efeito da concentração de EDTA e outros complexantes orgânicos	102
4.4.7 Efeito da adição de ânions	108
4.4.8 Degradação de CIP e SER em amostras de ETE por Fe <sup>0</sup>	110
<b>4.5 Degradação de CIP em baixas concentrações mediada por Fe<sup>0</sup></b>	<b>113</b>
<b>4.6 Degradação de CIP e SER mediada pelo processo foto-Fenton</b>	<b>121</b>
4.6.1 Eliminação do peróxido de hidrogênio residual mediada pela enzima catalase durante o processo foto-Fenton	121
4.6.2 Experimentos controle	123
4.6.3 Influência da espécie de ferro, pH e concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação de CIP e SER pelo processo foto-Fenton	127
4.6.4 Fotodegradação de CIP e SER em amostras de ETE pelo processo foto-Fenton	138
<b>4.7 Degradação de CIP em baixas concentrações mediada pelo processo foto-Fenton</b>	<b>142</b>
4.7.1 Fotodegradação de CIP em baixas concentrações em amostras de ETE pelo processo foto-Fenton	145
<b>4.8 Comparação da degradação de CIP e SER pelos processos Fe<sup>0</sup> e foto-Fenton</b>	<b>148</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>151</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>156</b>
<b>ANEXO</b>	<b>177</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Contaminação da água

A água é um bem de caráter renovável, no entanto, 97% deste recurso está presente no planeta na forma salgada, e do percentual restante de água doce (3%), apenas 0,01% estão disponíveis para realização das atividades humanas que, sejam elas domésticas ou industriais, inevitavelmente, levam à geração de resíduos e/ou envolvem o uso de produtos químicos. Grande parte destes resíduos pode se tornar potencialmente contaminante e aqueles resistentes à degradação em processos convencionais de tratamento de efluentes acumulam-se nos diferentes compartimentos aquáticos. Assim, faz-se necessário o uso consciente da água, bem como de alternativas que possibilitem seu reuso com qualidade satisfatória.

O progresso das técnicas analíticas, no que se refere principalmente à sensibilidade, tem permitido a detecção de resíduos nos ambientes aquáticos em concentrações cada vez mais baixas. Técnicas poderosas como a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM), CLAE com detecção de fluorescência (CLAE-FL) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (BACALONI et al., 2005; ZUCCATO et al., 2006; GONZÁLEZ; BARCELÓ; PETROVIC, 2007; VAICUNAS et al., 2013; ZHANG et al. 2013a; CARLSON et al., 2013), têm sido frequentemente usadas na detecção de “novos” contaminantes orgânicos no ambiente, o que antes não era possível, devido à baixa concentração ( $\text{ng} - \mu\text{g L}^{-1}$ ) em que esses compostos são, na maioria das vezes, encontrados. Estes contaminantes são hoje um assunto de grande interesse ambiental e de saúde pública, tendo em vista uma gama de compostos orgânicos sintéticos que são utilizados pela sociedade em grandes quantidades para uma série

de finalidades, incluindo a produção e conservação de alimentos, processos industriais, assim como medicamentos para a saúde humana e animal e produtos de higiene pessoal (PHP). A influência ambiental destes produtos químicos, no entanto, ainda não é totalmente esclarecida e há uma escassez de informações sobre o seu comportamento no ambiente (SANTOS et al., 2009; KOSJEK; HEALTH, 2011; JURADO et al., 2012).

Os fármacos enquadram-se na classe de contaminantes emergentes, e estes, por sua vez são descritos como: quaisquer substâncias químicas de origem natural ou sintética ou quaisquer micro-organismos que não são comumente monitorados no ambiente - uma vez que não estão inclusos em programas de monitoramento de rotina -, entretanto sua presença neste meio tem potencial para exercer efeitos deletérios no ecossistema local e/ou sobre a saúde humana, o que fazem destes sérios candidatos a compor futuras regulamentações (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, 2011). Os contaminantes emergentes podem ser compostos ainda não introduzidos no ambiente, bem como aqueles presentes anteriormente, entretanto não detectáveis devido à falta de equipamentos analíticos capazes de fazê-lo. Estes não precisam, necessariamente, ser persistentes no ambiente para causar algum efeito nocivo, uma vez que estão sendo continuamente introduzidos. Outros compostos que se enquadram nesta classe são: PHP, drogas ilícitas, hormônios esteróides, retardantes de chama, detergentes, anti-sépticos, biocidas entre outros (BARCELÓ, 2003).

## **1.2 Contaminação da água por fármacos**

A contaminação das águas superficiais por produtos farmacêuticos (analgésicos, antibióticos, antidepressivos, antidiabéticos, contraceptivos,

reguladores de crescimento, e tranquilizantes) é um problema ambiental e tem chamado a atenção da comunidade científica (TERNES et al., 2007; SANTOS et al., 2009; JURADO et al., 2012). Há relatos do uso de cerca de 3000 diferentes compostos como componentes de medicamentos (TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004). Entretanto, é possível que hoje este número seja muito maior. Estas substâncias são utilizadas na medicina humana e veterinária e compreendem uma ampla gama de diferentes estruturas químicas (compostos originais e metabólitos excretados).

Resíduos de fármacos são encontrados em águas e têm sido reconhecidos como substâncias químicas perigosas, pois sua larga disseminação mesmo que em baixas concentrações no ambiente aquático pode alterar o equilíbrio ambiental. Tais resíduos têm sido detectados em compartimentos aquáticos como afluentes (GÓMEZ et al., 2007) e efluentes (VERENITCH; LOWE; MAZUMDER, 2006; VÁZQUEZ et al., 2013) de estações de tratamento de esgoto (ETE), águas superficiais (rios, lagos, córregos, entre outros) (CALAMARI et al., 2003; BATT; SNOW; AGA, 2006; MONTAGNER; JARDIM, 2011; RODIL et al., 2012; KOSJEK et al., 2013), água do mar (WEIGEL; KUHLMANN; HÜHNERFUSS, 2002; ZHANG et al., 2013b) e água subterrânea (BARNES et al., 2008; GARCÍA-GALÁN; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2011). Existem também trabalhos que relatam a ocorrência de fármacos em água potável (STUMPF et al., 1999; BENOTTI et al., 2009; HERNANDO et al., 2006; PERRET et al., 2006; RODIL et al., 2012; JARDIM et al., 2012). A **Tabela 1** resume alguns destes compostos e as concentrações encontradas em diferentes países. Entretanto, existem relatos na literatura da ocorrência de muitos outros fármacos em ambiente aquático.

**Tabela 1.** Ocorrência e concentração de fármacos encontrados em diferentes compartimentos aquáticos no mundo.

Fármaco (Classe Terapêutica)	Concentração (ng L <sup>-1</sup> )	Matriz/País	Referência
Ácido acetilsalicílico (Anti-inflamatório)	619-1036	Água de rio/Brasil	MONTAGNER; JARDIM, 2011.
	30-37,2	Água de rio/Romênia	MOLDOVAN, 2006.
	470-19.400	Afluente de ETE/Japão	NAKADA et al., 2006.
Diclofenaco (Anti-inflamatório)	96-115	Água de rio/Brasil	MONTAGNER; JARDIM, 2011.
	200-3600	Afluente de ETE/Espanha	GÓMEZ et al., 2007.
	140-2200	Efluente de ETE/Suíça	TAUXE-WUERSCH et al., 2005.
	1300-2900	Afluente de ETE/Suíça	TAUXE-WUERSCH et al., 2005.
Ibuprofeno (Anti-inflamatório)	20-60	Água de Rio/Brasil	STUMPF et al., 1999.
	34.000-168.000	Afluente de ETE/Espanha	GÓMEZ et al., 2007.
	240-28.000	Efluente de ETE/Suíça	TAUXE-WUERSCH et al., 2005.
Ciprofloxacino (Antibiótico)	3110	Água subterrânea/EUA	BARNES et al., 2008.
	119	Água de rio/Brasil	LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011.
	20	Água superficial/EUA	KOLPIN et al., 2002.
	418,8-667,1	Afluente de ETE/Portugal	SEIFRTOVÁ et al., 2008.
Norfloxacino (Antibiótico)	100,8-309,2	Efluente de ETE/Portugal	SEIFRTOVÁ et al., 2008.
	28x10 <sup>9</sup> -31x10 <sup>9</sup>	Efluente de indústria/Índia	LARSSON; PEDRO; PAXEUS, 2007
	9,4-12,3	Água de mar/China	XU et al., 2007.
Sulfametoxazol (Antibiótico)	150	Água superficial/EUA	KOLPIN et al., 2002.
	1110	Água subterrânea/EUA	BARNES et al., 2008.
	1335	Efluente Hospitalar/Taiwan	LIN; TSAI, 2009.
Tetraciclina (Antibiótico)	46-234	Afluente de ETE/Taiwan	LIN; YU; LATEEF, 2009.
	520	Afluente de ETE/EUA	KARTHIKEYAN; MEYER, 2006.
17β-Estradiol (Hormônio)	106-1313	Água de rio/Brasil	MONTAGNER; JARDIM, 2011.
	13,3-25,8	Afluente de ETE/Japão	NAKADA et al., 2006.
	1,0-102	Afluente de ETE/Luxemburgo	PAILLER et al., 2009.
	ND-7,5	Água de rio/China	ZHAO et al., 2009.
Fluoxetina (Antidepressivo)	12	Água superficial/EUA	KOLPIN et al., 2002.
	56	Água subterrânea/EUA	BARNES et al., 2008.
	3,1-3,5	Afluente de ETE/Canadá	LAJEUNESSE; GAGNON; SAUVE, 2008.
	2,0-3,7	Efluente de ETE/Canadá	LAJEUNESSE; GAGNON; SAUVE, 2008.



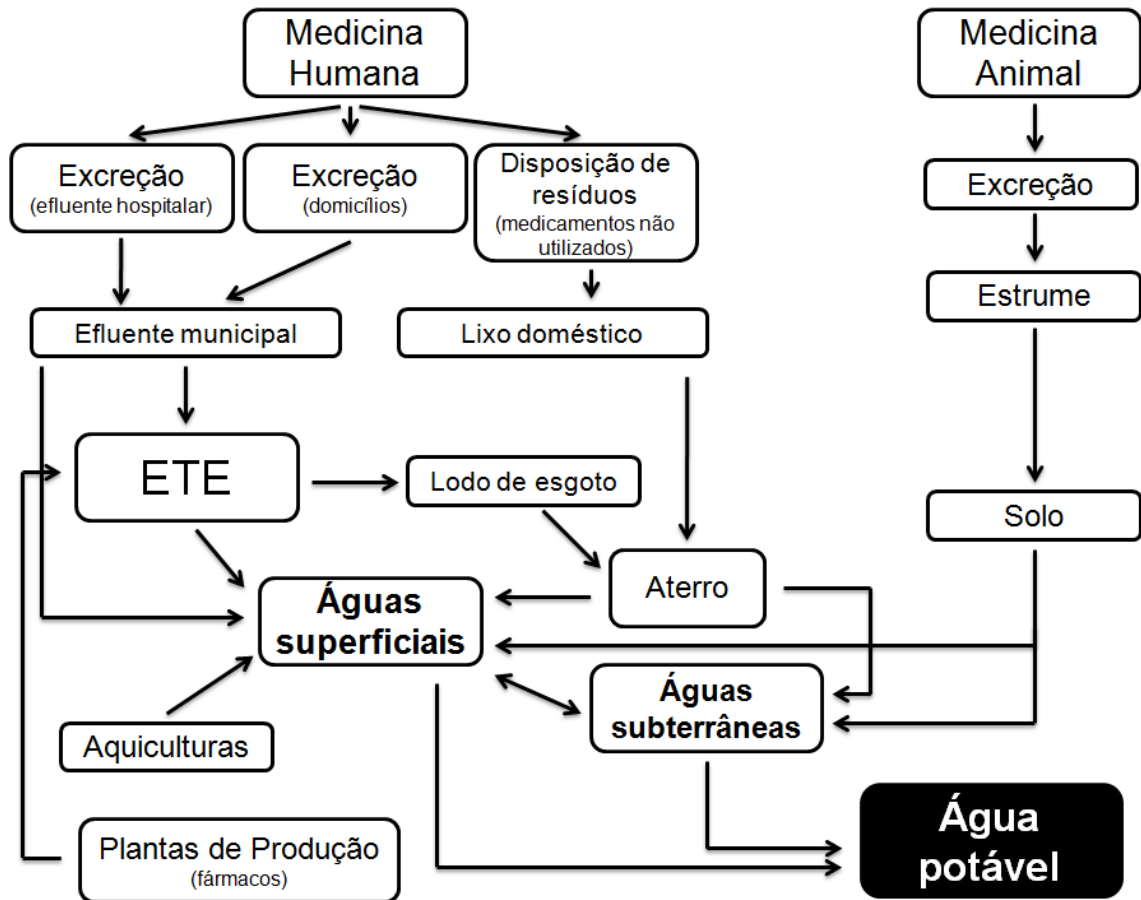
Sertralina (Antidepressivo)	1,8-2,5	Afluente de ETE/Noruega	VASSKOG et al., 2006.
	3,7-14,6	Efluente de ETE/ Noruega	
	5,1-5,8	Efluente de ETE/ Canadá	LAJEUNESSE; GAGNON; SAUVE, 2008.
	0,84-2,4	Água de Rio/Canadá	
Atenolol (β-bloqueador)	510-800	Afluente de ETE/Finlândia	VIENO; TUHKANEN; KRONBERG, 2006.
	3,44-39,43	Água de Rio/Itália	CALAMARI et al., 2003.
	100-122000	Efluente Hospitalar/Espanha	GÓMEZ et al., 2006.
	738-2883	Afluente de ETE/Taiwan	LIN; YU; LATEEF, 2009.
Carbamazepina (Anticonvulsivante)	120-310	Afluente de ETE/Espanha	GÓMEZ et al., 2007.
	<30-75,1	Água de rio/Romênia	MOLDOVAN, 2006.
	900	Água subterrânea/Alemanha	SACHER et al., 2001.
Benzafibrato (Regulador lipídico)	<25	Água de Rio/Brasil	STUMPF et al., 1999.
	40-130	Efluente de ETE/Espanha	BUENO et al., 2009.
	0,79-2,75	Água de Rio/Itália	CALAMARI et al., 2003.

### 1.2.1 Fontes de contaminação da água por fármacos

Existem muitas rotas de entrada dos resíduos de fármacos no ambiente. Em alguns casos, estas substâncias são de ocorrência natural, como é o caso de alguns antibióticos que são sintetizados por fungos e bactérias do solo (KÜMMERER, 2009) e também hormônios sexuais. Outra forma de entrada é a manufatura a partir de plantas de produção das indústrias. Em alguns países asiáticos foram encontradas concentrações de até  $\text{mg L}^{-1}$  de um único composto em efluentes industriais (LARSSON; PEDRO; PAXEUS, 2007; LI, D., et al., 2008). Mesmo em países desenvolvidos, onde há um controle mais rígido sobre o descarte de fármacos, as plantas de produção podem ter uma contribuição significativa para a entrada destas substâncias nos afluentes de ETE (THOMAS et al., 2007).

Outra via de entrada dos fármacos e seus resíduos no ambiente é a medicina humana, e em alguns casos a medicina veterinária e agricultura (KÜMMERER,

2009). Estes compostos quando consumidos não são completamente absorvidos pelo organismo, sendo uma grande parcela excretada via urina e fezes, pouco metabolizados ou até mesmo sem sofrer nenhuma transformação, como é o caso dos marcadores radiológicos (HEBERER, 2002). Uma vez excretados, estes compostos são lançados diretamente no ambiente, ou passam por uma estação de tratamento de efluente (ETE) (**Fig. 1**), no caso das cidades que as possuem. Para se ter uma ideia, no Brasil até 2008, 55,2% dos municípios eram atendidos por uma rede coletora de esgoto, dos quais apenas 28,5% possuíam um sistema de tratamento. Contudo, apesar de menos de 1/3 dos municípios brasileiros efetuarem o tratamento de esgoto, o volume tratado corresponde a 68,8% do que é coletado, sugerindo que os municípios com tratamento de esgoto respondem pela maior parcela do esgoto recolhido (INSTITUTO BRASILEIRO... - IBGE, 2008). Ainda, segundo os dados do IBGE 2008, o percentual de esgoto tratado no Brasil aumentou 33,5% no período de 2000 a 2008.



**Figura 1.** Fontes e destinos dos fármacos no ambiente. KÜMMERER, 2001; HEBERER, 2002. Adaptado pelo autor.

Entretanto, as ETE são uma das principais fontes de entrada dos fármacos no ambiente, principalmente pela ineficiência dos processos adotados na eliminação destes compostos, mesmo quando em concentrações baixas (ESCHER et al., 2002; MARTÍNEZ-BUENO et al., 2007), o que pode ser confirmado por meio da **Tabela 1**, em que é possível observar a presença de fármacos na entrada (afluente) e na saída (efluente) das ETE. A avaliação da eficiência de remoção de fármacos nestes sistemas de tratamento depende de dois fatores principais: a tecnologia adotada e a recalcitrância da molécula aos tratamentos convencionais. O sistema de tratamento de esgoto é uma unidade operacional que capta os efluentes de origem doméstica e/ou industrial e por meio de processos físicos e biológicos removem a carga

poluente, para que no final do processo esta água tratada possa ser escoada para o mar ou rio com o nível de contaminação admissível pela legislação vigente. Contudo, as ETE são projetadas para eliminar sólidos, material particulados, alguns íons metálicos e matéria orgânica dissolvida biodegradável, sendo ineficaz na remoção dos contaminantes persistentes e/ou pseudopersistentes, como no caso de alguns fármacos, PHP e desruptores endócrinos.

### 1.2.2 Efeitos da contaminação da água por fármacos

Se estas substâncias não são eliminadas completamente, elas podem alcançar o ambiente e, como consequência, causar efeitos ambientais adversos como toxicidade, resistências de bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação do sistema endócrino (KÜMMERER, 2004). Embora os fármacos, na maioria das vezes, não apresentem toxicidade aguda, podem ter efeito cumulativo sobre o metabolismo dos organismos não alvo (HALLING-SØRENSEN et al., 1988) e sobre o ecossistema (DAUGHTON; TERNES, 1999). Alguns estudos mais recentes relatam a capacidade de alguns fármacos como antidepressivos e beta-bloqueadores de bioacumulação em organismos aquáticos (CLEUVERS, 2005; NAKAMURA et al., 2008; SCHULTZ et al., 2010).

Os antidepressivos da classe dos ISRS (inibidor seletivo de recaptção de serotonina) agem na molécula de serotonina, um importante neurotransmissor que exerce influência tanto nos mecanismos neuronais quanto nos hormonais, uma vez que participam da regulação de diferentes funções no sistema endócrino. A serotonina é também importante para os vertebrados inferiores e invertebrados, embora tenha diferentes mecanismos fisiológicos observados nos mamíferos (FENT;

WESTON; CAMINADA, 2006). Foran et al. (2004) expuseram peixes medaka japonês a concentrações de fluoxetina de 1-5  $\mu\text{g L}^{-1}$  durante quatro semanas, mostrando que a fecundidade, a fertilização dos ovos e a incubação foram afetadas. Exposição a concentrações de fluoxetina de 0,05-5  $\mu\text{g L}^{-1}$  aumentou a letargia, mas não afetou a sobrevivência e o crescimento de peixes mosquito (HENRY; BLACK, 2008). Estes peixes quando jovens foram expostos a 71  $\mu\text{g L}^{-1}$  de fluoxetina e mostraram atraso no desenvolvimento e na morfologia sexual em ambos os sexos (HENRY; BLACK, 2008). Minagh et al. (2009) mostraram que peixes expostos a sertralina por 72 horas em concentração de 0,32  $\text{mg L}^{-1}$  morreram por danos fisiológicos irreparáveis e que peixes em contato com altas concentrações deste fármaco apresentaram diminuição da taxa respiratória e perda na coordenação dos movimentos.

O uso indiscriminado de antibióticos e a exposição de bactérias a estes fármacos têm levado à resistência de micro-organismos patogênicos (KÜMMERER; HENNINGER, 2003), o que pode ter impacto na saúde humana (SINGER et al., 2003) pela seleção de bactérias super-resistentes, que são insensíveis à maioria dos antibióticos hoje disponíveis. Os efeitos colaterais dessa classe de fármacos na saúde humana têm sido relatados na literatura médica. Alguns efeitos conhecidos são reações alérgicas ( $\beta$ -lactâmicos) e aumento da sensibilidade à luz (quinolonas).

Além disso, devido à sua atividade antimicrobiana, pode acontecer uma interação negativa com os micro-organismos do intestino. Testes de toxicidade crônica foram realizados em algas e mostraram grande sensibilidade aos agentes antimicrobianos, pela falta de crescimento desses organismos (HALLING-SØRENSEN, 2000). Já vertebrados como peixes postos em contato direto com

antibióticos em baixa concentração, aparentemente não mostraram efeitos observáveis (ISIDORI et al., 2005). Exposição de *D. magna* aos antibióticos eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol ou trimetropin em concentrações que variaram de 1 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , não mostraram efeito significativo na taxa de sobrevivência, morfologia, fecundidade e mudança de sexo em adultos e jovens (FLAHERTY; DODSON, 2005). Entretanto, é sabido que as algas constituem a base de cadeia alimentar e qualquer alteração neste nível trófico afetará diretamente o ecossistema (KÜMMERER, 2009). Ademais, os antibióticos são capazes de alterar a comunidade microbiana presente nas ETE, afetando seriamente a degradação da matéria orgânica (KÜMMERER; AL-AHMAD; MERSCH-SUNDERMANN, 2000).

Hormônios sexuais são compostos que produzem efeitos terapêuticos mesmo quando em concentrações muito baixas, podendo interagir com receptores comuns presentes em organismos não-alvo e causando desregulação do sistema endócrino (SANDERSON et al., 2004; CRANE; WATTS; BOUCARD, 2006). Peixes selvagens presentes em um rio no Reino Unido que recebia efluentes de ETE foram expostos a estas substâncias e exibiram efeitos adversos na reprodução, sendo que peixes machos apresentaram gônadas masculinas e femininas (JOBBLING et al., 1998). Com relação ao hormônio etinilestradiol, concentrações menores que 1  $\text{ng L}^{-1}$  aumentaram a população de peixes fêmea. Já em concentrações acima de 3,5  $\text{ng L}^{-1}$ , os peixes foram completamente feminilizados (PAWLOWSKI et al., 2004).

Outro ponto a se destacar é que, na maioria das vezes, estes fármacos não são encontrados isoladamente, e sim em uma mistura deles, de seus metabólitos e produtos transformados (KOLPIN et al., 2002; GARCÍA-GALÁN; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2008). Estudos toxicológicos mostraram que a mistura pode ter efeitos diferentes do que os compostos isolados (CLEUVERS, 2003; QUINN; GAGNÉ;

BLAISE, 2009), como por exemplo, causar efeitos tóxicos em concentrações mais baixas (DELORENZO; FLEMING, 2008). A exposição de um cnidário a 11 diferentes fármacos mostrou um efeito sinérgico, levando à morte em doses menores, quando comparados a estes compostos isolados (QUINN; GAGNÉ; BLAISE, 2009). A mistura de fluoxetina e ácido clofíbrico (36 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente), por exemplo, mostrou um efeito agudo em *D. magna* causando a morte e malformação, enquanto que para este composto isoladamente e nas mesmas concentrações não foi exibido o mesmo efeito (FLAHERTY; DODSON, 2005).

Os fármacos, sem dúvida, constituem um grupo de compostos orgânicos muito importantes para o desenvolvimento da humanidade, com ganhos significativos tanto na qualidade quanto no aumento da expectativa de vida. Assim, uma diminuição em seu consumo é improvável, ainda mais com o surgimento constante de novas doenças e, conseqüentemente, novos tratamentos. Dessa maneira, é necessária uma conscientização coletiva a fim de minimizar seu consumo indevido e indiscriminado, tanto por parte dos usuários desses compostos, o que enquadra praticamente toda população, quanto dos governos, indubitavelmente, na tomada de atitude quanto à adoção de políticas mais restritas no manejo destes medicamentos.

Neste contexto, no Brasil, algumas classes de fármacos tiveram sua venda controlada pela resolução RDC-44 (AGÊNCIA NACIONAL..., 2009) como é o caso dos antibióticos. Esta resolução visa à redução no consumo de antimicrobianos, estimulando seu uso racional, combatendo assim, a resistência microbiana. Apesar de esta medida ter sido motivada por uma questão de saúde pública, também acarreta um decréscimo do consumo de antibióticos e a conseqüente descarga no ambiente. Entretanto, esta medida não diz respeito aos antibióticos utilizados na

medicina animal, o que corresponde a praticamente 50% dos antimicrobianos consumidos (WISE, 2002). Além disso, o aumento no número de redes coletoras de esgoto, bem como a melhoria dos processos de remoção e degradação destes compostos nas ETE é imprescindível, assim como a existência de uma legislação que trate dos contaminantes emergentes, haja visto que muitos trabalhos na literatura demonstram dados alarmantes da presença destes no ambiente.

### 1.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos limpos e pouco seletivos capazes de degradar uma gama de poluentes orgânicos até dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos provenientes dos heteroátomos (ANDREOZZI et al., 1999) e também alguns poluentes inorgânicos, como é o caso do cianeto (DURÁN et al., 2010), com constantes de velocidade de degradação da ordem de  $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (HAAG; YAO, 1992).

Os POA são baseados na formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) (**Eq. 1**) o qual possui um potencial padrão de redução bastante alto, quando comparado a outros oxidantes, menor apenas que o flúor ( $E^0 = 3,08 \text{ V}$  *versus* eletrodo normal de hidrogênio (ENH)) (**Tabela 2**) (BRATSCH, 1989).



Estes podem ser usados para a oxidação de compostos orgânicos tanto em fase aquosa, quanto em fase gasosa. Deste modo, a grande vantagem dos POA é que são processos destrutivos, ou seja, o poluente não é apenas transferido de fase como em processos convencionais de adsorção por carvão ativado, filtração, osmose reversa, entre outros.



**Tabela 2.** Potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ) de alguns oxidantes *versus* ENH.

Espécie	$E^\circ$ (V)
$F_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 HF$	3,08
$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,73
$O_{(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	2,43
$O_{3(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2,08
$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	1,76
$MnO_4 + 8 H^+ + 5 e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
$HClO + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + H_2O$	1,63
$Cl_{2(g)} + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	1,36
$ClO_2^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow HClO_2$	1,28
$\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	1,23

Fonte: BRATSCH, 1989.

A geração do  $\bullet OH$  se dá pela combinação de oxidantes como peróxido de hidrogênio ou ozônio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) na presença de catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007). Os processos que contam com catalisadores sólidos são heterogêneos, ou seja, têm duas fases, enquanto que os outros são homogêneos. Os principais sistemas POA são apresentados na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Principais processos oxidativos avançados.

Sistema	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneo	$O_3/H_2O_2/UV$	
	$O_3/UV$	$O_3/H_2O_2$
	$H_2O_2/UV$	$Fe^{2+}/H_2O_2$
	$Fe^{2+}/H_2O_2/UV$	
Heterogêneo	$TiO_2/H_2O_2/UV$	
	$TiO_2/UV$	

Os POA podem ser aplicados isoladamente ou combinado com outro processo de tratamento. De maneira isolada, é aplicado preferencialmente para a

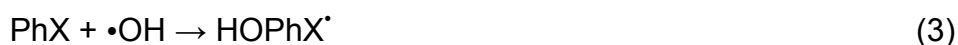
degradação de baixas concentrações de contaminantes. Em associação com outro processo, o POA pode ser utilizado visando uma degradação parcial, que resulte apenas em transformação oxidativa de compostos recalcitrantes a compostos mais biodegradáveis, permitindo a combinação a um tratamento biológico (FARRÉ; DOMEÉNECH; PERAL, 2007; LAPERTOT et al., 2007).

O tipo de reação envolvida na degradação de moléculas orgânicas depende de sua estrutura. Desta maneira podem ocorrer três diferentes reações envolvendo o  $\bullet\text{OH}$ , são elas: abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

- Abstração do átomo de hidrogênio - ocorre geralmente em hidrocarbonetos alifáticos, com a geração de radicais orgânicos (**Eq. 2**).



- Adição eletrofílica – acontece preferencialmente em compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$ , resultando na geração de radicais orgânicos (**Eq. 3**), como hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



- Transferência eletrônica – ocorre com os hidrocarbonetos clorados, quando a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas.

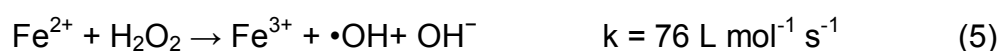


Reações radicalares entre dois  $\bullet\text{OH}$  também podem acontecer com a geração de peróxido de hidrogênio, entretanto, esta reação não é desejável, pois acarreta na diminuição da eficiência do processo.

### 1.3.1 O Processo Fenton

A oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de sais de Fe(II) e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton há mais de um século (FENTON, 1894). Contudo, somente 40 anos mais tarde, o poder de oxidação da reação de Fenton foi atribuído ao radical hidroxila, procedente da decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido (HABER; WEISS, 1934). Este radical é uma espécie oxidante capaz de oxidar poluentes em uma reação espontânea que ocorre no escuro (NOGUEIRA et al., 2007).

O mecanismo geral em torno do processo Fenton consiste de um conjunto de reações, que utilizam os íons Fe(II) como catalisador para a decomposição do peróxido de hidrogênio e produção de  $\bullet\text{OH}$  (**Eq. 5**) (HABER; WEISS, 1934).



Na ausência de um substrato, o radical hidroxila formado oxida outro íon Fe(II), como mostrado na **Equação 6**.

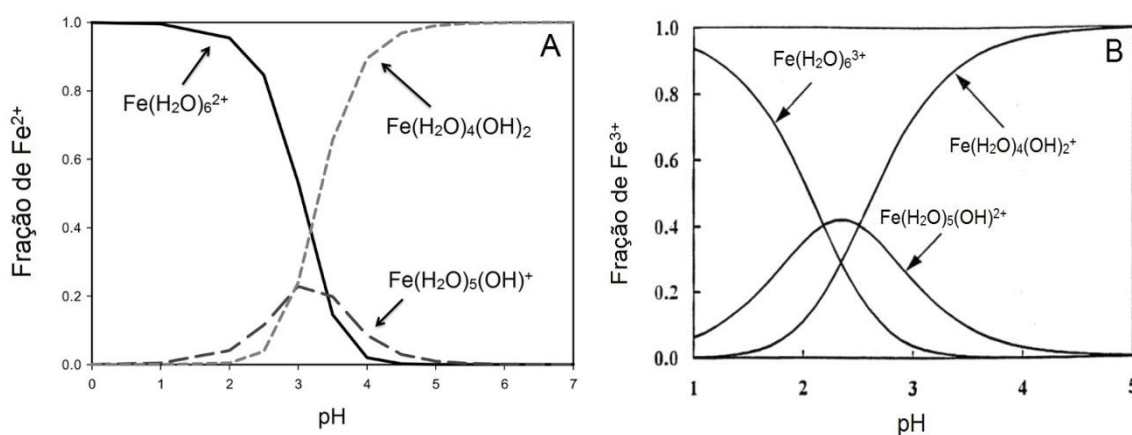


Devido à alta velocidade da reação de Fenton, a concentração de Fe(II) diminui rapidamente e conseqüentemente a velocidade de degradação decresce, uma vez que a decomposição  $\text{H}_2\text{O}_2$  por Fe(III) é muito mais lenta em relação à

decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{Fe(II)}$  e esta reação é fortemente influenciada pelo pH, como mostrados pelas **Equações 7 – 10**, sendo formados íons ferrosos e outros radicais (NOGUEIRA et al., 2007).



É válido ressaltar que íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) quando em solução aquosa e na ausência de outras espécies, encontram-se na forma de aquo-complexos, e o valor do pH influencia a formação dessas espécies. Em condições bastante ácidas e sem complexantes de ferro, o íon ferroso existe predominantemente na forma de hexaaquo-complexo ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ), como pode ser observado por meio da **Figura 2A**.



**Figura 2.** (A) Especiação do  $\text{Fe}^{2+}$  em água em função do pH; força iônica  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Especiação do  $\text{Fe}^{3+}$  em água em função do pH. PIGNATELLO; OLIVEIROS; MacKAY, 2006; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b. Adaptado pelo autor.

O aumento do pH, leva à formação de espécies mais hidroxiladas, como por exemplo,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^+$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ . O mesmo se aplica para as espécies de

Fe(III) (**Fig. 2B**), por exemplo, em valores de pH mais baixo a espécie com a maior fração molar é  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . (PIGNATELLO, OLIVEIROS, MacKAY, 2006; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996a).

O reagente de Fenton passou a ser empregado na degradação de contaminantes orgânicos somente após quase um século, e um dos primeiros trabalhos que relatavam a degradação destes, utilizando os sais de Fe(II) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi o trabalho de Barbeni, Minero e Pelizzetti (1987), os autores investigaram a degradação de clorofenóis e verificaram que esta mistura era capaz de degradá-los. Desde então, tem sido utilizado na degradação dos mais diversos tipos de poluentes, como explosivos nitroaromáticos (LIOU; LU, 2007), fármacos (TEKIN et al., 2006; SU et al., 2012), pesticidas (BARBUSINKI; FILIPEK, 2001), corantes (MALIK; SASHA, 2003; SWAMINATHAN et al., 2003), surfactantes (LIN et al, 1999), entre outros.

### 1.3.2 O Processo foto-Fenton

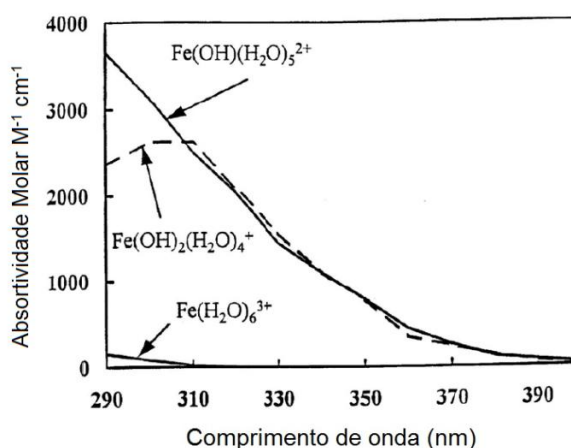
A taxa de degradação de poluentes orgânicos pode ser fortemente acelerada pela incidência de irradiação na região do UV-Vis. Nessas condições, ocorre a fotólise do aquocomplexo de Fe(III) para regeneração dos íons Fe(II) e geração de radical hidroxila adicional (**Eq. 11**) (ANDREOZZI et al., 1999). Quando o aquocomplexo é irradiado, ocorre a transferência de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, conhecida como transferência de carga ligante-metal.

Deste modo o Fe(II) regenerado pode reagir novamente com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dando continuidade à reação de Fenton e concomitantemente à

degradação do poluente. A regeneração dos íons Fe(II) é de grande importância, haja visto que a reação de Fe(III) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é muito lenta, quando comparada à reação com Fe(II), como discutido anteriormente (Eq. 7).

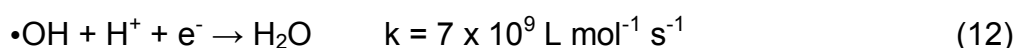


Cada espécie de ferro possui um espectro de absorção diferente, resultando em diferentes rendimentos quânticos de geração de Fe(II) ( $\phi_{\text{Fe(II)}}$  = medida da eficiência fotônica de uma reação fotoquímica definido como o número de mols de um produto formado ou reagente consumido, por número de mols de fótons absorvidos) (FENG; NANSHENG, 2000). Por exemplo, a espécie mais fotoativa de Fe(III) é  $\text{Fe(OH)(H}_2\text{O)}_5^{2+}$ , e é predominante em pH próximo de 3,0 e esta espécie apresenta rendimento quântico de geração de Fe(II) de 0,13 em 313 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990), enquanto que a espécie  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  (pH ~ 1-2) possui rendimento quântico de 0,065 em 240 nm. Além disso, as espécies  $\text{Fe(OH)(H}_2\text{O)}_5^{2+}$  e  $\text{Fe(OH)}_2(\text{H}_2\text{O)}_4^+$  apresentam absorção em comprimentos de onda que variam de 290-400 nm, maior que a espécie  $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ , o qual apresenta uma baixa absorção nesta faixa (Fig. 3).



**Figura 3.** Espectro de absorção do Fe(III) monomérico e das espécies de hidroxocomplexos de Fe(III). SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b. Adaptado pelo autor.

Como principal limitação, o processo foto-Fenton é fortemente dependente do pH, tendo uma máxima eficiência de degradação de poluentes em uma estreita faixa, que varia entre 2,5-3,0. Em valores de pH acima de 3,0, ocorre a precipitação dos íons Fe(III) na forma de hidróxido de ferro (III), diminuindo a interação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e conseqüentemente resultando em menor geração de •OH. Em pH abaixo de 2,5 existe o sequestro do radical hidroxila pelos íons H<sup>+</sup>, diminuindo a eficiência da reação (**Eq. 12**) (SPINKS; WOODS, 1990). Além disso, alguns íons inorgânicos (cloreto, brometo, sulfato, fosfato) podem complexar fortemente com o Fe(III), diminuindo sua disponibilidade para a reação ou também podem atuar como sequestrantes de •OH.

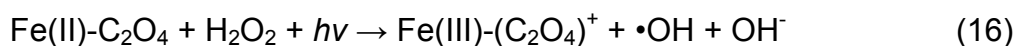
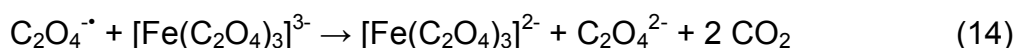
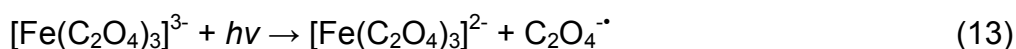


Neste contexto, alguns complexos orgânicos de ferro têm sido utilizados com o objetivo de estender a faixa de pH utilizado na reação de Fenton (pH ótimo entre 2,5-3,0). O uso de complexantes permite que o Fe(III) esteja solúvel em valores de pH próximos à neutralidade (SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007). Contudo a utilização de complexantes orgânicos acarreta aumento da carga orgânica no sistema, o que tem sido apontado como uma desvantagem por alguns autores. Por outro lado, outros trabalhos relatam que a carga orgânica adicional é totalmente degradada durante o processo (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005).

O uso de ferrioxalato de potássio (FeOx) no processo foto-Fenton tem demonstrado aumentar a eficiência na degradação de poluentes (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). O complexo FeOx é um dos mais empregados com essa finalidade e é muito adequado para aplicações solares, tendo em vista que absorve fortemente entre 250-500 nm e apresenta alto rendimento quântico de geração de

Fe(II) ( $\phi_{\text{Fe(II)}} = 1,24$  em 300 nm) (FAUST; ZEPP, 1993), muito maior quando comparado ao rendimento quântico do Fe(III) não complexado ( $\phi_{\text{Fe(III)}} = 0,13$  em 313 nm) (FAUST; HOIGNÉ, 1990).

A irradiação de FeOx em solução acidificada gera  $\text{CO}_2$  e íons Fe(II) livres que reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e provêm uma fonte contínua de reagente de Fenton, além de uma maior degradação dos poluentes em comparação ao processo foto-Fenton clássico, na ausência de ligantes orgânicos (ANDREOZZI et al., 1999). A fotólise do FeOx gera radicais orgânicos (**Eq. 13 – 15**), menos oxidantes que o  $\bullet\text{OH}$ , porém, capazes de oxidar alguns contaminantes (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996b). Além disso, podem gerar Fe(II)-oxalatos que reagem rapidamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando radicais hidroxila (**Eq. 16**) (KWAN; CHU, 2003).



A presença de FeOx no meio também suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados de compostos aromáticos, durante o processo de degradação. Estes intermediários diminuem a foto-redução do Fe(III) a Fe(II), quando na ausência de FeOx (NOGUEIRA et al., 2007).

Os sistemas Fe(III)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV e FeOx/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV foram comparados durante a foto-degradação de lincomicina e diazepam por Bautitz e Nogueira (2010). Na presença do complexante orgânico, os fármacos foram mais rapidamente degradados quando comparado ao sistema utilizando ferro livre. Considerando os



resultados de COT, apesar do maior teor orgânico quando utilizado o FeOx devido à contribuição do oxalato, houve a mesma concentração de carbono residual no final do experimento. Entretanto, Nogueira, Silva e Trovó (2005) avaliaram que a degradação de 4-clorofenol (4-CF) foi menor na presença de FeOx quando comparada ao Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Os autores atribuíram tal comportamento a um mecanismo de reciclagem de Fe<sup>2+</sup> por meio da irradiação do complexo Fe(III)-4CF formado.

O Fe(III) também é facilmente complexado por citrato. Este complexo (Fecit) apresenta rendimento quântico de formação de Fe(II) menor que o FeOx em pH 2,7, 0,28 e 0,65, respectivamente. Entretanto, em pH 4, o  $\phi_{\text{Fe(II)}}$  foi de 0,45 e 0,30 na presença de ácido cítrico e oxálico, respectivamente (ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994). No entanto, vale ressaltar que o ácido cítrico pode ser utilizado em valores de pH próximos a 9 (SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007), é um composto orgânico encontrado abundantemente na natureza, frequente em plantas e solos, além de ser o agente de transporte biológico de Fe(III) (CATALDO et al., 1988).

Trovó e Nogueira (2011), obtiveram total degradação de diclofenaco e 77% de remoção de carbono orgânico total (COT) após 45 e 150 minutos, respectivamente, em pH 7 na presença de Fecit. A remoção de propanolol foi investigada por Chen et al. (2011), no intervalo de pH de 3 a 9, e sua degradação foi prejudicada com o aumento do pH.

Deste modo, a utilização de complexantes orgânicos é interessante, tendo em vista a quantidade de artigos científicos publicados nos últimos anos (SILVA et al., 2007; BAUTITZ; NOGUEIRA, 2007; TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, 2008; SILVA et

al., 2010; TROVÓ; NOGUEIRA, 2011; BATISTA; NOGUEIRA, 2012; PERINI; PEREZ-MOYA; NOGUEIRA, 2013).

### 1.3.3 Degradação de fármacos por Processos Oxidativos Avançados

Tendo em vista o grande volume de fármacos e seus metabólitos que são carregados para as ETE e, conseqüentemente, para o ambiente, devido à sua ineficiência na remoção completa destes compostos, os POA e mais precisamente o processo foto-Fenton são uma alternativa interessante na eliminação destes contaminantes, e o mais importante, com um impacto mínimo para o ambiente.

Vários estudos recentes têm demonstrado a eficiência dos POA na remoção de fármacos em diferentes matrizes (ESPLUGAS et al., 2007; KLAMERTH et al., 2009; MELO et al., 2009; VASCONCELOS et al., 2009; KLAMERTH et al., 2010a; FRONTISTIS et al., 2011; LI et al., 2012).

Prieto-Rodríguez et al. (2013) estudaram a degradação de resíduos de fármacos frequentemente encontrados no ambiente. Neste estudo foi comparada a eficiência de diferentes POA (foto-Fenton, ozonização e fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ ) aplicados em efluente de ETE, visando uma possível aplicação como um tratamento terciário. Identificou-se a ocorrência de 66 micropoluentes, os quais foram quantificados e cuja somatória dos 16 de maior concentração correspondia a  $1000 \text{ ng L}^{-1}$ , ou seja, 88% da concentração poluente. Em suma, a eficiência de remoção pôde ser disposta da seguinte maneira: foto-Fenton solar > ozonização > fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ . Os autores concluíram que a fotocatalise não é eficiente na remoção dos contaminantes em termos de tempo de tratamento e

energia consumida em relação aos outros dois tratamentos e que o processo foto-Fenton é economicamente competitivo com ozonização.

Em outro estudo realizado por Klammerth et al. (2013) foram comparados dois diferentes processos foto-Fenton solar na degradação de contaminantes emergentes em uma ETE municipal. O processo foto-Fenton convencional, isto é, na ausência de ligantes, apresentou os melhores resultados (97% de degradação e 35% de remoção de COT), em contrapartida, seria necessário o ajuste do pH antes e depois do tratamento para a disposição final da água. Já o processo foto-Fenton na presença do ligante ácido etilenodiamino-N, N'-dissuccínico em meio neutro foi mais promissor, pois houve a mesma remoção dos contaminantes e não foi necessário o ajuste de pH. Os autores também observaram que foi preciso um período de tempo maior para alcançar a porcentagem de degradação do foto-Fenton convencional na presença de ácidos húmicos em meio neutro.

Li, K. et al. (2008) avaliaram o efeito do pH na degradação de oxitetraciclina por ozônio ( $O_3$ ) em um efluente de indústria farmacêutica. Os resultados mostraram que a ozonização em pH 7 favoreceu a degradação do antibiótico, pois neste valor de pH existe um efeito combinado entre o ozônio molecular e o radical hidroxila formado. Entretanto, testes de bioluminescência revelaram que houve um aumento no efeito inibitório de 68 para 99,5% em função do tempo de ozonização no período de 15 a 60 minutos, indicando a formação de compostos mais tóxicos no início da reação. Comportamento semelhante foi relatado por Halling-Sørensen, Sengelov e Tjornelund (2002), que relataram o aumento da toxicidade dos intermediários formados durante a degradação por  $O_3$ , em relação ao composto pai.

Como anteriormente mencionado, as ETEs não são eficientes na remoção completa dos resíduos de fármacos e seus metabólitos durante o processo de tratamento e conseqüentemente, a concentração em que estas substâncias são encontradas no ambiente podem causar efeitos deletérios ao ecossistema e também para o homem. Sendo assim, a aplicação de POA para eliminação destes resíduos sobretudo pelo processo foto-Fenton seria vantajosa como um tratamento complementar aos já empregados nas ETE.

#### 1.4 Processo ferro zero

O ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ) tem sido usado na degradação de uma grande variedade de poluentes. A reação de redução do  $\text{Fe}^0$  tem sido usada em barreiras reativas para a remediação de águas subterrâneas contaminadas com solventes halogenados e contaminantes inorgânicos redutíveis (JOO et al., 2005). A principal vantagem na utilização do  $\text{Fe}^0$  é a sua alta reatividade e a capacidade de introduzir as partículas de ferro diretamente no local do problema, como solos e águas subterrâneas contaminadas (JOO et al., 2005).

O uso de  $\text{Fe}^0$  para o tratamento de poluentes em água tem recebido grande atenção, pois além de ser um agente redutor forte, visto que o potencial padrão de redução do par redox ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ ) é  $-0,440\text{ V}$ , é barato e de fácil produção. Foi mostrado ser eficaz na redução de solventes orgânicos clorados (FJORBØGE et al., 2012), compostos organoclorados (SHIH; HSU; SU, 2011), pesticidas (CAO et al., 2013), corantes azo (HE et al., 2012) e compostos nitroaromáticos (YIN et al., 2012), e também na redução de íons inorgânicos como nitrato (SUZUKI et al., 2012) e cromo (VI) (SINGH; MISRA; SINGH, 2012) entre outros. O  $\text{Fe}^0$  pode reduzir

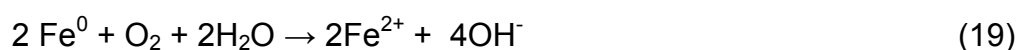
substâncias com centros deficientes de elétrons, que reagem muito lentamente com o radical hidroxila, levando-os a um produto final mais suscetível a um posterior processo oxidativo.

Em meio aquoso na ausência de oxigênio, os aceptores de elétrons são  $H^+$  e  $H_2O$ , sendo formadas as espécies reduzidas  $H_2$  e  $OH^-$ , respectivamente (**Eq. 17 e 18**).



Como anteriormente mencionado, substâncias orgânicas podem atuar como aceptores de elétrons e serem reduzidas no processo. A desalogenação de organoclorados em meio aquoso pode acontecer por meio de três rotas: (1) transferência de elétrons do  $Fe^0$  para o composto orgânico adsorvido na superfície metálica, (2) redução do haleto de alquila pelos íons ferrosos e (3) e pelo hidrogênio gerado durante a corrosão do  $Fe^0$  (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Na presença de oxigênio, a semi-reação catódica tem como acceptor de elétrons a molécula de oxigênio.



Pode-se observar por meio das **Equações 18 e 19**, que tanto na ausência quanto na presença de oxigênio há um aumento do pH. Entretanto, este efeito é maior em condições aeróbias.

A degradação de contaminantes orgânicos por  $Fe^0$  na ausência de  $O_2$  leva a produtos reduzidos, que por sua vez, podem apresentar toxicidade maior que o

composto de origem. Por outro lado, a corrosão de  $\text{Fe}^0$  na presença de  $\text{O}_2$ , em condições reacionais favoráveis, produz espécies bastante oxidantes, capazes de mineralizar compostos recalcitrantes, disponibilizando novas abordagens para o tratamento oxidativo de águas e solos contaminados (LEE; SEDLAK, 2008).

O mecanismo pelo qual são produzidos oxidantes por meio do sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  envolve dois elétrons da oxidação do  $\text{Fe}^0$  com formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguido da reação de Fenton (**Eq. 5**) e por fim geração do radical hidroxila. Primeiramente, o  $\text{Fe}^0$  transfere dois elétrons para o  $\text{O}_2$  (**Eq. 20**) para produzir peróxido de hidrogênio, que pode ser reduzido à água pela transferência de mais dois elétrons (**Eq. 21**) (JOO; FEITZ; WAITE, 2004).

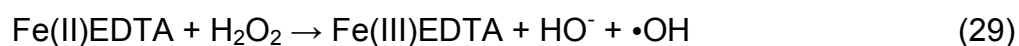
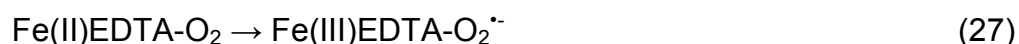


Em meio neutro, o  $\text{Fe}^{2+}$  gerado da oxidação do  $\text{Fe}^0$  também pode produzir  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando oxidado por  $\text{O}_2$  (**Eq. 22 e 23**) (LEE; KEENAN; SEDLAK, 2008).



Entretanto na ausência de ligantes, o rendimento de espécies capazes de oxidar compostos orgânicos no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  é muito baixo. A adição de ligantes como o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) resulta em um aumento de ambas as reações, heterogêneas ( $\text{Fe}^0/\text{O}_2$ ) e homogêneas (Fenton). Além disso, a adição de EDTA evita a formação de camadas de óxidos na superfície do  $\text{Fe}^0$  e a precipitação do  $\text{Fe(III)}$ , e  $\text{Fe(II)}$  (CHEN et al., 2001), o que ocasiona a diminuição da eficiência do processo. Estudos recentes têm relatado que a adição de EDTA pode ativar o

oxigênio dissolvido e eventualmente produzir  $H_2O_2$  por meio de uma série de reações complexas (**Eq. 24-29**) (SEIBIG; van ELDIK, 1997).



Keennan e Sedlak (2008a) relataram que a oxidação do Fe(II) pelo  $O_2$ , formando as espécies  $O_2^{\cdot-}$  e  $HO_2^{\cdot}$ , precursoras do peróxido de hidrogênio é fortemente dependente do pH e praticamente não ocorre em valores de pH menor que 5.

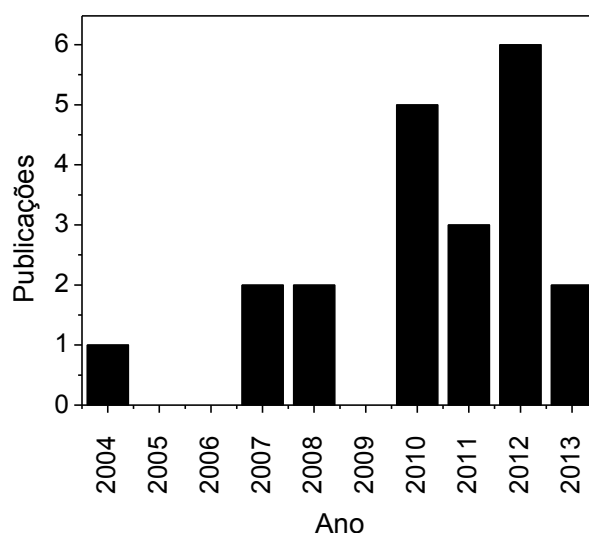
#### 1.4.1 Degradação de fármacos pelo Processo $Fe^0$

Ainda são escassas as publicações que aplicam o processo  $Fe^0$  na degradação de fármacos, como pode ser visto por meio da **Figura 4**, principalmente em amostras de efluentes, quando comparados a outros POA. Entretanto, os trabalhos publicados relatam grande eficiência na remoção destes compostos (GHAUCH; TUQAN; ASSI, 2009; FANG et al., 2011; SEGURA, MARTÍNEZ; MELERO, 2013).

Stieber, Putschew e Jeckel (2011) estudaram a degradação de sete fármacos pelo processo  $Fe^0$  oxidativo e mostraram que a concentração destes decresceu

eficientemente por meio do tratamento aplicado. Os autores ainda relataram que a degradação é fortemente dependente do pH, concentração de  $\text{Fe}^0$  e velocidade de agitação, enquanto que a temperatura não exibiu influência significativa.

Em outro estudo realizado por Fang et al. (2011), foi avaliada a remoção do antibiótico metronidazol por  $\text{Fe}^0$  nanoparticulado. O composto foi completamente degradado em apenas 5 minutos em pH 5,6 e concentração de  $\text{Fe}^0$  de  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ . Foi também comparada a remoção de metronidazol nos sistemas  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$  e  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  (anaeróbio/aeróbio), no qual o segundo sistema ( $\text{Fe}^0/\text{O}_2$ ) foi sensivelmente maior.



**Figura 4.** Número de publicações referentes à degradação de fármacos por meio do processo  $\text{Fe}^0$  no período de 2004 a 2013. (Palavras-chave: zero valent iron\* pharmaceuticals).

Bautitz, Velosa e Nogueira (2012) estudaram a degradação de diazepam (antidepressivo) e determinaram o efeito de EDTA no sistema. Foi relatado que a presença do ligante melhorou a eficiência do tratamento em 20%, levando à remoção de 99% do fármaco em 120 minutos de tratamento quando utilizadas concentrações de  $25 \text{ g L}^{-1}$  e  $119 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^0$  e EDTA, respectivamente.



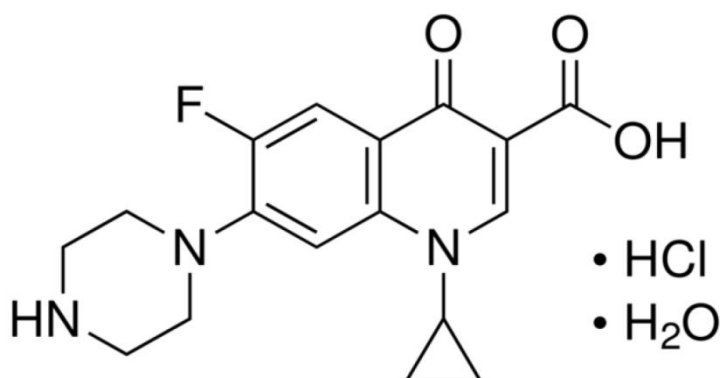
## 1.5 Fármacos estudados

Neste trabalho, foi estudada a degradação dos fármacos ciprofloxacino (CIP) e sertralina (SER) pelo processo foto-Fenton e  $\text{Fe}^0$ , devido ao seu alto consumo e conseqüentemente a ocorrência desses compostos em ambientes aquáticos (LINDBERG et al., 2005; VASSKOG et al., 2006; VASSKOG et al., 2008; BROWN et al., 2008).

### 1.5.1 Cloridrato de ciprofloxacino

Ciprofloxacino (CIP) (**Fig. 5**) é um antibiótico de largo espectro da classe das fluoroquinolonas. É eficaz no combate de bactérias gram-positivas e gram-negativas, sendo utilizado no tratamento de doenças em humanos e animais (BONGAERTS; HOOBKAMP-KORSTANJE, 1993). O CIP atua sobre a enzima bacteriana ácido desoxirribonucléico girase (DNAgirase) que catalisa o enovelamento da dupla hélice dos cromossomos em sua estrutura terciária. A consequência disto é que a replicação e transcrição são inibidas e o código genético da célula bacteriana permanece não lido (SISSI et al. 2001).

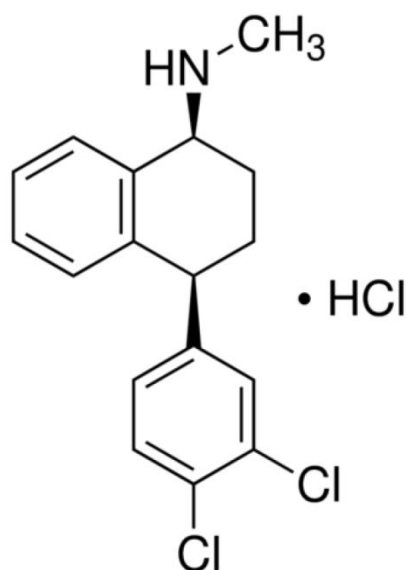
CIP não é biodegradável (AL-AHMAD et al., 1999). Portanto, a eficiência de remoção relativamente elevada em estações de tratamento de efluentes (ETE) é atribuída principalmente à sorção no lodo, e não à degradação (LINDBERG et al., 2006). O ciprofloxacino tem sido detectado frequentemente em efluentes de ETE em concentrações que variam de poucos  $\text{ng L}^{-1}$  até  $\mu\text{g L}^{-1}$ . (BATT; BRUCE; AGA., 2006; BATT et al., 2007; WATKINSON et al., 2009; DORIVAL-GARCÍA et al., 2013).



**Figura 5.** Estrutura molecular do cloridrato de ciprofloxacino ( $C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot H_2O \cdot HCl$ ) (massa molar  $385,8 \text{ g mol}^{-1}$ ).

### 1.5.2 Cloridrato de sertralina

O antidepressivo sertralina (SER) (**Fig. 6**) é o princípio ativo do medicamento ZOLOFT<sup>TM</sup>. É um inibidor seletivo de recaptção da serotonina (ISRS), sendo amplamente usada no tratamento de pacientes com depressão (CHU; METCALFE, 2007). Os ISRS aumentam a neurotransmissão da serotonina por meio do bloqueio da recaptção destas moléculas pelas proteínas de transporte (SÁNCHEZ-ARGÜELLO; FÉRNANDEZ; TARAZONA, 2009). A SER foi encontrada em efluentes no Canadá em concentrações de  $5,1\text{-}5,8 \text{ ng L}^{-1}$  (LAJEUNESSE; GAGNON; SAUVÉ, 2008), e em tecidos de peixes em um rio próximo a uma descarga de efluente municipal nos EUA (BROOKS et al., 2005).



**Figura 6.** Estrutura molecular do cloridrato de sertralina ( $C_{17}H_{17}NCl_2 \cdot H_2O$ ) (massa molar  $347,2 \text{ g mol}^{-1}$ ).

No Brasil, existem poucos trabalhos na literatura sobre resíduos de fármacos no ambiente, entretanto, os poucos dados existentes relatam a contaminação por estes resíduos e hormônios (estrone,  $17\beta$ -estradiol,  $17\alpha$ -etinilestradiol) nos mais variados compartimentos aquáticos (TERNES et al., 1999; STUMPF et al., 1999; MONTAGNER; JARDIM, 2011; SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010; SODRÉ et al., 2010; LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011).

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é estudar a degradação dos fármacos ciprofloxacino e sertralina pelos processos foto-Fenton e ferro zero.

### 2.1 Objetivos específicos

- Avaliar os principais parâmetros que influenciam a eficiência do processo foto-Fenton na degradação de fármacos propostos, como concentração de ferro, peróxido e complexantes de ferro.
- Avaliar a eficiência do processo ferro zero em meio óxico e anóxico para a degradação de fármacos, bem como a influência do pH, concentração e granulometria das partículas de ferro zero, e presença de complexantes orgânicos e íons inorgânicos.
- Avaliar a influência da matriz do efluente final de ETE na degradação dos fármacos pelos processos  $\text{Fe}^0$  e foto-Fenton.
- Identificar os principais produtos da degradação de CIP pela técnica de cromatografia Líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes

- 1,10-fenantrolina monohidratada [ $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ] – solução estoque  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- 2,2'-bipiridina [ $(C_5H_2N)_2$ ] – solução estoque  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (Sigma-Aldrich)
- Acetato de sódio [ $NaC_2H_3O_2$ ] – solução estoque  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- Ácido acético [ $C_2H_4O_2$ ] – fase móvel (0,1% em volume) (Vetec e J.T. Baker)
- Ácido fórmico [ $CH_2O_2$ ] – fase móvel (0,1% em volume) (J.T. Baker e Tedia)
- Ácido cítrico [ $H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$ ] – solução estoque  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- Ácido nítrico [ $HNO_3$ ] – solução de limpeza 10% em volume (Vetec)
- Ácido oxálico [ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ] – solução estoque  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- Ácido sulfúrico [ $H_2SO_4$ ] – solução estoque 1,0 e  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  (Vetec)
- Catalase bovina – solução estoque  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  (Sigma-Aldrich)
- Cloreto de sódio [ $NaCl$ ] – solução estoque  $4 \text{ mol L}^{-1}$  (J.T. Baker)
- Cloridrato de ciprofloxacino – 98% de pureza (Farma Nostra)
- Cloridrato de hidroxilamina [ $NH_2OH$ ] – solução estoque  $0,29 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- Cloridrato de sertralina – 99% de pureza (Farma Nostra)
- DPD (Sulfato de N,N-Dietil-1,4-fenilenodiamina) [ $(C_2H_5)_2NC_6H_4-4-(NH_2)$ ] – solução estoque 1% em  $H_2SO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Fluka)

- EDTA [ $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ ] – solução estoque  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- Ferro microparticulado 20 e 200 mesh (Alfa Aesar)
- Hidróxido de sódio [NaOH] – solução estoque 1 e  $3 \text{ mol L}^{-1}$  (Chemis)
- Metanol [ $CH_4O$ ] (grau HPLC) (JT Baber e Panreac)
- Metavanadato de amônio [ $NH_4VO_3$ ] –  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$  em  $H_2SO_4$   $0,56 \text{ mol L}^{-1}$  (Mallinckrodt)
- Nitrato férrico [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] – solução estoque  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  (Synty)
- Peróxido de hidrogênio [ $H_2O_2$ ] – 29% em massa ( $10,48 \text{ mol L}^{-1}$ ) (Synty)
- Peroxidase de raiz forte (POD) – solução estoque  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  (Sigma-Aldrich)
- Sulfato ferroso [ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ] – solução estoque  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  (J. T. Baker)

### 3.2 Preparação das soluções

Todas as soluções foram preparadas dissolvendo-se massas apropriadas dos sólidos ou pela diluição dos líquidos em água deionizada, exceto as amostras que utilizadas para identificação dos intermediários por LC-MS/MS, as quais foram preparadas em água ultrapura (Milli-Q Millipore).

Os complexos de ferro foram preparados *in situ* pela mistura das soluções dos ácidos orgânicos e nitrato férrico na proporção molar 3:1 para o ferrioxalato de potássio (FeOx) e 1:1 para o citrato de ferro (Fecit), e concentração final do complexo de ferro de  $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ .

### 3.3 Caracterização das partículas de Fe<sup>0</sup>

#### 3.3.1 Determinação da área superficial específica por BET (Brunauer, Emmett e Teller)

A determinação da área superficial específica do Fe<sup>0</sup> foi feita por meio da adsorção de N<sub>2</sub> próximo à temperatura de ebulição e pressão relativa (P/P<sub>0</sub>) no intervalo entre (0,001 e 0,998) em um equipamento Micromeritics (ASAP2010). Aproximadamente 0,5 g da amostra foi evacuada antes das medidas a 70 °C por 12 horas sob vácuo de 1 x 10<sup>-5</sup> Pa.

#### 3.3.2 Difractometria de Raios X (DRX)

O equipamento utilizado para a obtenção dos difratograma de raios X foi um Difrátômetro de raios X da marca Siemens, modelo D5000. Empregou-se um tubo de cobre, submetido à tensão de 20 kV e corrente de 20 mA. A radiação utilizada foi a K (alfa) ( $\lambda = 1,541 \times 10^{-10}$ m). A amostra foi colocada num suporte de vidro, próprio do equipamento e exposta à radiação ( $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ ).

#### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O preparo de cada amostra para a realização das análises de MEV foi feito a partir do recobrimento de uma fita de carbono, contida em um porta-amostras circular de aço, com uma placa de mica, sobre a qual foi colocada uma gota de querosene, a fim de melhorar a aderência da amostra depositada sobre esta placa de mica. Por fim, o porta-amostra foi recoberto com ouro em aparelho BAL TEC SCD 050 e inserido no microscópio TOP CON SM-300. Foram exploradas duas regiões

diferentes da amostra sob uma diferença de potencial de 1000 V com aumento de 500, 1000 e 3000 vezes.

### 3.4 Efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE)

Com o intuito de avaliar o efeito da matriz na degradação dos fármacos estudados pelos processos foto-Fenton e  $\text{Fe}^0$ , alguns experimentos foram realizados em efluente final de duas ETE que possuem sistemas de tratamento diferentes.

A primeira estação (ETE1) é baseada em um sistema de tratamento misto, reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA), seguido de tratamento aeróbio com lodo ativado. Esta planta serve a uma população de aproximadamente 400.000 habitantes na cidade de São José do Rio Preto. A segunda ETE (ETE2) é baseada em tratamento aeróbio por lodos ativados e serve a uma população de aproximadamente 200.000 habitantes na cidade de Araraquara.

As amostras ETE1 foram coletadas em setembro de 2012 e ETE2 em outubro de 2012. Após a coleta, as amostras foram mantidas refrigeradas por no máximo 3 semanas. Foi dissolvida quantidade apropriada dos fármacos a fim de resultar na concentração final desejada no efluente. Os principais parâmetros determinados para ambas as amostras são mostradas no **Anexo A**.

### 3.5 Degradação dos Fármacos

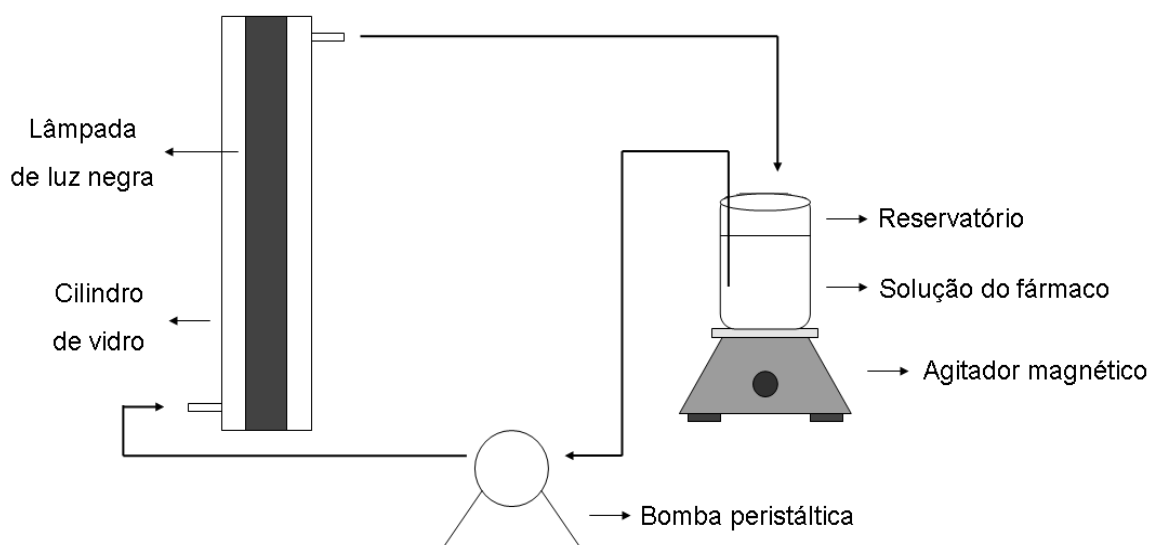
#### 3.5.1 Processo Fenton e foto-Fenton

Os experimentos Fenton e foto-Fenton foram realizados em um reator descrito por Nogueira e Guimarães (2000). O reator consiste em um cilindro de vidro



com 3,8 cm de diâmetro interno, 42 cm de altura e volume total de 280 mL (**Fig. 7**). O reator opera em modo de recirculação usando uma bomba peristáltica (Masterflex 7518-12) e vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ .

A fonte de irradiação é uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência (Starlux, F15T8), com emissão máxima no comprimento de onda em 365 nm.



**Figura 7.** Esquema do reator para fotodegradação de fármacos. NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000. Adaptado pelo autor.

A degradação do fármaco ciprofloxacino foi estudada em duas concentrações iniciais,  $25 \text{ mg L}^{-1}$  ( $65 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e  $1 \text{ mg L}^{-1}$  ( $2,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ). No caso da concentração inicial de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , esta foi preparada pela diluição de uma solução estoque de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  preparada semanalmente. Já para a sertralina, a concentração inicial foi de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  ( $72 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Após a adição da solução de ferro a um volume de 500 mL de solução do fármaco, o pH foi ajustado para 2,5 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ). O início da reação aconteceu com a adição de peróxido de hidrogênio sob agitação e posterior

recirculação da solução. Quando o reator foi completamente preenchido pela solução a lâmpada foi ligada e o tempo cronometrado.

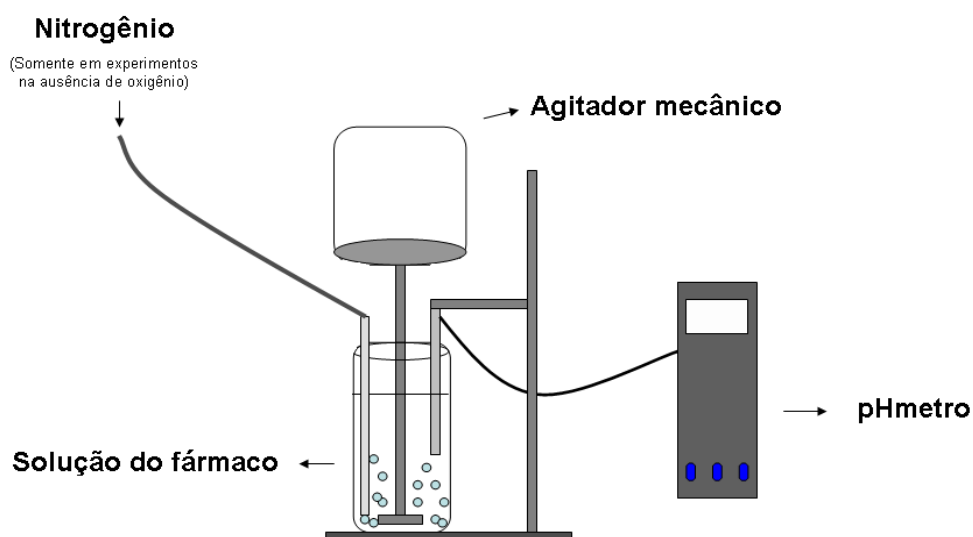
Sucessivas alíquotas de 10 mL foram retiradas do meio reacional, que foi interrompida pela adição de NaOH para precipitação de ferro pelo aumento do pH (6-7) e adição de catalase, a fim de decompor o peróxido de hidrogênio residual. As amostras por fim foram filtradas em membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Millipore) (0,45  $\mu\text{m}$  de poro, 17 mm de diâmetro) e analisadas por Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE).

### 3.5.2 Processo $\text{Fe}^0$

Os experimentos com as micropartículas de ferro de 20 e 200 mesh foram feitos em um béquer de forma alta de 600 mL (**Fig. 8**). O ferro microparticulado foi lavado com ácido sulfúrico (2 mL) na concentração  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , seguido de ultra som por 60 segundos e posterior retirada do excesso do ácido usado (3 lavagens com 5 mL de água destilada) para que as camadas de óxidos superficiais fossem retiradas antes do início dos experimentos. O pH dos experimentos foi ajustado para o valor desejado pela adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou NaOH. A manutenção do pH das soluções de fármaco nos experimentos com controle de pH ( $\text{pH} = 2,5 \pm 0,2$ ) foi feito pela adição contínua de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quando o pH medido foi maior que 2,7.

O início do experimento se dava pela adição de  $\text{Fe}^0$  à solução do fármaco (mesma concentração utilizada no processo Fenton) e EDTA (quando utilizado) que estava sob agitação mecânica. Quando abordado o caráter redutor do  $\text{Fe}^0$  borbulhou-se nitrogênio à solução do fármaco por 30 minutos antes do início e durante o experimento a uma vazão de  $2 \text{ L min}^{-1}$ . Neste caso, a concentração de

oxigênio dissolvido medido por um medidor de oxigênio (Modelo 407510, Extech Instruments) nunca foi maior que  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ . No caso dos experimentos realizados na presença de oxigênio, o meio oxidante foi garantido pela vigorosa agitação mecânica (800 rpm) e a concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido foi de aproximadamente  $8,1 \text{ mg L}^{-1}$ . As amostras retiradas durante o experimento foram centrifugadas a 3000 rpm (centrífuga Centribio) por 5 minutos, filtradas em membranas de PVDF (Millipore) ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  de poro, 25 mm de diâmetro) e imediatamente analisadas.



**Figura 8.** Sistema de degradação utilizando ferro metálico.

### 3.6 Análises Químicas

#### 3.6.1 Carbono Orgânico Total

A eficiência do processo de mineralização, a conversão do carbono orgânico proveniente dos fármacos a  $\text{CO}_2$ , foi avaliada pela medida do decaimento da concentração do carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD), utilizando um analisador de carbono (TOC-5000A-Shimadzu).

As determinações de COT resultantes das amostras durante processo foto-Fenton foram feitas logo após a retirada de alíquotas de 5,00 mL da solução, sem qualquer tratamento prévio. O COT encontrado nas amostras inclui o carbono do composto alvo, dos intermediários gerados durante a degradação bem como a contribuição dos ligantes, quando utilizados.

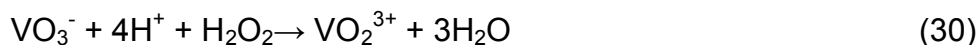
No caso das amostras provenientes do tratamento com  $\text{Fe}^0$ , foi determinada a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), uma vez que as amostras foram filtradas previamente em membranas 0,45  $\mu\text{m}$  (PVDF). O COD encontrado nas amostras inclui o carbono proveniente do CIP, dos intermediários gerados durante a degradação e também do EDTA, quando este complexante foi utilizado.

### 3.6.2 Peróxido de hidrogênio

#### 3.6.2.1 Determinação de peróxido de hidrogênio pelo método do metavanadato de amônio – Processo foto-Fenton

A quantificação de peróxido de hidrogênio residual durante a fotodegradação do composto alvo por processos oxidativos avançados que envolvam a adição deste reagente é de fundamental importância, visto que uma vez consumido, a reação de fotodegradação pode não prosseguir, sendo necessária sua reposição.

A decomposição de peróxido de hidrogênio durante a degradação foi monitorada espectrofotometricamente (Shimadzu UV mini-1240) pela geração de peroxovanádio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) formado pela reação de peróxido de hidrogênio com metavanado de amônio (**Eq. 30**), com máximo de absorção em 450 nm.

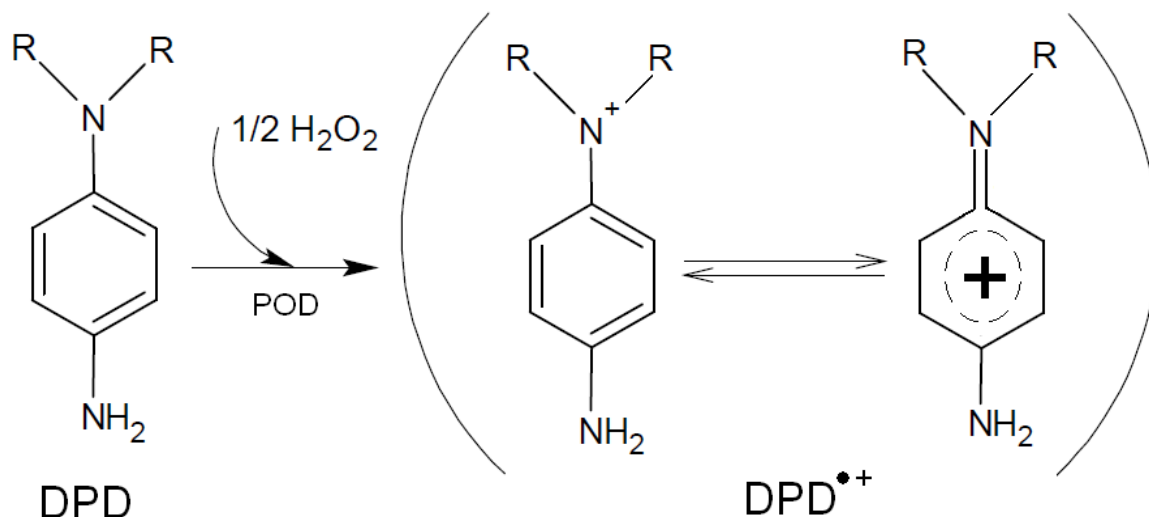


Para análise, foram adicionados 2,0 a 5,0 mL de amostra em 1,0 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água deionizada para 10,00 mL.

### 3.6.2.2 Determinação de peróxido de hidrogênio pelo método da N,N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) – Processo $\text{Fe}^0$

Como relatado anteriormente, o peróxido de hidrogênio é um possível produto da redução do oxigênio, e assim, pode ser gerado na solução durante solubilização do ferro. Entretanto, a concentração gerada é muito baixa, e o método do metavanadato de amônio não possui sensibilidade suficiente para a sua quantificação ( $\text{LD} = 0,143 \text{ mmol L}^{-1}$ ) (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). Deste modo, o método desenvolvido por Bader, Sturzenegge e Hoigné (1988) foi aplicado pois apresenta menor limite de detecção e é possível quantificar o  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa em que sua concentração tem sido relatada na literatura ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) (JOO; FEITZ; WAITE, 2004; KATSOYIANNIS; RUETTIMANN; HUG, 2008).

Este método baseia-se na oxidação da enzima peroxidase de raiz forte pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  para um estado de alta valência, que por sua vez provoca a oxidação de duas moléculas de N,N-dietil-p-fenilenediamina (DPD) para o cátion-radical  $\text{DPD}^{*+}$  que é estabilizado por ressonância (**Esquema 1**) e apresenta absorção máxima em 551 nm.



**Esquema 1.** Reação do método para determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por oxidação de DPD. BADER; STURZENEGGE; HOIGNÉ, 1988. Adaptado pelo autor.

Contudo, o ferro gerado durante o experimento pode interferir na determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Desta forma, Balmer e Sulberzger (1999), modificaram o método original de modo a diminuir a interferência do Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> pela adição de biperidina e EDTA com a formação dos respectivos complexos.

Os reagentes foram misturados na cubeta de 1 cm de caminho ótico na seguinte ordem: 0,4 mL de tampão fostato pH 6 (0,5 mol L<sup>-1</sup>), 0,1 mL de biperidina (0,01 mol L<sup>-1</sup>), 2 mL de amostra, 20 µL de EDTA (0,1 mol L<sup>-1</sup>), 30 µL de DPD (1% em 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 25 µL de peroxidase de raiz forte (50 µg mL<sup>-1</sup>) e subsequente medida de absorbância em 551 nm (Shimadzu UV mini-1240).

### 3.6.3 Concentração do íon ferroso

A quantificação do íon ferroso durante a degradação por Fe<sup>0</sup> foi monitorada pelo método espectrofotométrico baseado na reação entre os íons ferrosos e 1,10-fenantrolina, originando como produto desta reação um complexo de cor vermelha

muito estável com absorção em 510 nm (Shimadzu UV mini-1240) (FORTUNE; MELLON, 1938). Para análise, foram retirados entre 0,5 e 5,0 mL de amostra e adicionado 1,0 mL de acetato de sódio ( $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 1,0 mL de 1,10-fenatrolina ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ), completado o volume com água deionizada para 10,00 mL e aguardado pelo menos 10 min para a completa reação.

#### 3.6.4 Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de diodos (CLAE-DAD)

Os fármacos foram monitorados e quantificados durante o processo de degradação por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa acoplada a detector de arranjos de diodos, quando a concentração inicial dos fármacos era  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . O aparelho utilizado foi um cromatógrafo a líquido Shimadzu LC 20AT Prominence com detector de arranjo de diodos SPD-M20A, coluna Shim-pack CLC(M)  $5\mu \text{ C-18}$  fase reversa ( $250 \times 4,6 \text{ mm}$ ) (Shimadzu).

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação dos fármacos foram:

- Ciprofloxacino:
  - Fase móvel – metanol e ácido fórmico (0,1% em volume) e (25:75).
  - Vazão –  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ .
  - Comprimento de onda de detecção: 278 nm.
  - Temperatura do forno:  $40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Sertralina:
  - Fase móvel – metanol e tampão acetato (pH 3,6) com 1% de metanol (50:50).

- Vazão – 1,0 mL min<sup>-1</sup>.
- Comprimento de onda de detecção: 210 nm.
- Temperatura do forno: 40 °C

### 3.6.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao detector de fluorescência (CLAE-FL)

Como o CIP apresenta fortes propriedades de fluorescência e, portanto, facilmente detectado utilizando um detector de fluorescência, sem a necessidade de procedimentos de derivatização, este detector foi utilizado para quantificação deste antibiótico nos experimentos em que sua concentração inicial era de 1 mg L<sup>-1</sup>, visando aproximar esta concentração das encontradas no ambiente aquático, que variam de 382 ng L<sup>-1</sup> até 140 µg L<sup>-1</sup> (SEIFRTOVÁ et al., 2008; VASCONCELOS et al., 2009; TEWARI et al., 2013; ADACHI et al., 2013). Foi utilizado um detector de fluorescência (FL-20A) acoplado ao detector de arranjo de diodos. As condições cromatográficas foram as mesmas mencionadas anteriormente, utilizando os comprimentos de onda de 278 e 445 nm para excitação e emissão respectivamente (LEE; PEART; SVOBODA, 2007; MARTINS et al., 2008).

### 3.6.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM)

Para identificar os produtos de degradação de CIP tratado pelo processo Fe<sup>0</sup> foram feitas análises por LC-ESI-MS-MS QTrap. Desenvolveu-se um método que consistiu primeiramente de uma varredura total (EMS - Enhanced Mass Spectrometry), enhanced resolution (ER) e enhanced product ion (EPI). As amostras



foram separadas em uma coluna Agilent Zorbax C-18 (5  $\mu\text{m}$ , 150 mm x 4.6 mm) usando um amostrador automático Agilent 1200 e uma bomba Agilent 1200 HPLC (Agilent Technologies). A eluição foi no modo isocrático utilizando-se MeOH e solução de ácido fórmico (0,1% em volume), na proporção 25:75 e vazão de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ .

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de massas ion trap linear (QTrap; Applied Biosystems) equipado com um TurbolonSpray conectado ao sistema de cromatografia líquida. Para obter os dados espectrais, foram aplicados 500 °C na temperatura do vaporizador e uma voltagem de 4,5 kV no TurbolonSpray no modo de ionização positivo. O potencial de dessolvatação foi ajustado para 50 V e  $\text{N}_2$  foi usado como gás de colisão.

Os experimentos de ER foram realizados com uma velocidade de varredura de 250  $\text{u s}^{-1}$  por um tempo de 50 ms. Para as análises de EPI, a velocidade de varredura foi de 4000  $\text{u s}^{-1}$ , energia de colisão de 30 eV e 400 ms para a captura de íon. Todos os experimentos foram realizados na faixa de 50 a 600  $m/z$  com um potencial de entrada de 8 V e trapeamento em Q0 habilitado.

Foi utilizada extração em fase sólida (EFS) para o *clean up* das amostras antes das análises por LC-MS/MS. Foram utilizados cartuchos Sep Pack C18 (Waters), primeiramente condicionados com 5 mL de metanol, seguido de 3 mL de água, então 5 mL da solução de CIP foram percolados pelo cartucho e por fim a eluição foi feita com 5 mL de metanol. Tendo em vista que houve uma baixa recuperação do fármaco (menos de 50%), a eluição foi realizada novamente. Entretanto, desta vez fazendo-se uso de uma solução 50:50 (em volume)

metanol:ácido fórmico (0,1%). Utilizando-se desta solução para a eluição de CIP a recuperação foi de aproximadamente 95%.

### 3.6.7 Cromatografia Iônica

As concentrações de fluoreto e nitrato foram determinadas por meio de um cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000 RFIC, utilizando uma coluna capilar Dionex IonPac AS19 (250X0,4 mm) e coluna guarda AG19 (50x0,4 mm), com sistema de supressão de íons Sim (ACES 300). A eluição dos ânions foi no modo gradiente utilizando-se KOH, cuja concentração foi de 7 mmol L<sup>-1</sup> nos primeiros 10 minutos, 10 mmol L<sup>-1</sup> de 10 a 28 minutos, 35 mmol L<sup>-1</sup> de 28 a 29 minutos e, finalmente, voltando à condição inicial (7 mmol L<sup>-1</sup>) de 35 a 39 minutos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a degradação do antibiótico ciprofloxacino (CIP) e do antidepressivo sertralina (SER) pelos processos ferro zero ( $\text{Fe}^0$ ) e foto-Fenton em concentração inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Também foi estudada a degradação de CIP em baixa concentração ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) por ambos processos, tendo em vista que este antibiótico é um composto fluorescente e permitiu a determinação por CLAE-FL, de maior sensibilidade. Neste caso, as concentrações iniciais dos reagentes adicionados decresceram proporcionalmente à de CIP.

No processo  $\text{Fe}^0$  foram avaliados os efeitos do meio redutivo e oxidativo, a concentração inicial de  $\text{Fe}^0$ , o tamanho de partícula, pH inicial, presença de EDTA e outros complexantes orgânicos, e por fim o efeito da adição de ânions na degradação dos fármacos. Além disso, foi avaliada a geração dos ânions fluoreto e nitrato durante o processo de degradação de CIP por  $\text{Fe}^0$  e alguns produtos de degradação do antibiótico foram identificados por CLAE-EM.

Já para o processo foto-Fenton, foram avaliados os efeitos de diferentes fontes de ferro, pH inicial e concentração de peróxido de hidrogênio na degradação dos fármacos. O estudo da degradação de CIP em baixa concentração pelo processo foto-Fenton foi realizado a fim de se determinar a influência do ferro complexado mesmo quando em baixas concentrações.

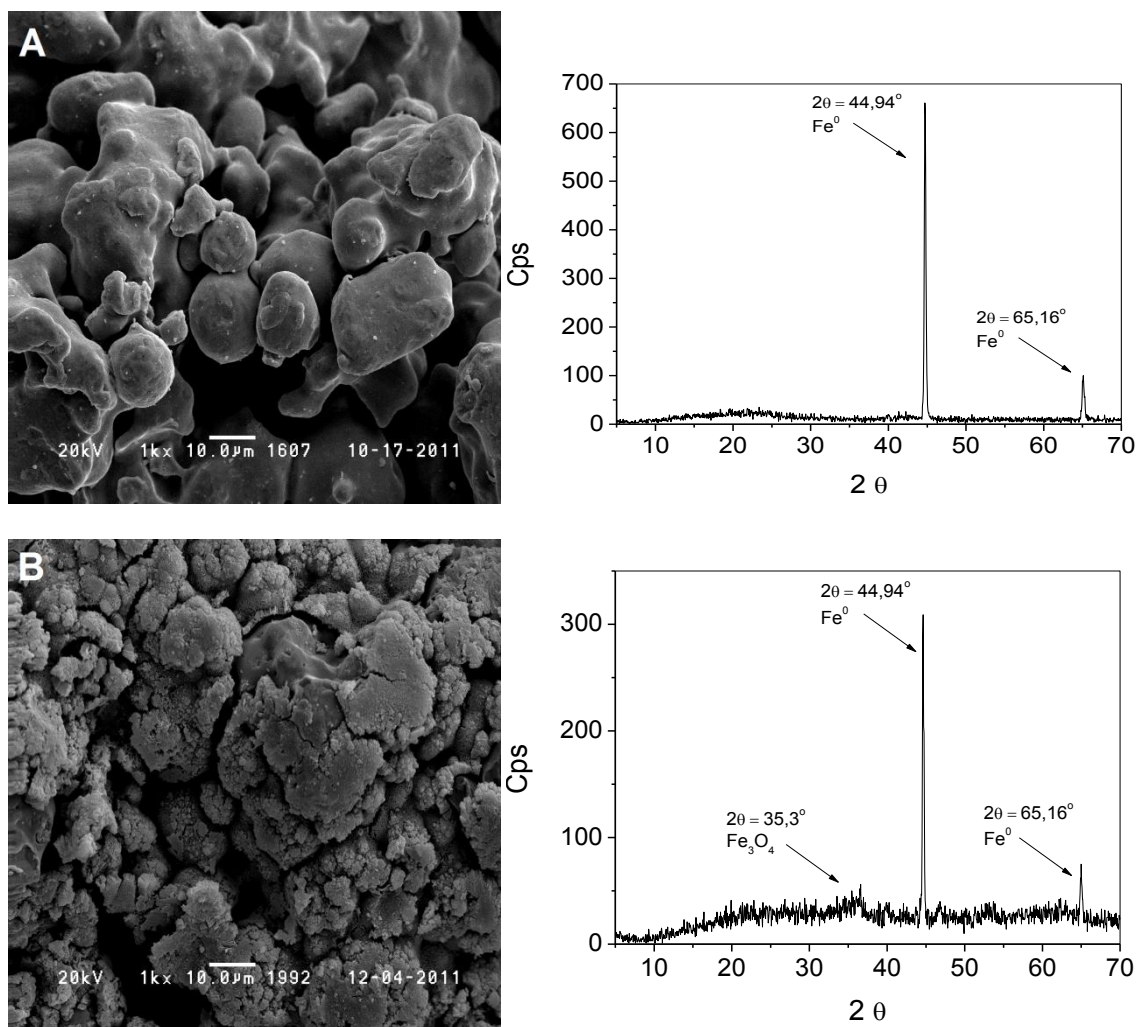
Após a avaliação das condições dos ensaios de degradação dos fármacos em água destilada, os processos foram aplicados em amostras de dois efluentes finais de estações de tratamento de esgoto para determinar o efeito desta matriz na degradação dos compostos.

#### 4.1 Caracterização das micropartículas de Fe<sup>0</sup>

As micropartículas de Fe<sup>0</sup> foram caracterizadas por MEV/DRX antes e depois da reação com CIP. A **Figura 9A** mostra as imagens das partículas de Fe<sup>0</sup> 20 mesh observadas por MEV, bem como o respectivo difratograma de raios X. As partículas antes da reação não apresentaram uniformidade tanto em tamanho quanto em forma. O DRX das partículas indica a presença de ferro metálico por meio dos picos aparentes em  $2\theta$  de  $44,94^\circ$  e  $65,16^\circ$ , o que está de acordo com a literatura (FANG et al., 2010). As partículas residuais coletadas no final da reação na presença de CIP apresentaram aspecto mais poroso e menores tamanhos quando comparadas às partículas de ferro não-reagidas provavelmente pela formação de óxidos e hidróxidos de ferro (**Fig. 9B**). O difratograma de raios X mostrou uma diminuição da intensidade dos picos de Fe<sup>0</sup> em  $2\theta$  de  $44,94^\circ$  e  $65,16^\circ$ , e o aparecimento de pico  $2\theta = 35,3^\circ$ , referente a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, também relatado por Ghauch, Tuqan e Assi (2009).

A área superficial específica de BET para o Fe<sup>0</sup> 20 mesh (840  $\mu\text{m}$ ) foi de  $0,008 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , enquanto que para a partícula de menor diâmetro (200 mesh; 75  $\mu\text{m}$ ) a área superficial foi de  $1,74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e está em concordância com a apresentada por Fang et al. (2011) em que a partícula utilizada possuía 69  $\mu\text{m}$  de diâmetro e área superficial de  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

A partícula de 200 mesh possui diâmetro cerca de 11,5 vezes menor que a partícula de 20 mesh e área superficial 217 vezes maior. Entretanto muito menor que Fe<sup>0</sup> nanoparticulado relatado em alguns trabalhos na literatura, que variam entre 32 a  $36,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (JOO; FEITZ; WAITE, 2004; FANG et al., 2011; LOWRY; JOHNSON, 2004).



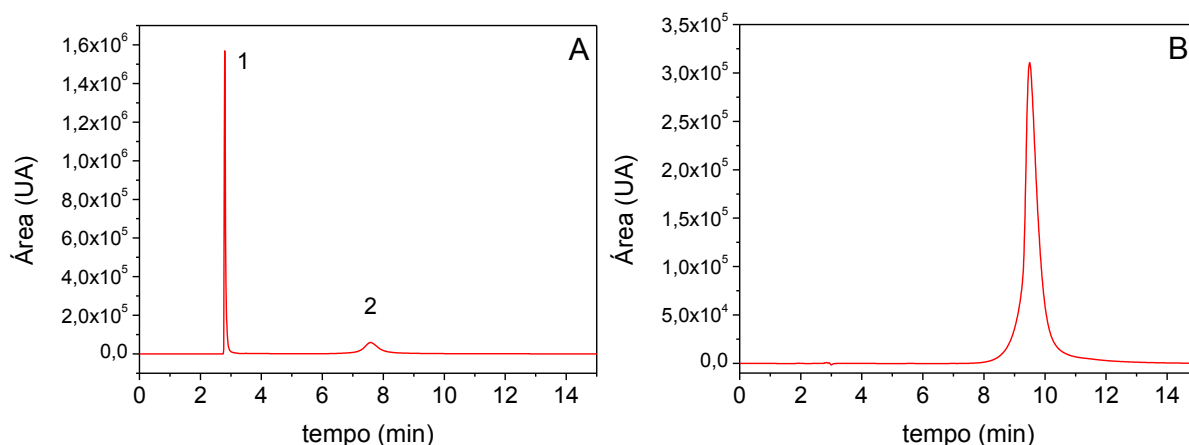
**Figura 9.** Análises de MEV-DRX: (A) superfície do Fe<sup>0</sup> antes da reação e (B) Fe<sup>0</sup> residual. Fe<sup>0</sup> 20 mesh (Alfa Aesar).

#### 4.2 Parâmetros cromatográficos aplicados na determinação de ciprofloxacino e sertralina por CLAE-DAD

As amostras das soluções dos fármacos retiradas durante o processo de degradação foram analisadas por CLAE-DAD para que as melhores condições cromatográficas fossem determinadas. Esta é uma etapa bastante laboriosa, pois na maioria das vezes, os métodos encontrados na literatura para a determinação destes compostos não puderam ser reproduzidos fielmente.

As amostras analisadas neste trabalho passaram por um processo de degradação e apresentam intermediários gerados durante este procedimento. Foi necessário um estudo das condições de fase móvel para que o tempo de retenção dos produtos não co-eluissem com o analito, o que poderia superestimar a sua concentração.

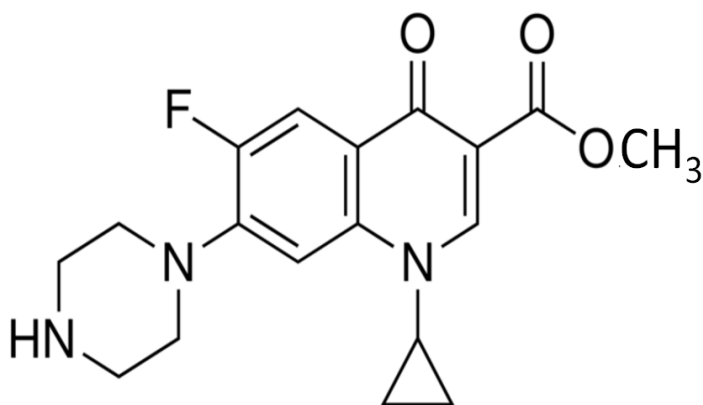
Alguns parâmetros na técnica de CLAE foram testados para adaptar às amostras provenientes de degradação do fármaco ciprofloxacino. A solução estoque de CIP foi preparada em metanol, em virtude de sua maior solubilidade neste solvente. As fases móveis testadas foram: (a) metanol e ácido acético (0,1% em volume) e (b) metanol e ácido fórmico (0,1% em volume), na proporção 25:75 e vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . A **Figura 10A** apresenta o cromatograma obtido quando utilizado como fase móvel metanol e ácido fórmico, que resultaram em picos com tempo de retenção  $t_{r1}$  2,8 min e  $t_{r2}$  7,58 min.



**Figura 10.** Cromatograma obtido por CLAE-DAD do padrão de CIP em metanol (A) e em água (B). [CIP] =  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Fase móvel metanol e ácido fórmico (0,1% em volume) (25:75). Vazão  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De Witte et al. (2007) atribuíram o pico de 2,8 min à forma esterificada do CIP, quando este foi preparado usando metanol como solvente. Tal esterificação ocorre

no grupamento ácido carboxílico do fármaco em meio ácido, sendo a substituição metílica a mais comum. O pico 1 representa cerca de 55% da área total dos dois picos. A estrutura do CIP em sua forma esterificada é mostrada na **Figura 11**.



**Figura 11.** Fórmula estrutural do éster metílico de ciprofloxacino. DE WITTE et al., 2007, adaptado pelo autor.

A fim de minimizar a esterificação do fármaco, a solução foi preparada em água. Segundo De Witte et al. (2007), a intensidade do pico 1, utilizando-se como fase móvel ácido fórmico 0,1% (em volume) e acetonitrila na proporção 87,5:12,5 e vazão de  $200 \mu\text{L min}^{-1}$ , é menor que 3% da área total dos dois picos, indicando que a utilização de água como solvente reduziu a porcentagem do pico 1 (**Fig. 10B**).

Outro fator importante na quantificação do fármaco é o pH da fase móvel, uma vez que a área do pico e o tempo de retenção do analito são dependentes do estado de protonação da molécula. Portanto, o pH da fase móvel foi mantido abaixo de 3, com ácido fórmico (0,1% em volume) minimizando a desprotonação do fármaco (pH ~2,8).

Na análise cromatográfica, aplicou-se a fase móvel composta por metanol e ácido fórmico 0,1% (em volume) na proporção 25:75 e vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , com temperatura do forno da coluna em  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Embora a literatura preconize o uso de

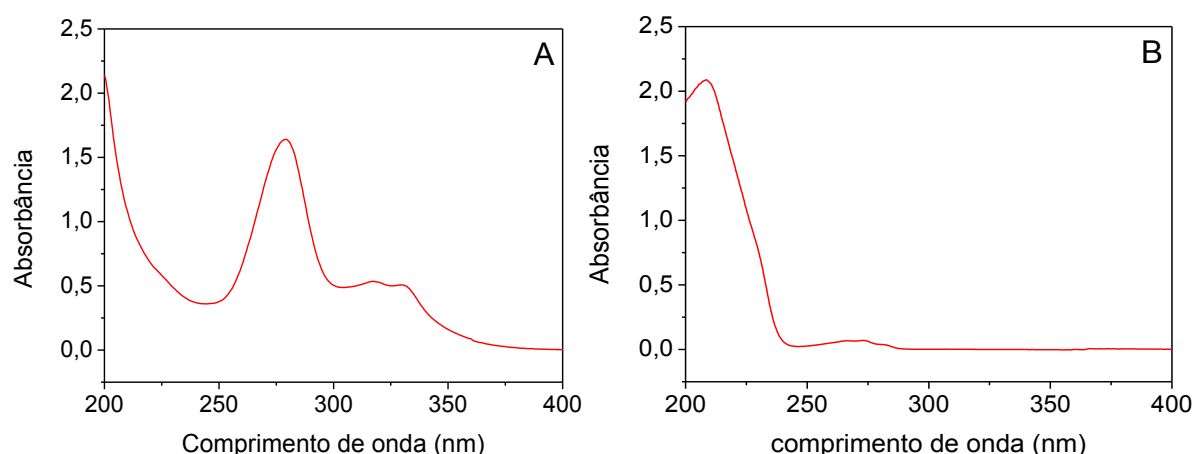
acetonitrila como constituinte da fase móvel na análise do CIP (DE BEL et al., 2009), utilizou-se metanol em lugar do primeiro solvente, pois este apresenta propriedades eluotrópicas semelhantes, menor toxicidade e custo menor. Além disso, o uso de metanol apenas na fase móvel, não promoveu qualquer esterificação perceptível na molécula de CIP durante a análise.

O tempo de retenção obtido para o CIP nas condições aplicadas foi de aproximadamente 9,5 minutos. A **Figura 12A** apresenta o espectro de absorção no UV-Vis do ciprofloxacino, onde se observa máximo de absorção em 278 nm, comprimento de onda que foi usado em sua detecção.

Para a sertralina, a literatura recomenda a utilização da uma mistura de tampão fosfato e acetonitrila, contendo 0,1% de trietilamina e comprimento de onda de detecção em 220 nm (MANDRIOLI et al., 2006; SHEN et al., 2011). No entanto, como o intuito posterior à degradação do fármaco era a identificação dos intermediários gerados durante o processo de degradação por CLAE-EM, e é sabido que se deve utilizar a fase móvel composta por ácidos e bases orgânicas voláteis, aplicou-se a fase móvel composta por metanol e tampão acetato pH 3,6 na proporção 20:80 a uma vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , com temperatura do forno da coluna em  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  em uma corrida exploratória de 30 minutos. Contudo, o tempo de retenção do analito foi de 19 minutos e o pico apresentava encaudamento. Dessa forma foi utilizada uma proporção maior de metanol (50%) e foi adicionado 1% da fase orgânica à fase aquosa, ou seja, 1% de metanol, sendo que a vazão e temperatura foram mantidas. Com essa nova condição, o pico foi simétrico e o tempo de retenção foi de 12,3 minutos.



Portanto, a condição cromatográfica para a determinação de SER foi metanol e tampão acetato (pH = 3,6) com 1% de metanol na proporção 50:50, vazão de 1 mL min<sup>-1</sup> e comprimento de onda de detecção de 210 nm, devido à maior absorção de SER neste comprimento de onda como pode ser observado por meio da **Figura 12B**.



**Figura 12.** Espectro de absorção no UV-Vis de CIP (A) e SER (B) em água destilada. [CIP] = 15,0 mg L<sup>-1</sup> e [SER] = 25,0 mg L<sup>-1</sup>.

Posteriormente, foi construída uma curva analítica para os fármacos, na faixa de concentração entre 0,250 e 50 mg L<sup>-1</sup> (**Fig. 13**). A curva foi elaborada com 9 pontos, sendo realizadas triplicatas das injeções.

O cálculo do limite de detecção (LD), que é a mínima concentração do analito detectada pelo equipamento, foi realizado conforme recomendado pela IUPAC (CURRIE, 1999) utilizando-se os dados da regressão linear da curva analítica.

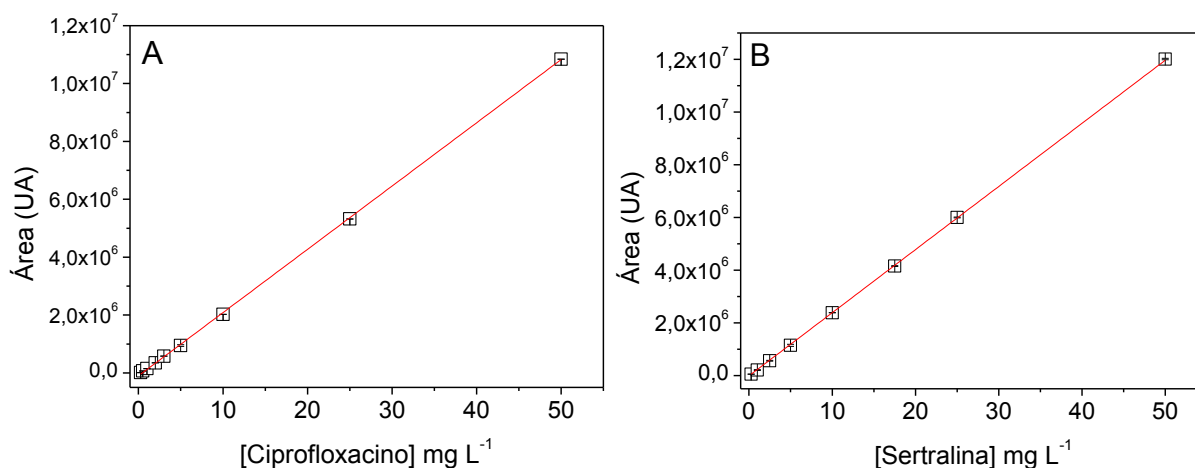
$$LD = 3 \times s/S \quad (31)$$

s é a estimativa do desvio padrão da resposta e S é o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LQ), que é a mínima concentração do analito que pode ser quantificada pelo equipamento com confiabilidade, corresponde a 3,3 vezes o LD.

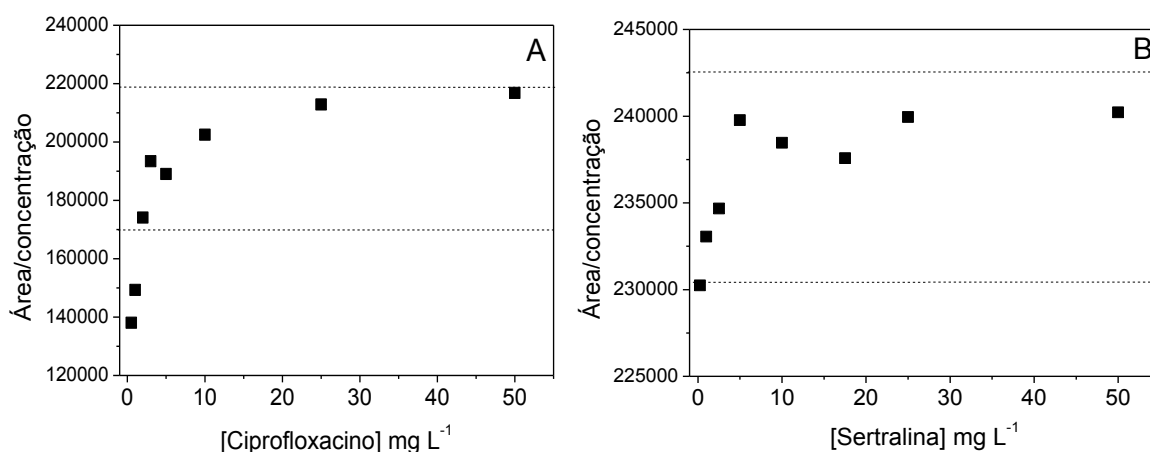
$$LQ = 3,3 \times LD$$

(32)



**Figura 13.** Curva analítica para os fármacos CIP (A) e SER (B) com padrões preparados em água determinados CLAE-DAD.

Segundo Ribani et al. (2004), a linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados proporcionais à concentração do fármaco, dentro de uma determinada faixa de concentração de trabalho. A linearidade foi calculada a partir da representação gráfica da relação do sinal analítico/concentração do fármaco *versus* a concentração para diferentes níveis de concentração (**Fig. 14**).



**Figura 14.** Avaliação da linearidade do método para a determinação dos fármacos CIP (A) e SER (B).

Os valores referentes aos parâmetros cromatográficos determinados estão apresentados na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os fármacos ciprofloxacino e sertralina.

	Curva analítica	Intervalo de linearidade (mg L <sup>-1</sup> )	R (n=9)	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
CIP	$Y = - 87361,5 + 2,18 \times 10^5 \cdot X$	50,0-3,0	0,9999	0,64	2,11
SER	$Y = 8605,09 + 2,41 \times 10^5 \cdot X$	50,0-0,25	0,9999	0,12	0,35

### 4.3 Parâmetros cromatográficos aplicados na determinação de ciprofloxacino por CLAE-FL

As corridas cromatográficas realizadas com o detector de fluorescência apresentavam um pico que co-eluiu no mesmo tempo de retenção do CIP (aproximadamente 9,5 minutos), mesmo quando este não era injetado. Foi

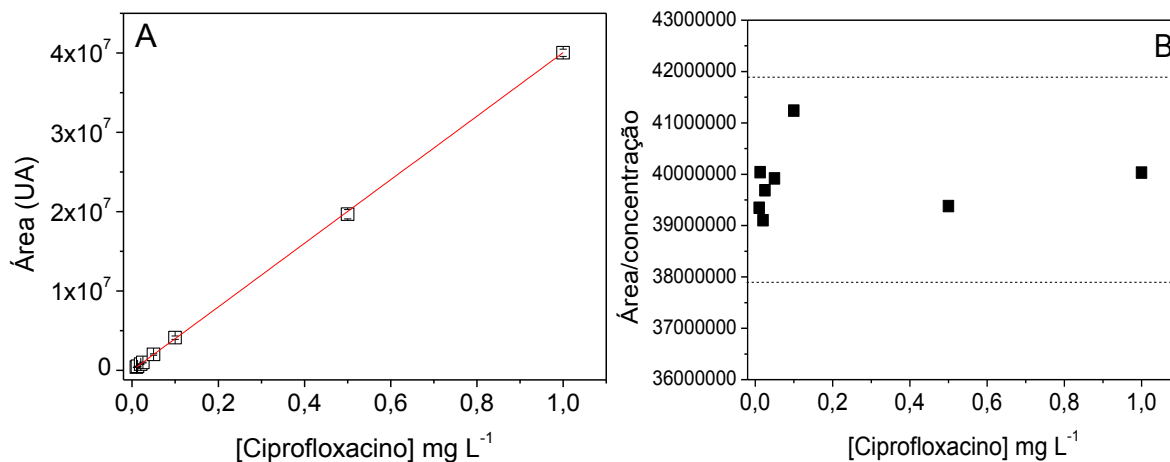
considerada uma possível contaminação, cuja fonte poderia ser os *vials* usados, ou até mesmo contaminação proveniente da água.

A fim de localizar a contaminação que ocorria durante as análises cromatográficas, foram feitos testes em *vials* novos e usados, os quais foram preenchidos com água deionizada (Gehaka – Sistema Purificador de Água) e água ultrapura (Milli-Q). Com os *vials* novos não houve diferença entre água proveniente de dois purificadores utilizados. Porém, houve diferença no que diz respeito aos *vials* usados quando comparados aos novos. Neste caso, os *vials* usados foram descontaminados com ácido nítrico 10% ou Extran® 2%, não havendo diferença quanto ao método de descontaminação. Portanto, os dois purificadores forneceram água adequada para as análises. Contudo, os *vials* usados devem passar por um processo de descontaminação por qualquer um dos procedimentos utilizados. O procedimento consistia em deixá-los de molho em uma solução de ácido nítrico 10% ou Extran® 2% por aproximadamente 24 horas, seguidos de agitação com ultrassom por 20 minutos e posterior lavagem com 30 mL de água deionizada.

A condição cromatográfica para a determinação de CIP utilizando-se o detector de fluorescência foi feita com base nos resultados anteriores quando utilizado o detector de arranjos de diodos. Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram, respectivamente, 278 e 445 nm (MARTINS et al., 2008) e o tempo de retenção obtido para o CIP, nas condições aplicadas, foi de aproximadamente  $9,6 \pm 0,1$  minutos.

Posteriormente, foi construída uma curva de calibração analítica para o CIP, na faixa de concentração entre 0,01 a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (**Fig. 15A**). A curva foi elaborada com

8 pontos, sendo realizadas triplicatas das injeções. A linearidade também foi determinada admitindo-se uma variação entre 95 e 105% (**Fig. 15B**).



**Figura 15.** Curva analítica preparada com solução padrão de CIP com concentração de 0,01 a 1 mg L<sup>-1</sup> (A) e avaliação da linearidade do método para a determinação de CIP em água (B) por CLAE-FL.

Os valores referentes aos parâmetros cromatográficos determinados estão apresentados na **Tabela 5**.

**Tabela 5.** Equação da curva analítica, intervalo de linearidade, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para o antibiótico ciprofloxacin.

	Curva analítica	Intervalo de linearidade (mg L <sup>-1</sup> )	R (n=8)	LD (µg L <sup>-1</sup> )	LQ (µg L <sup>-1</sup> )
CIP	$Y = - 6743,81 + 3,99 \times 10^7 \cdot X$	1,0-0,01	0,99992	4,54	13,7

#### 4.4 Degradação de CIP e SER mediada por Fe<sup>0</sup>

4.4.1 Influência do pré-tratamento das micropartículas de Fe<sup>0</sup> e comparação dos processos Fe<sup>0</sup>/N<sub>2</sub> e Fe<sup>0</sup>/O<sub>2</sub> na degradação dos fármacos

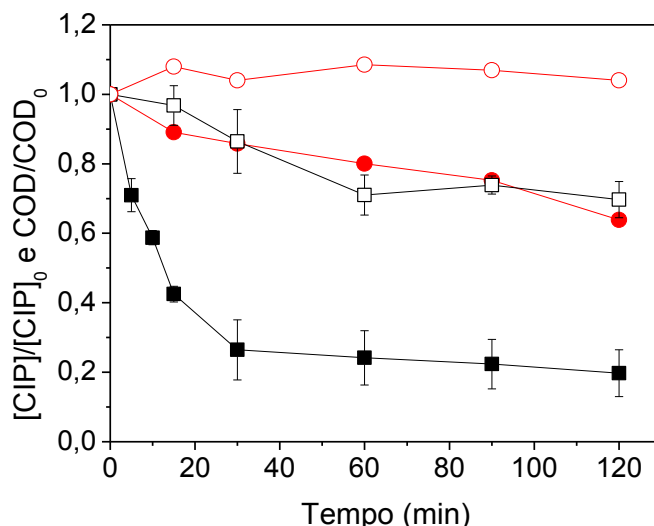
Os experimentos utilizando Fe<sup>0</sup> microparticulado foram feitos sob vigorosa agitação mecânica, quando abordado o caráter oxidante do Fe<sup>0</sup> e sob fluxo de

nitrogênio quando abordado o caráter redutivo. Experimentos controles foram realizados para avaliar a volatilização de CIP e SER sob agitação mecânica, e verificou-se que não houve remoção destes fármacos por volatilização.

As partículas de  $\text{Fe}^0$  podem apresentar óxidos em sua superfície e, assim, desativar a camada superficial do metal, dificultando as reações que ali ocorrem. A fim de minimizar esse problema, as partículas de  $\text{Fe}^0$  passaram por um pré-tratamento, em que foram lavadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na concentração  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para ativação da superfície, conforme relatado anteriormente por Bautitz, Velosa e Nogueira (2012). Neste mesmo trabalho, os autores obtiveram maior degradação de diazepam quando as partículas de  $\text{Fe}^0$  foram lavadas com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em relação ao ácido clorídrico. Os autores atribuíram esta menor eficiência na degradação do fármaco ao possível sequestro do radical hidroxila pelos íons cloreto.

Para avaliar o efeito do pré-tratamento das partículas de  $\text{Fe}^0$  foi feito um experimento controle em condições semelhantes ( $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e com o pH inicial ajustado para 2,5, diferindo entre si apenas na lavagem ou não das micropartículas (**Fig. 16**). Ao final de 120 minutos de tratamento, verificou-se que a oxidação de CIP foi de 36,3% sem o pré-tratamento do ferro com ácido sulfúrico e, quando utilizada a lavagem do ferro, a oxidação do fármaco foi muito maior, 85,4%.

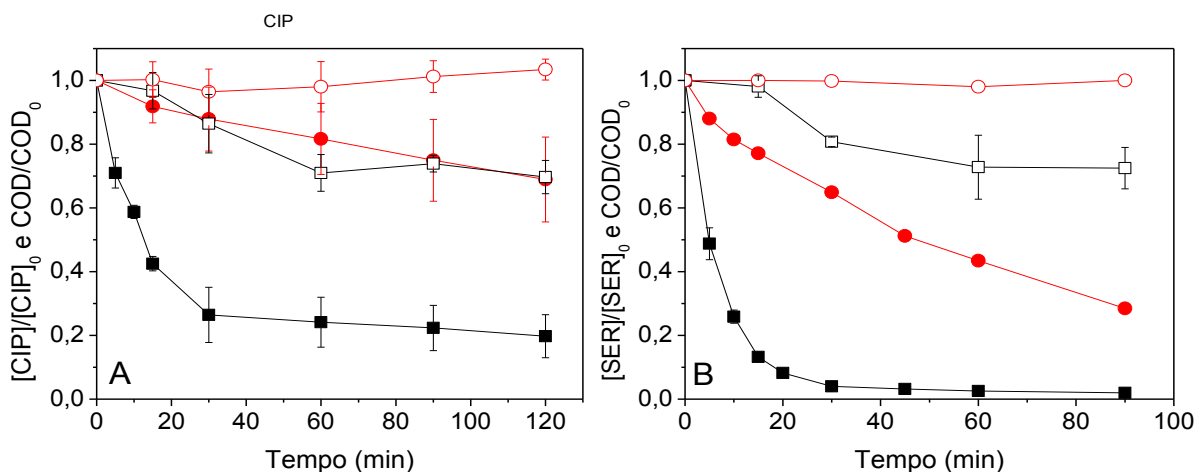
A remoção de COD foi favorecida nos experimentos em que houve a lavagem do ferro (**Fig. 16** – símbolos abertos). Portanto, a ativação do metal pela lavagem deste com ácido sulfúrico mostrou-se uma etapa importante no aumento da oxidação de CIP e remoção de COD, quando comparados ao sistema sem a lavagem do  $\text{Fe}^0$ .



**Figura 16.** Influência do pré-tratamento de Fe<sup>0</sup> microparticulado na oxidação de CIP (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; pHi = 2,5; [Fe<sup>0</sup>] = 2,5 g L<sup>-1</sup> (20 mesh). (■) Fe<sup>0</sup> lavado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (●) Fe<sup>0</sup> não lavado.

Varios trabalhos na literatura têm relatado a degradação de diferentes compostos em condições anaeróbias (KEUM; LI, 2004; HUANG; ZHANG, 2006; GHAUCH; TUCAN; ASSI, 2009). Deste modo a degradação dos fármacos foi determinada na ausência de oxigênio, e houve respectivamente, 31,4 e 72,3% de remoção de CIP e SER no decorrer do experimento. Estes resultados mostram que a SER é mais suscetível à redução quando comparada ao CIP. Como mencionado anteriormente, o Fe<sup>0</sup> é um agente redutor forte frente a diversas substâncias orgânicas, principalmente nitroaromáticos e organoclorados. Assim, a descloração de SER pode estar acontecendo pela transferência de elétrons da superfície do metal para a molécula do composto-alvo. Entretanto, mesmo aumentando-se a concentração de Fe<sup>0</sup> para 5 g L<sup>-1</sup>, a remoção de CIP não foi favorecida, alcançando apenas 42,7% no final de 120 minutos de tratamento (dados não exibidos). Ghauch (2011) estudou a degradação de diferentes pesticidas organoclorados (benomyl, dicamba e picloram) pelo processo Fe<sup>0</sup>, e observou que as maiores velocidades de

redução foram alcançadas pelas moléculas com maior deficiência de elétrons, dessa maneira a degradação dos pesticidas seguiu a ordem: picloram > benomyl > dicamba.

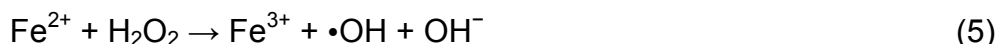


**Figura 17.** Influência da presença de oxigênio na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) SER (B). Condições experimentais:  $[CIP]_0 = [SER]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $pHi = 2,5$ ;  $[Fe^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh). (■) sistema  $Fe^0/O_2$  e (●) sistema  $Fe^0/N_2$ .

Na presença de  $O_2$ , a porcentagem de remoção de CIP foi de 85,9% enquanto que para a SER a degradação foi de 97,9%, no final do experimento (Fig. 17). Estes resultados indicam que o oxigênio dissolvido é, indubitavelmente, um fator importante para o aumento da remoção dos fármacos, pois a dissolução de  $Fe^0$  neste ambiente geram  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  que participam na reação de Fenton (NORADOUN; CHENG, 2005).

Esta reação pode produzir oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (Eq. 20) e conseqüentemente o radical hidroxila (Eq. 5), aumentando assim a remoção de CIP e SER (SHEMER; KUNUKCU; LINDEN, 2006). Novamente o antidepressivo mostrou ser mais facilmente degradado em relação ao antibiótico, o que pode estar relacionado com a rápida descloração das moléculas de SER pelo ataque eletrofílico dos  $\bullet OH$  formados durante a reação de Fenton.





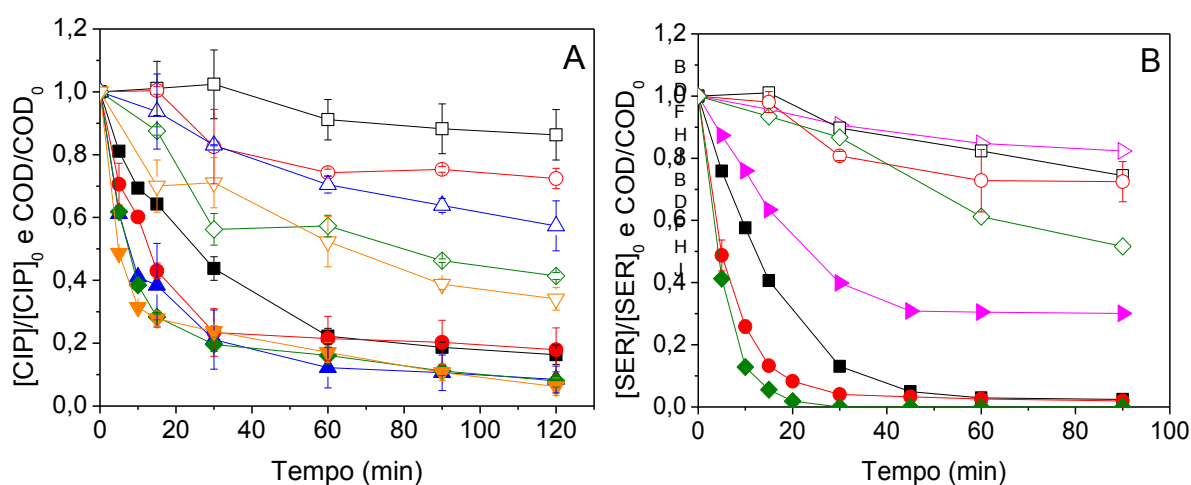
No que diz respeito à remoção de COD (**Fig. 17A e 17B** – símbolos abertos), não houve mineralização de nenhum dos fármacos quando utilizado o processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ . Tal comportamento já era esperado, uma vez que sem  $\text{O}_2$  a formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é improvável e como consequência, sem a formação de espécies oxidantes, não há remoção de COD. Em condições aeróbias, houve cerca de 31 e 27% de remoção de carbono orgânico dissolvido durante os 120 e 90 minutos de tratamento para o CIP e SER, respectivamente.

#### 4.4.2 Efeito da concentração de $\text{Fe}^0$

O efeito da concentração de  $\text{Fe}^0$  na degradação de CIP foi investigado usando-se as partículas de 20 mesh no intervalo de 1 a 15  $\text{g L}^{-1}$ , enquanto que para a SER o intervalo estudado foi de 0,5 a 10  $\text{g L}^{-1}$ . No caso da SER foi escolhido um intervalo de concentração menor, pois este fármaco apresentou-se menos refratário do que o CIP. A concentração dos fármacos decresceu com o tempo de reação e mostrou dependência com a concentração de  $\text{Fe}^0$ .

A remoção dos fármacos foi acelerada em altas concentrações do metal (**Fig. 18** – símbolos fechados). Por exemplo, nos primeiros 10 minutos de reação, a eficiência de remoção de CIP encontrada foi de 30,6 a 69,8% para as concentrações de  $\text{Fe}^0$  de 1,0 a 15,0  $\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para a SER no mesmo intervalo de tempo a oxidação foi de 24,7 a 87,4% para as concentrações de  $\text{Fe}^0$  de 0,5 a 10,0  $\text{g L}^{-1}$ .

O aumento da superfície de contato causado pelo aumento da concentração de  $\text{Fe}^0$  ocasiona uma maior superfície para a transferência de elétrons entre o  $\text{Fe}^0$  e o  $\text{O}_2$  dissolvido para a geração de espécies oxidantes, o que pode ser a razão para a maior degradação dos fármacos. Entretanto, no final do experimento a degradação de CIP foi praticamente a mesma para as concentrações de  $\text{Fe}^0$  testadas, enquanto que a degradação total de SER foi alcançada quando empregado  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^0$  em apenas 20 minutos (**Fig. 18B**).



**Figura 18.** Efeito da concentração de  $\text{Fe}^0$  na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ ;  $\text{Fe}^0$  (20 mesh). (▶)  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , (●)  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , (▲)  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ , (◆)  $10,0 \text{ g L}^{-1}$  e (▼)  $15,0 \text{ g L}^{-1}$ .

Quanto à remoção de COD, um efeito positivo foi observado quando a concentração de  $\text{Fe}^0$  foi aumentada para ambos os fármacos, o que resultou em remoções entre 13 e 65% para o CIP e 17,7 e 48,1% para a SER no final do tratamento para as menores e maiores concentrações estudadas (**Fig. 18** – símbolos abertos).

A mineralização de SER foi inferior a de CIP, pois ao se utilizar  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^0$ , 58,6% do teor de COT proveniente do CIP havia sido removido, enquanto que a remoção de COT de SER foi de 48,4% no final do experimento, o que leva a crer

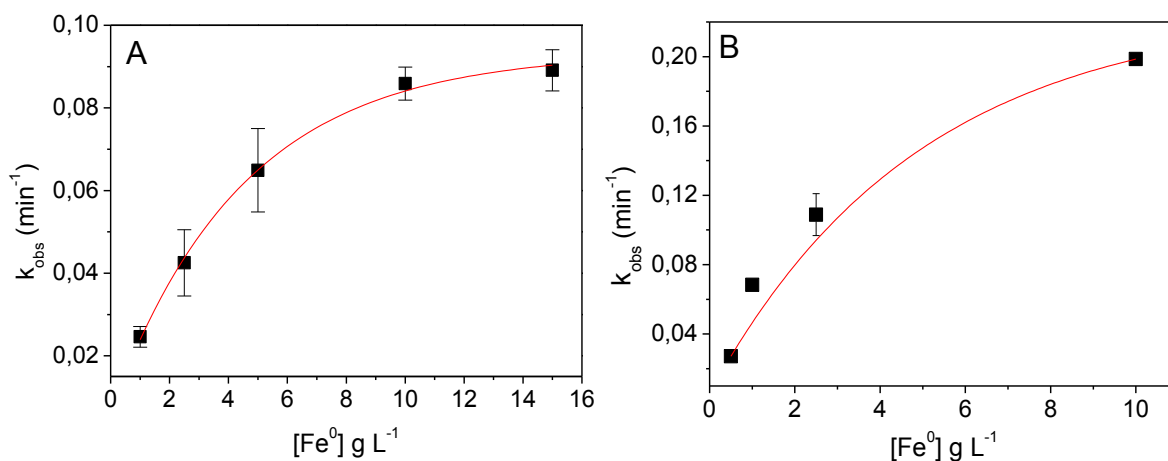
que SER é rapidamente degradada no início do experimento. Entretanto, a molécula não é oxidada a  $\text{CO}_2$  na mesma velocidade, deste modo a oxidação inicial de SER pode estar relacionada a uma etapa de descloração.

Fang et al. (2011) observaram efeito significativo no aumento da dosagem de  $\text{Fe}^0$  nanoparticulado (nZVI) na oxidação do antibiótico metronidazol, por exemplo, em 2 minutos de tratamento a eficiência de remoção encontrada pelo autor foi de 15,3 a 96,4% para as dosagens de nZVI entre 0,03, e 0,13  $\text{g L}^{-1}$ . Entretanto, em outro trabalho, Lu e Wei (2011), variaram a concentração de  $\text{Fe}^0$  de 10 a 50  $\text{g L}^{-1}$  e mantiveram a concentração de EDTA fixa (150  $\text{mg L}^{-1}$ ). Os autores relataram que houve um aumento significativo na remoção de COD de 26,3% para 45,4% quando a concentração de  $\text{Fe}^0$  foi de 10 para 20  $\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Aumentando-se a concentração de ferro ainda mais (40 e 50  $\text{g L}^{-1}$ ), não houve efeito positivo na mineralização, devido à limitação da transferência de massa entre o  $\text{Fe}^0$  e o oxigênio causada pelo excesso de ferro no sistema.

As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem ( $k_{\text{obs}}$ ) para a remoção dos fármacos usando diferentes concentrações de  $\text{Fe}^0$  foram determinadas por regressão linear de  $\ln(C/C_0)$  versus a concentração de  $\text{Fe}^0$  (**Fig. 19**). Todas as curvas foram lineares com coeficientes de correlação maiores que 0,950. Um aumento acentuado de  $k_{\text{obs}}$  na degradação de CIP foi observado quando a concentração de  $\text{Fe}^0$  aumentou de 1 até 5  $\text{g L}^{-1}$ , tendendo a um patamar acima de 10  $\text{g L}^{-1}$ .

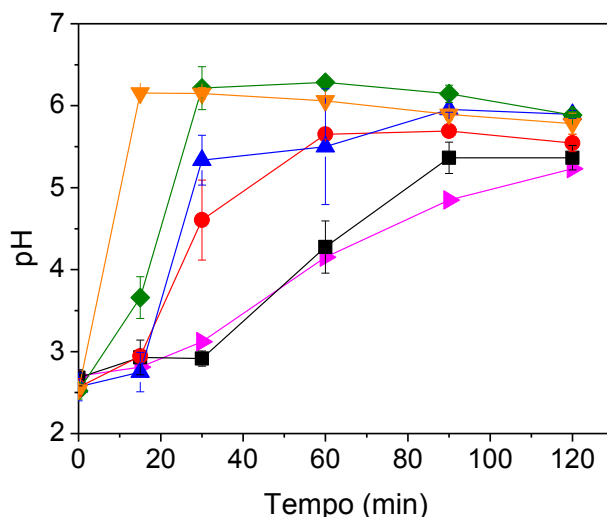
Este patamar pode estar relacionado à alta concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerado quando altas concentrações de  $\text{Fe}^0$  foram usadas, levando ao rápido consumo de oxigênio dissolvido, sem que haja a formação de peróxido de hidrogênio e assim

diminuindo a geração de  $\cdot\text{OH}$ . Além disso, esta alta concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema poderia estar sequestrando estes radicais gerados durante a reação de Fenton (ZHOU et al., 2007; LU; WEI, 2011; XU; WANG, 2012; CAO et al., 2013).



**Figura 19.** Influência da concentração de  $\text{Fe}^0$  (20 mesh) na constante de velocidade de pseudo primeira ordem de degradação de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ .

Também foi observado que o pH aumentou rapidamente no começo da reação, especialmente quando altas concentrações de  $\text{Fe}^0$  foram utilizadas, estabilizando-se próximo a pH 5,5 (**Fig. 20**). Isto poderia ter limitado as taxas de degradação mais elevadas devido à passivação da superfície do  $\text{Fe}^0$  pela deposição de óxidos de ferro, tais como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , como observado no difratograma de raios X de ferro residual (**Fig. 9B**).



**Figura 20.** Mudança do pH durante a degradação dos fármacos em função da concentração inicial de Fe<sup>0</sup>. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; pH<sub>i</sub> = 2,5; Fe<sup>0</sup> (20 mesh). (▲) 0,5 g L<sup>-1</sup>, (■) 1,0 g L<sup>-1</sup>, (●) 2,5 g L<sup>-1</sup>, (▲) 5,0 g L<sup>-1</sup>, (◆) 10,0 g L<sup>-1</sup> e (▼) 15,0 g L<sup>-1</sup>.

No que diz respeito a SER, observou-se o mesmo comportamento de CIP, um aumento não linear de  $k_{obs}$  com o aumento da concentração de Fe<sup>0</sup>. Entretanto, quando comparadas as constantes de velocidade dos dois fármacos é possível observar que  $k_{obs}$  foi maior na degradação de SER. Por exemplo, na concentração de 10 g L<sup>-1</sup> de Fe<sup>0</sup>,  $k_{obs}$  foi 0,086 min<sup>-1</sup> para CIP, ao passo que para SER,  $k_{obs}$  foi 0,20 min<sup>-1</sup>, ou seja, a constante de velocidade de degradação do antidepressivo foi mais de duas vezes maior que a degradação do antibiótico (Fig. 19A e 19B).

Como mencionado anteriormente, a SER apresenta dois átomos de cloro ligados ao anel benzênico, o que causa a desativação deste anel. Por outro lado, essa desativação é menor do que na molécula de CIP, que apresenta um átomo de flúor ligado diretamente ao anel benzênico, desativando-o, porém em maior proporção, devido à sua maior eletronegatividade em relação ao cloro, o que desfavorece a substituição eletrofílica neste caso por um radical hidroxila.

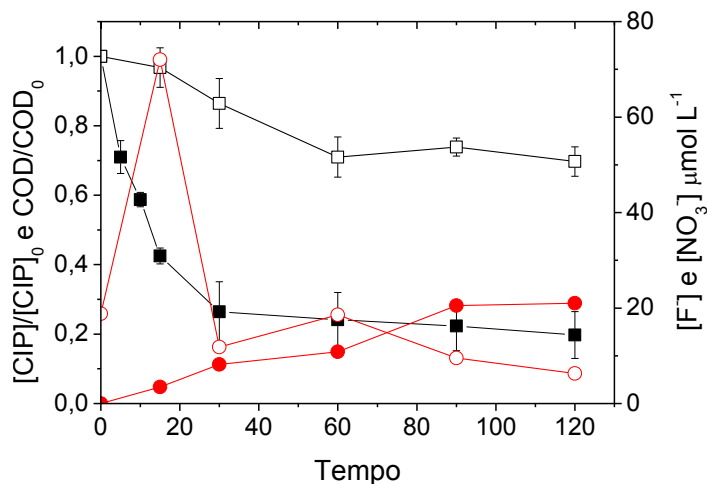
#### 4.4.3 Geração de fluoreto, nitrato e intermediários de degradação de CIP durante a degradação por $\text{Fe}^0$

A oxidação de compostos fluorados pode gerar íons fluoreto em solução o que acarreta decréscimo na toxicidade. No caso das fluoroquinolonas o átomo de flúor aumenta a penetração celular do antibiótico e a afinidade de ligação com DNA, o que as tornam muito mais potentes em relação às quinolonas (BOHM et al., 2008).

A concentração dos íons fluoreto e nitrato foram medidas na solução durante a degradação do antibiótico usando  $\text{Fe}^0$  20 mesh ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ). A concentração de fluoreto aumentou quase que linearmente até 90 min durante a degradação de CIP, atingindo aproximadamente  $22 \mu\text{mol L}^{-1}$ , e sem um aumento significativo até o final do experimento (**Fig. 21**). Esta concentração de fluoreto corresponde a apenas 34% da concentração teórica ( $65 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), indicando a geração de alguns intermediários fluorados (**Tabela 6**), uma vez que 80% da concentração inicial de CIP foi degradada e apenas 30% foi mineralizada. Baixa remoção de fluoreto também foi previamente relatada na degradação fotocatalítica de ciprofloxacino (PAUL; DODD; STRATHMANN, 2010).

Em relação a nitrato, foi observado um forte aumento da sua concentração nos primeiros 15 min de reação atingindo  $72 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Esta concentração corresponde à geração de nitrato equivalente a 37% da concentração teórica de N na molécula CIP ( $195 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), provavelmente em consequência da abertura do anel lábil de piperazina (PAUL; MILLER; STRATHMANN, 2007). No entanto, a concentração de  $\text{NO}_3^-$  diminuiu bruscamente para os níveis inicialmente medidos. Este decréscimo na concentração de nitrato é uma consequência da redução desses ânions a  $\text{NH}_4^+$  por  $\text{Fe}^0$  como relatado anteriormente por Yang e Lee (2005) e não

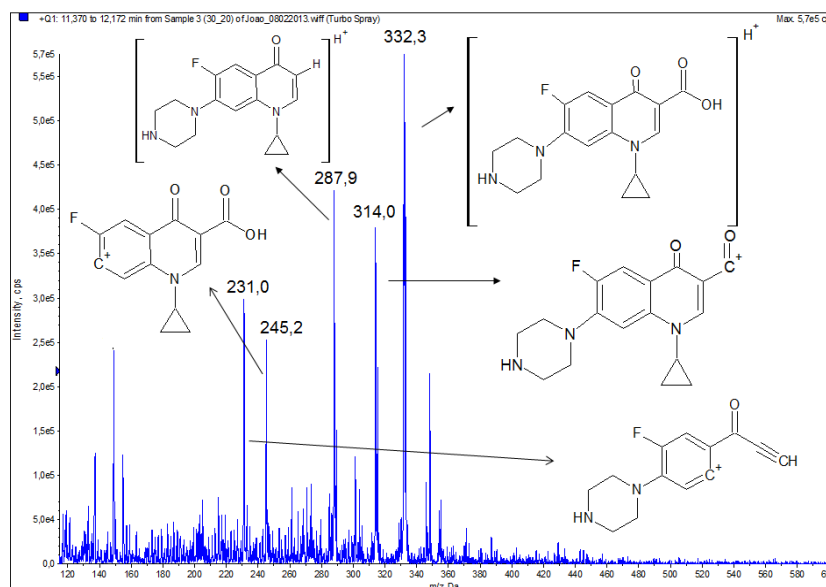
permite concluir sobre o teor de nitrogênio dos intermediários orgânicos após 15 minutos de tratamento.



**Figura 21.** Concentração de fluoreto e nitrato gerados durante a degradação de CIP pelo processo  $\text{Fe}^0$ . Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$  ( $65 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ );  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) remoção de CIP, (□) remoção de COD, (●) concentração de fluoreto e (○) concentração de nitrato.

O espectro de massas do padrão de ciprofloxacino apresenta íon pseudo molecular protonado  $[\text{M}+\text{H}]^+$  de  $m/z$  332 e quatro picos de relação  $m/z$  314, 288, 245 e 231 proveniente de sua fragmentação (**Fig. 22**). O pico de  $m/z$  314 apresenta a saída de água e o de  $m/z$  288 a de  $\text{CO}_2$ . O pico de  $m/z$  245 pode ser atribuído à cisão entre as ligação C-N resultando na saída do anel piperazina. Já o pico de  $m/z$  231 é obtido pela perda do anel tricíclico e nitrogênio do anel quinolônico, a partir do fragmento 288.

Como pode ser observado por meio da **Tabela 6** foi possível a identificação de três intermediários durante a degradação de CIP pelo processo  $\text{Fe}^0$ . Entretanto, uma etapa de *clean up* das amostras antes das análises por CLAE-EM se fez necessária, tendo em vista a supressão do sinal de CIP por conta da presença de íons de ferro nestas amostras.

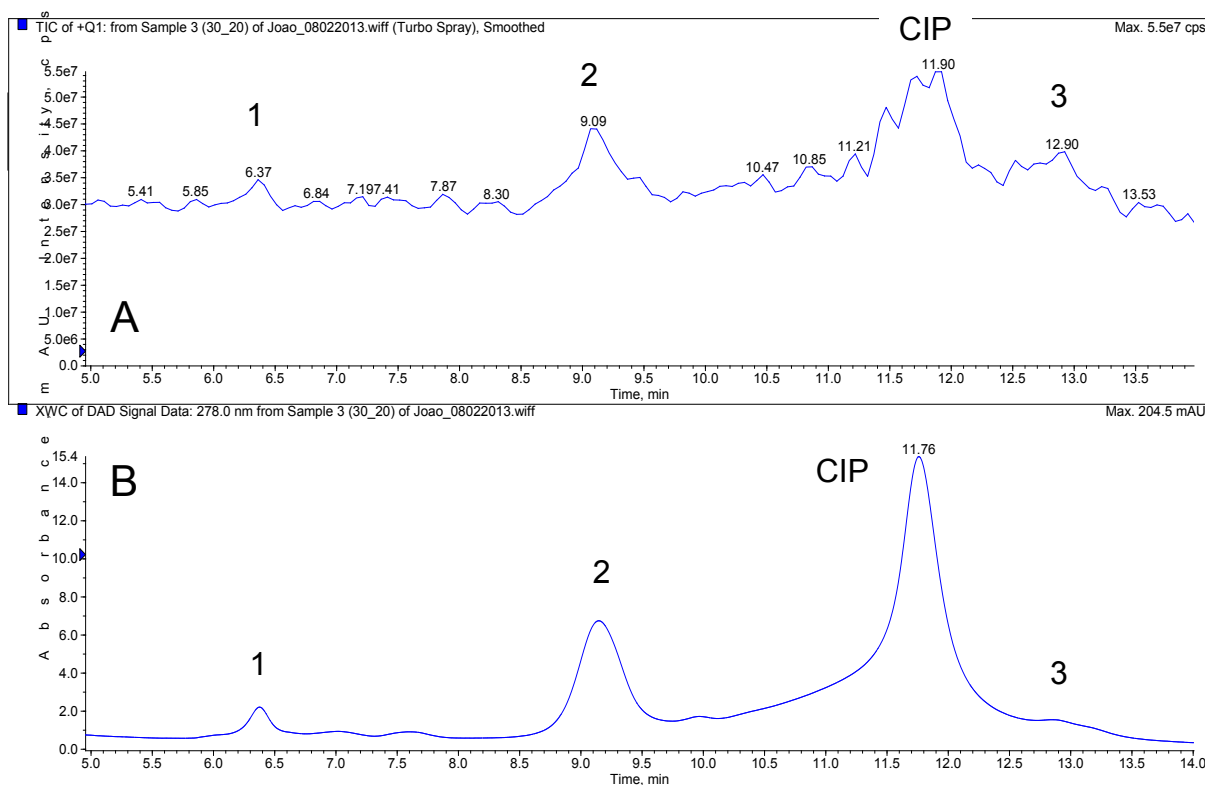


**Figura 22.** Espectro de massas do padrão de CIP e sua respectiva fragmentação.

Após o procedimento usual de centrifugação e filtração (0,45  $\mu\text{m}$ ), à amostra foi adicionado EDTA e biperidina para a complexação dos íons férricos e ferrosos, respectivamente. Somente então iniciou-se o procedimento de extração em fase sólida (Sep-Pak – C18, Waters), cuja recuperação foi de aproximadamente 95%, seguido da filtração em filtro 0,22  $\mu\text{m}$  (Millipore), etapa na qual pôde-se observar que aproximadamente 50% da concentração de CIP ficou retida. Porém, como as análises eram apenas qualitativas, esta etapa de *clean up* foi utilizada nos demais experimentos de CLAE-EM.

É possível observar por meio do cromatograma de íons totais (TIC) e seu respectivo cromatograma de DAD (**Fig. 23**) de uma amostra retirada com 30 minutos de experimento, a presença de pelo menos três intermediários de CIP enumerados de 1 a 3, além de um pico em aproximadamente 12,9 minutos referente ao CIP.





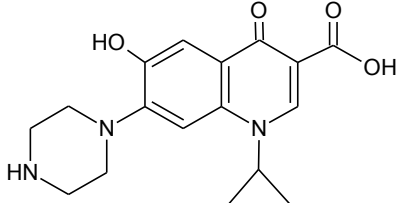
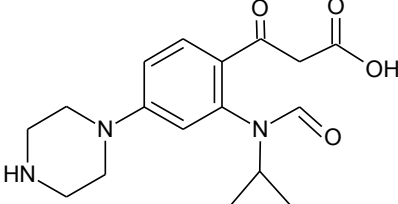
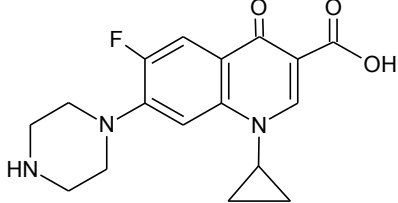
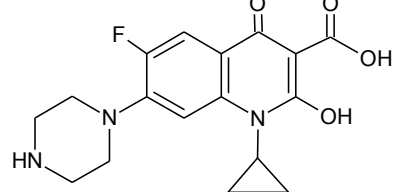
**Figura 23.** Cromatograma de íons totais (TIC) (A) e cromatograma obtido por CLAE-DAD (B) durante a degradação de CIP por  $\text{Fe}^0$  nas amostras retiradas em 30 minutos. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  (200 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ .

O intermediário (1) com íon pseudo-molecular  $m/z = 330$  e tempo de retenção 6,4 minutos apresenta a substituição de um átomo de flúor por um radical hidroxila. Os seus principais fragmentos são resultantes da perda de água e carbonila com  $m/z = 312$  e  $302$ , respectivamente.

O intermediário 3, com tempo de retenção 12,9 minutos, apresenta íon pseudo-molecular  $m/z = 348$ , o que indica a entrada de uma hidroxila na molécula de CIP no anel quinolônico. Entretanto, não foi possível propor a localização do ataque do  $\cdot\text{OH}$  na molécula. Os fragmentos com  $m/z = 330$  e  $304$  correspondem à saída de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  da molécula, respectivamente. Além disso, o fragmento  $m/z = 261$  é atribuído à cisão entre as ligação C-N o que resulta na saída do anel piperazina,

comportamento semelhante à fragmentação do padrão de CIP, como anteriormente mencionado.

**Tabela 6.** Dados de CLAE-EM para degradação de ciprofloxacino por processo ferro zero

Tempo de retenção (min)	$m/z$ ( $[M+H]^+$ )	Principais fragmentos	Estrutura Proposta
6,4 (1)	330	330/ 312/ 302/ 269	
9,1 (2)	332	331,9/ 313,8/ 288,0/ 245,5/ 230,8	
11,9 (CIP)	332	332,4/ 314,3/ 287,9/ 245,2 231,4	
12,9 (3)	348	348/ 330/ 304/ 285/ 269	

An et al. (2010) também relataram a presença deste intermediário ( $m/z = 348$ ) com a hidroxila ligada ao anel quinolônico e mesmo padrão de fragmentação utilizando fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$  para a degradação de CIP. Já no trabalho de De Witte et al. (2008), foi proposto que o grupamento hidroxila está ligado ao anel piperazina no intermediário com  $[M+H]^+ 348$ , durante a ozonização do antibiótico.

No espectro de massas do intermediário 2 (tempo de retenção 9,1 min), com  $m/z = 332$ , foram detectados os picos de  $m/z = 314$ , 288 e 246, que correspondem à perda de água,  $\text{CO}_2$  e anel piperazina, respectivamente, com abertura do anel quinolônico em uma molécula de CIP desfluorada. O padrão de fragmentação observado neste intermediário é o mesmo de CIP.

Os espectros de massas dos intermediários são apresentados no **Anexo C**.

#### 4.4.4 Efeito da granulometria de $\text{Fe}^0$

Foram realizados experimentos com as mesmas concentrações de  $\text{Fe}^0$ , porém utilizando diferentes tamanhos de partículas para comparar a eficiência de remoção dos fármacos. A granulometria das partículas de 20 (área superficial de  $0,008 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e 200 mesh ( $1,74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), poderia apresentar algum efeito na degradação de CIP e SER, uma vez que as partículas menores têm área superficial maior e, portanto, maior superfície de contato, que em princípio deveria favorecer reações heterogêneas.

Fang et al. (2011) observaram que a remoção de metronidazol foi muito maior por  $\text{Fe}^0$  nanoparticulado (99%), quando comparada ao  $\text{Fe}^0$  microparticulado (2%) após 5 min de reação, possivelmente devido à grande reatividade das nanopartículas. Já em outro trabalho, Dong et al. (2010) relataram o aumento na redução de nitrobenzeno, com constante de velocidade de  $0,0152 \text{ min}^{-1}$ , na presença de  $\text{Fe}^0$  com tamanhos de partículas de 1 a 2 mm, enquanto que com a utilização de partículas menores (0,1-0,5 e 0,5-1 mm) as constantes de velocidades foram inferiores ( $0,0061$  e  $0,0099 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente). Os autores atribuíram

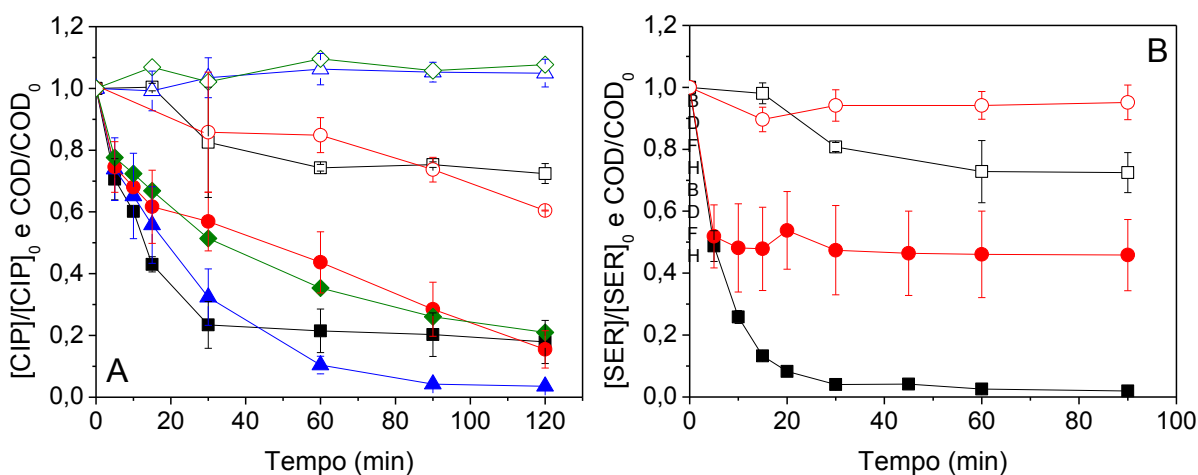
este comportamento à contaminação da superfície do  $\text{Fe}^0$  e também à sua aglomeração.

No presente trabalho, utilizando-se a partícula de 200 mesh ( $2,5 \text{ g L}^{-1}$ ) (**Fig. 24A**), a constante de velocidade de primeira ordem de degradação de CIP foi de  $0,017 \text{ min}^{-1}$ , enquanto que para a partícula de 20 mesh a constante de velocidade de primeira ordem foi de  $0,047 \text{ min}^{-1}$ , nos primeiros 30 minutos de reação. Portanto, empregando-se a partícula de 20 mesh,  $k_{obs}$  foi cerca de três vezes maior em relação à partícula de 200 mesh, embora a área superficial desta partícula seja mais de 200 vezes superior que a da partícula de 20 mesh. Entretanto, não houve diferença na remoção de CIP ao final da reação pelas duas partículas estudadas, assim como a remoção de COD foi pouco favorecida na utilização da partícula de 200 mesh (**Fig. 24A**). No que se refere à degradação de SER, a constante de velocidade de primeira ordem foi de  $0,11 \text{ min}^{-1}$  na utilização da partícula de 20 mesh. Entretanto, não foi possível calcular o valor de  $k_{obs}$  para a partícula de 200 mesh, haja visto que a degradação foi rápida no início da reação (5 minutos), seguindo o mesmo perfil da partícula de maior diâmetro, e alcançando um patamar até o final do tratamento (**Fig. 24B**).

Foi considerado que o abrupto aumento de pH (2,5 para 6,5) em 15 minutos de reação poderia ser um fator importante para o decréscimo na degradação dos fármacos utilizando a partícula de menor tamanho (200 mesh), pois no mesmo tempo de reação, utilizando as partículas de 20 mesh, o aumento do pH foi menor e resultou em maior degradação (**Fig. 25A**).

Experimentos foram realizados com o controle de pH a fim de verificar se o abrupto aumento do pH ( $\text{Fe}^0$  200 mesh) tinha influência sobre a remoção de CIP.

Assim, o pH foi mantido em  $2,5 \pm 0,2$  pela adição contínua de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) (volume final de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adicionado = 3 mL) e os resultados são mostrados na **Figura 24A** (símbolos fechados em azul e verde). Em pH controlado, mais de 95% de CIP foi removido em 120 minutos de reação pela partícula de 20 mesh, alcançando maior remoção quando comparado ao tratamento sem controle de pH. Por outro lado, com o controle de pH, não houve efeito significativo na remoção de CIP, empregando-se a partícula de 200 mesh. Portanto, mesmo com o controle do pH, a partícula de 20 mesh foi mais eficiente na remoção de CIP.



**Figura 24.** Efeito do tamanho da partícula na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■)  $\text{Fe}^0$  20 mesh sem controle do pH, (▲)  $\text{Fe}^0$  20 mesh com controle do pH, (●)  $\text{Fe}^0$  200 mesh sem controle do pH e (◆)  $\text{Fe}^0$  200 mesh com controle do pH.

Suspeitou-se então que a alta concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerada pela dissolução de ferro durante a reação pudesse ter prejudicado a degradação de CIP com as partículas menores. A **Figura 25B** mostra que na utilização da partícula de 20 mesh sem o controle do pH a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi de  $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$  após 120 minutos de tratamento, enquanto que no mesmo tempo, quando utilizada a partícula de 200 mesh, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi de  $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , ou seja, cerca de 3 vezes maior.

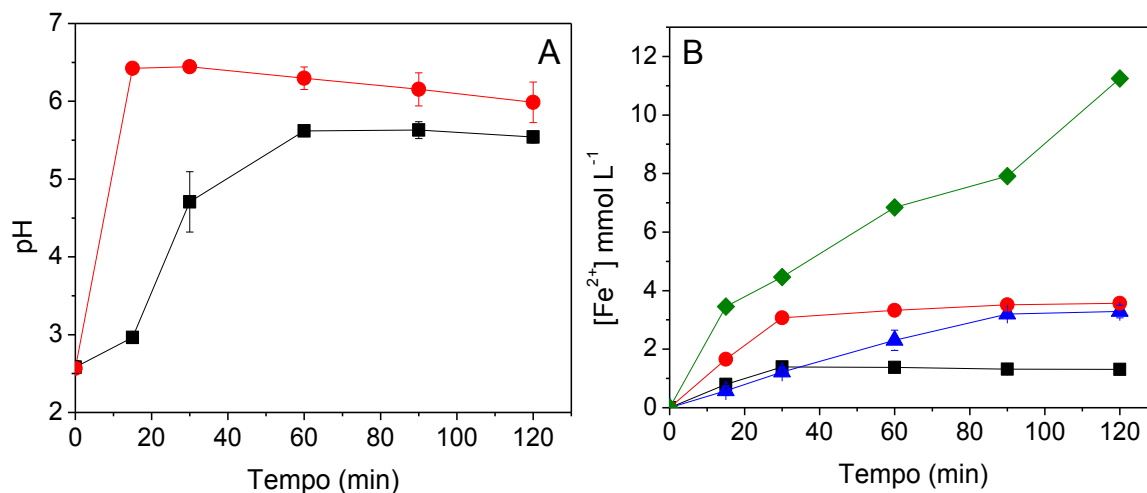
No entanto, com o controle do pH a dissolução do  $\text{Fe}^0$  foi muito maior em relação aos experimentos sem este controle. Com a partícula de 20 mesh, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi crescente durante todo o experimento, alcançando aproximadamente  $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$  em 120 minutos de tratamento, enquanto que ao utilizar a partícula de menor diâmetro, essa concentração chegou a  $11 \text{ mmol L}^{-1}$  no mesmo intervalo de tempo.

Altas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  podem favorecer o sequestro do  $\bullet\text{OH}$ , acarretando em uma diminuição na oxidação dos poluentes (RAMIREZ; COSTA; MADEIRA, 2005), o que pode ser expresso pela **Eq. 32**.



Em relação à mineralização, não foi observada remoção de COD quando utilizadas as partículas de 20 ou 200 mesh sob controle de pH (**Fig. 24A** – símbolos abertos), sugerindo que os intermediários gerados na degradação de CIP podem ter sido adsorvidos nos óxidos formados na superfície do ferro, conforme o pH aumenta, o que não acontece quando o pH é mantido em 2,5. A adsorção de CIP será discutida com maiores detalhes no item posterior.

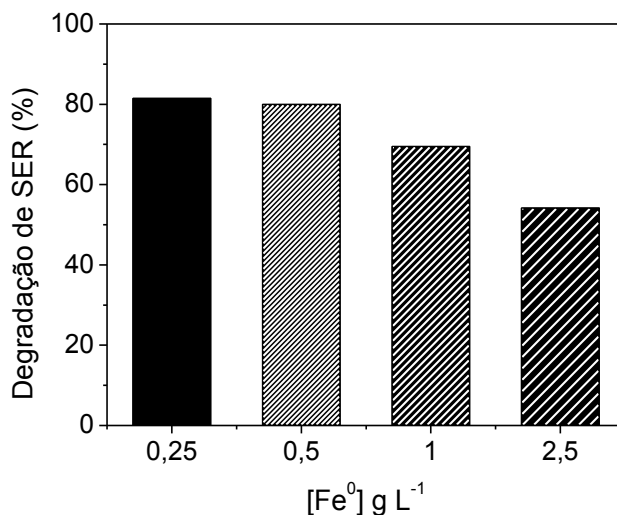
Assim, um experimento foi realizado utilizando  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^0$  (200 mesh) sem o controle do pH, para avaliar se com esta menor concentração de  $\text{Fe}^0$  a remoção de CIP seria aumentada, tendo em vista a menor concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  que seria gerada. Utilizando-se desta menor concentração de  $\text{Fe}^0$ , a remoção de CIP foi favorecida em relação a  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , com constante de velocidade de primeira ordem de  $0,039 \text{ min}^{-1}$ , e aproximadamente 50% de remoção de COD em 120 minutos de reação (dados não mostrados).



**Figura 25.** Efeito do tamanho da partícula no perfil do pH (A) e geração de  $\text{Fe}^{2+}$  durante a degradação de CIP. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■)  $\text{Fe}^0$  20 mesh sem controle do pH, (▲)  $\text{Fe}^0$  20 mesh com controle do pH, (●)  $\text{Fe}^0$  200 mesh sem controle do pH e (◆)  $\text{Fe}^0$  200 mesh com controle do pH.

Da mesma maneira, um experimento foi realizado empregando-se  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^0$  na tentativa de melhorar a degradação de SER utilizando as partículas de 200 mesh, tendo em vista que os mesmos efeitos (geração de  $\text{Fe}^{2+}$  e pH) poderiam prejudicar a degradação do antidepressivo. Com essa concentração de  $\text{Fe}^0$  houve 69,5% de remoção de SER (**Fig. 26**), 15% a mais quando comparada à concentração de  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  (54,2%). Diminuindo a concentração de  $\text{Fe}^0$  ainda mais, para  $0,5$  e  $0,25 \text{ g L}^{-1}$ , houve 79,8 e 81,5% de degradação de SER no final do experimento, respectivamente.

Provavelmente não ocorreram maiores degradações, pois o  $\text{Fe}^0$  havia sido completamente consumido (visualmente). No caso da utilização destas menores concentrações de  $\text{Fe}^0$ , o pH do sistema aumentou lentamente até atingir um patamar próximo a 5,5, e a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerado foi menor quando comparado as maiores doses de  $\text{Fe}^0$ .



**Figura 26.** Efeito da concentração de Fe<sup>0</sup> 200 mesh na degradação de SER em 90 minutos. Condições experimentais: [SER] = 25 mg L<sup>-1</sup>; pHi = 2,5.

A utilização das partículas de Fe<sup>0</sup> de 200 mesh acarreta rápido aumento do pH e gera altas concentrações de Fe<sup>2+</sup>, o que prejudica grandemente a degradação dos fármacos, pois estes íons agem como sequestrantes de •OH. Tal comportamento pode ser minimizado pelo uso de menores concentrações iniciais de Fe<sup>0</sup>, o que implica em menores concentrações de Fe<sup>2+</sup> gerados e um aumento de pH menos brusco, e conseqüentemente, maior degradação de SER. Sendo assim, o uso de Fe<sup>0</sup> 20 mesh (2,5 g L<sup>-1</sup>) é mais interessante para a degradação dos fármacos CIP e SER. Deste modo, a maioria dos experimentos foi realizada utilizando a partícula de maior diâmetro.

#### 4.4.5 Efeito do pH inicial e adsorção

Considerando-se que não houve remoção de carbono orgânico dissolvido nos experimentos em que o pH foi mantido em 2,5, o que indica que a adsorção e/ou co-precipitação podem ser o principal mecanismo responsável pela remoção de COD



observado quando o pH não foi controlado. Desta forma, experimentos foram realizados para estimar a contribuição da adsorção e/ou co-precipitação no processo de remoção total. A adsorção/co-precipitação de CIP foi avaliada em experimentos em diferentes valores iniciais de pH em que a solução remanescente no final da reação (após 120 min), foi acidificada até pH 2,5 pela adição de ácido sulfúrico (3 mol L<sup>-1</sup>) seguido de ultrassom por 2 minutos para promover a dessorção de CIP. A porcentagem removida por adsorção foi calculada de acordo com a **Equação 33**:

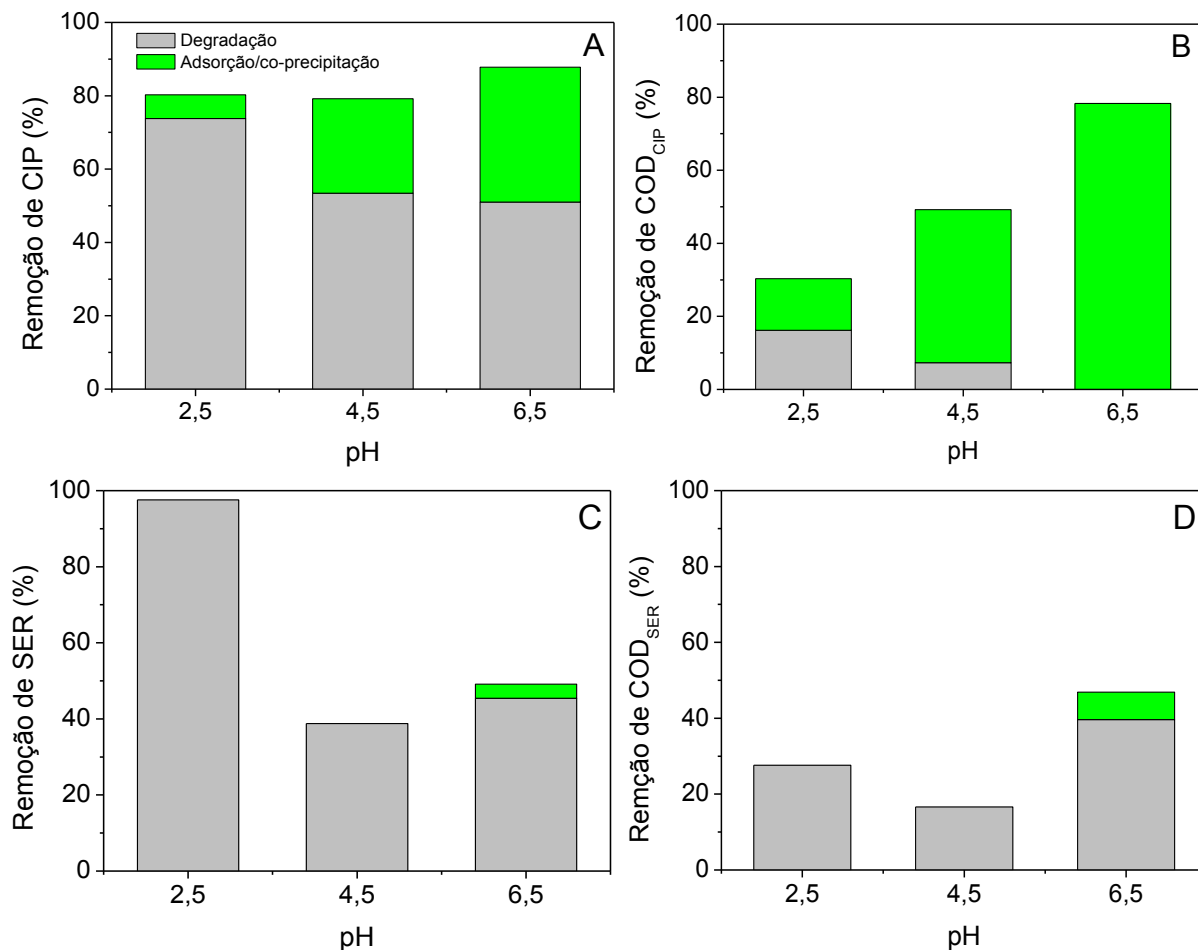
$$\% \text{ CIP}_{\text{ads}} = \frac{[\text{CIP}]_{\text{final2}} - [\text{CIP}]_{\text{final1}}}{[\text{CIP}]_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (33)$$

onde  $[\text{CIP}]_{\text{final1}}$  é a concentração de CIP no final do experimento,  $[\text{CIP}]_{\text{final2}}$  é a concentração de CIP no final do experimento após dessorção e  $[\text{CIP}]_{\text{inicial}}$  é a concentração inicial de CIP. Cálculo análogo foi feito para a SER e DOC.

Com o pH inicial 2,5 a remoção total de CIP em 120 min foi de 80%, enquanto que 6,5% pode ser atribuída à adsorção/co-precipitação (**Fig. 27A**). Quando os valores de pH inicial foram de 4,5 e 6,5, a remoção final de CIP foi semelhante ao pH 2,5, no entanto a adsorção/co-precipitação desempenhou um papel mais importante, atingindo 26 e 37%, respectivamente, o que pode ser atribuído aos produtos de corrosão do Fe<sup>0</sup> formados principalmente em valores de pH mais elevados, e poderiam estar adsorvendo o CIP.

A menor remoção de CIP em pH 2,5 por estes processos físicos em relação aos maiores valores de pH é devida ao lento aumento de pH durante a reação, alcançando um valor máximo em 60 minutos (pH = 5,5), enquanto que no caso do pH inicial 4,5 e 6,5 este valor máximo foi de 6,8 e 7,2, respectivamente, nos 15

primeiros minutos, mantendo-se constante em todos os casos até ao final do experimento (120 minutos) (dados não mostrados).



**Figura 27.** Contribuição de adsorção/co-precipitação na remoção de CIP (A) e SER (C) e remoção de COD<sub>CIP</sub> (B) e COD<sub>SER</sub> (D) em diferentes valores de pH inicial. Tempo de tratamento de 120 minutos para o CIP e 90 minutos para a SER. Condições experimentais:  $[CIP]_0 = [SER]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[Fe^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh).

Em relação ao COD, a remoção total aumentou com o aumento do pH inicial devido à contribuição dominante da adsorção/co-precipitação, que foi exclusiva em pH 6,5 e alcançou 78%, sem que houvesse mineralização (**Fig. 27B**). Em pH inicial 2,5 a remoção de COD total foi de apenas 30%, dos quais 14% podem ser atribuídos à adsorção/co-precipitação, enquanto 41% dos 48% foram removidos pelo mesmo processo em pH inicial 4,5. Estes resultados demonstram que este

mecanismo é o principal responsável pela remoção dos produtos de degradação de CIP em pH inicial 4,5 e 6,5.

A molécula de CIP interage fortemente com os óxidos de ferro formados durante o processo de degradação, principalmente em valores de pH próximos ao neutro, devido à sua forma zwitteriônica ser predominante neste pH, e esta espécie é a principal envolvida no mecanismo de sorção (GU; KARTHIKEYAN, 2005). A sorção ocorre devido à formação de um complexo bidentado entre o metal e a molécula de CIP por meio dos átomos de oxigênio dos grupamentos cetona e ácido carboxílico (NOWARA et al., 1997; GU; KARTHIKEYAN, 2005). Já o anel piperazina, que possui dois átomos de nitrogênio, tem um papel negligenciável na sorção de CIP (ZHANG; HUANG, 2007).

Rakshit et al. (2013) avaliaram a adsorção de CIP na superfície de magnetita nanométrica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e observaram um aumento da adsorção de CIP de 45 para 80% em valor de pH 3,44 e 5,97, respectivamente. Entretanto, com o aumento do pH para 8,39, houve um decréscimo de adsorção para 25%. Em meio ácido, CIP ( $\text{pK}_{a1} = 6,1$  e  $\text{pK}_{a2} = 8,7$ ) e a magnetita (PCZ (ponto de carga zero) = 6,5) estão com cargas positivas, o que limita a capacidade de CIP interagir com a superfície do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Com o aumento do pH entre 4 e 6 a proporção de CIP neutro e/ou zwitteriônico também aumenta, o que torna a interação entre suas moléculas com a superfície positiva da magnetita mais propícia. Já o aumento do pH acima de 7, resulta em cargas negativas tanto da magnetita quanto do CIP, ocasionando decréscimo da adsorção.

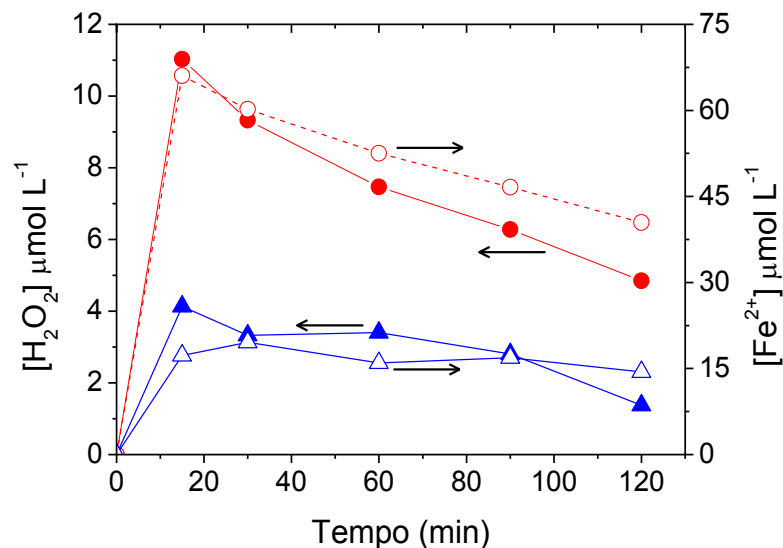
No que diz respeito à remoção de SER (**Fig. 27C**), o mecanismo de adsorção e/ou co-precipitação foi desprezível quando os experimentos foram feitos em pH

inicial 2,5 e 4,5 alcançando 98,5 e 38,77% de degradação, respectivamente, durante 90 minutos de tratamento. Em pH 6,5, houve 49,5% de remoção de SER, dos quais houve uma pequena contribuição de adsorção/co-precipitação (3,7%). A remoção de COD durante a degradação de SER foi maior em pH 6,5, alcançando 39,6%, cuja mineralização foi de 32,4%, o restante foi atribuído à adsorção/co-precipitação. Em pH 2,5 a remoção de COD foi de 27,6% e em pH 4,5, 16,6%, entretanto, sem adsorção/co-precipitação (**Fig. 27D**). No caso dos experimentos com a SER, o perfil do pH final alcançou os mesmos valores dos experimentos com o CIP. A remoção de SER por sorção e/ou precipitação tem um papel negligenciável, pois existe uma menor interação entre esta molécula e a superfície dos óxidos de ferro formados durante a corrosão do  $\text{Fe}^0$ , quando comparado à molécula de CIP.

As concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  gerados durante a degradação de CIP por  $\text{Fe}^0$  foram medidas nos diferentes valores de pH estudados (**Fig. 28**). O pH inicial afeta consideravelmente a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerado, e foi muito baixa em pH 4,5 ( $60 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e 6,5 ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), provavelmente devido à baixa dissolução de  $\text{Fe}^0$  e também devido à hidrólise e precipitação dos íons férricos gerados que é dominante em pH acima de 4, tal como relatado por Joo et al. (2005) e os resultados deste trabalho.

Em pH inicial 2,5, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  alcançou  $1,25 \text{ mmol L}^{-1}$  devido à dissolução em condições ácidas. O  $\text{Fe}^{2+}$  formado reage com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado *in situ* (**Eq. 5**) em uma reação tipo-Fenton dando origem ao  $\bullet\text{OH}$ , que ocorre em menor escala em pH acima de 4. Além disso, a deposição de hidróxidos de ferro e/ou óxidos sobre a superfície do  $\text{Fe}^0$  pode dificultar o processo de transferência de elétrons entre o  $\text{Fe}^0$  e oxigênio, reduzindo conseqüentemente, a geração de  $\bullet\text{OH}$  (SHIMIZU et al., 2011).

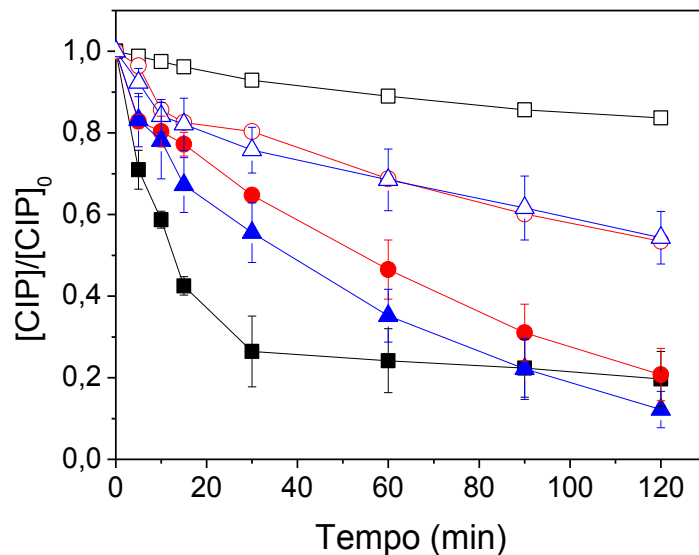
A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado em pH 4,5 e 6,5 durante a reação alcançou um máximo de 12,3 e 2,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, após 15 minutos de reação, decrescendo após este período (**Fig. 28**). A quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH 2,5 não foi possível devido ao seu consumo imediato na reação de Fenton devido à grande quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  presente na solução (0,75  $\text{mmol L}^{-1}$  após 15 min). Além disso, o  $\text{Fe}^{2+}$  quando presente em concentrações elevadas formou um complexo colorido com bipyridina, o que interferiu na detecção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Bokare e Choi (2009) mostraram que a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é também possível no sistema alumínio zero ( $\text{Al}^0$ ), levando à geração de  $\cdot\text{OH}$ . Os autores também relataram que a concentração de peróxido de hidrogênio no sistema  $\text{Al}^0/\text{O}_2$  é muito maior que no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  em pH inicial 2,5, alcançando concentração máxima de 200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  não ultrapassou 6  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , devido à reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Al}^{3+}$  ser muito mais lenta em relação à reação de Fenton.



**Figura 28.** Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (símbolos fechados) e  $\text{Fe}^{2+}$  (símbolos abertos) gerados durante a degradação de CIP por  $\text{Fe}^0$ . Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh). (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5.

É interessante notar que o perfil de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerados são muito semelhantes e atingem um valor máximo depois de 15 minutos e diminuem lentamente após este período para ambos os valores de pH 4,5 e 6,5. A diminuição da sua concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é provavelmente devido à precipitação de ferro, que impede a dissolução do  $\text{Fe}^0$  e, conseqüentemente, a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para investigar o papel do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e outras espécies oxidantes e avaliar a sua contribuição na degradação de CIP em cada valor de pH estudado, metanol ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foi adicionado no início da reação para eliminar o  $\cdot\text{OH}$  formado na solução. A degradação de CIP foi fortemente afetada na presença de metanol em pH 2,5, alcançando apenas 17% de degradação após 120 min, enquanto que 80% foram alcançados na ausência de metanol, ressaltando que o  $\cdot\text{OH}$  produzido por meio da reação de Fenton é o principal responsável pela degradação neste pH.



**Figura 29.** Remoção de CIP na ausência (símbolos fechados) e presença de metanol (símbolos abertos). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $[\text{Metanol}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ . (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5.

No entanto, em pH 4,5 e 6,5, menor inibição na degradação foi observada, atingindo cerca de 47% no final de 120 minutos em ambos os valores de pH (Fig.

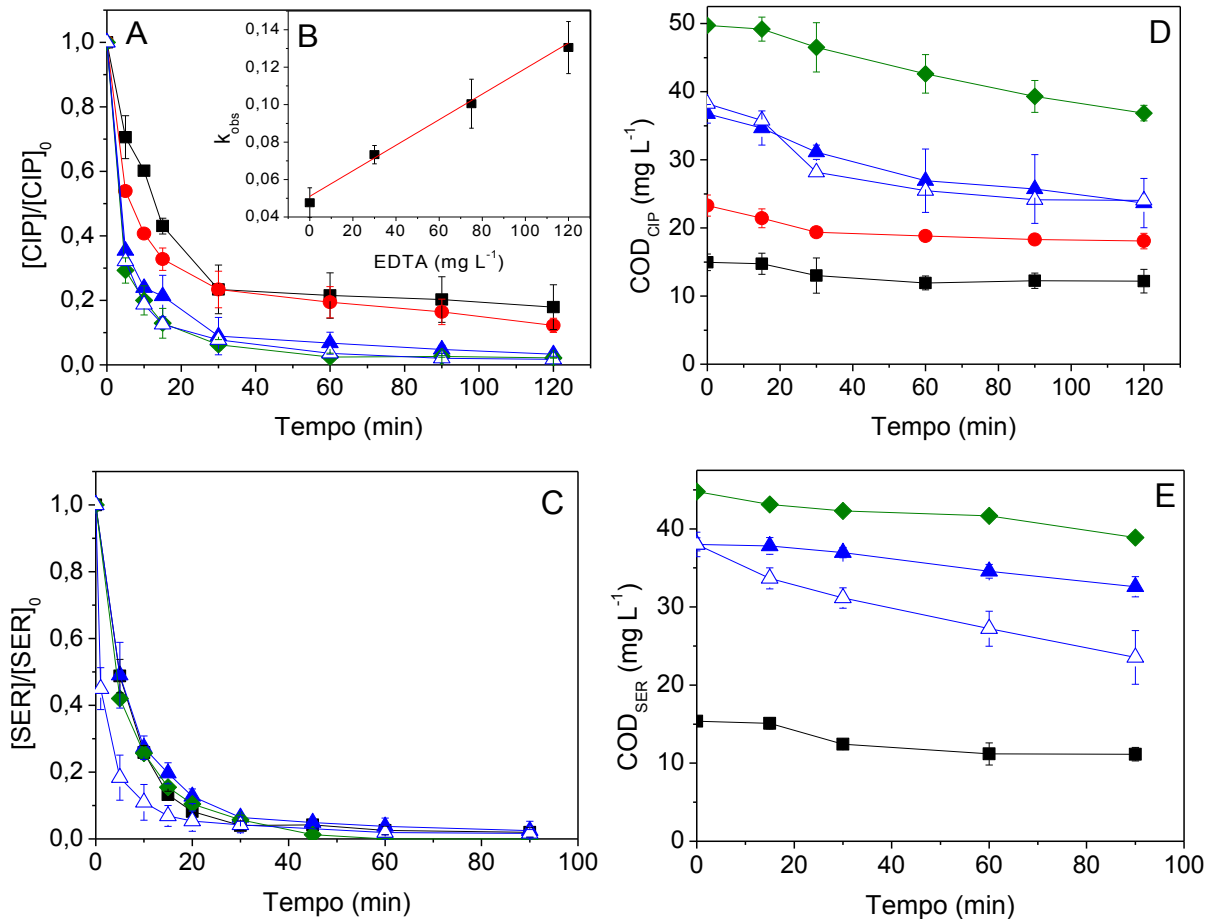
29), remoção um pouco maior do que a contribuição determinada de adsorção/co-precipitação (26 e 37%), e que pode estar relacionada com a presença de outros oxidantes gerados no sistema.

Alguns autores têm relatado que a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  na presença de  $\text{O}_2$  em valores de pH próximos ao neutro produz diferentes oxidantes, como por exemplo, o ferril ( $\text{Fe(IV)}$ ) (HUG; LEUPIN, 2003; KEENAN; SEDLAK, 2008b). O  $\text{Fe(IV)}$  é um oxidante mais fraco e seletivo do que o  $\cdot\text{OH}$  nas reações com compostos orgânicos, entretanto, tem um tempo de vida em solução maior que o radical hidroxila (BOSSMANN et al., 1998) e é capaz de oxidar metanol e etanol, mas é incapaz de oxidar compostos aromáticos.

#### 4.4.6 Efeito da concentração de EDTA e outros complexantes orgânicos

Nestes experimentos a concentração de  $\text{Fe}^0$  foi fixada em  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , enquanto que a concentração de EDTA foi variada entre 0 e  $120 \text{ mg L}^{-1}$ . As curvas apresentadas na **Figura 30A** mostram claramente que o acréscimo na concentração de EDTA levou ao aumento da velocidade inicial de degradação de CIP. A constante de velocidade inicial de degradação deste fármaco na ausência de EDTA foi de  $0,047 \text{ min}^{-1}$ , enquanto que na presença da concentração mais alta do ligante ( $120 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $k_{\text{obs}}$  foi de  $0,13 \text{ min}^{-1}$ , aproximadamente 3 vezes maior nos primeiros 30 minutos. Entretanto, no final do experimento, a remoção de CIP observada foi de 82 a 98%, para as concentrações de EDTA de 0,0 a  $120,0 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Assim, as duas maiores concentrações de EDTA estudadas ( $75,0$ , e  $120,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) não mostraram diferença significativa na degradação de CIP durante o tratamento, enquanto que a menor concentração de EDTA ( $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) não mostrou diferença

com o tratamento na ausência do ligante. As constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações de EDTA são mostradas na **Figura 30B**, em que se pode observar a existência de uma relação linear entre o aumento da concentração de EDTA e  $k_{obs}$  na degradação de CIP.



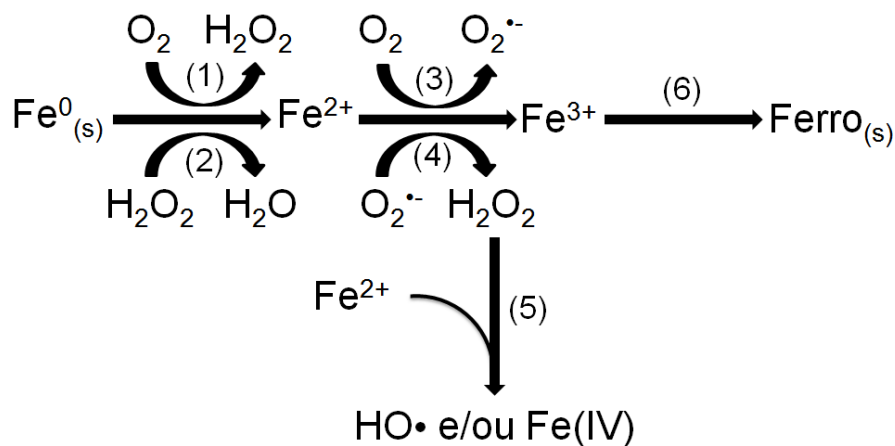
**Figura 30.** Efeito da concentração de EDTA na degradação de CIP (A) e SER (C), remoção de COD<sub>CIP</sub> (D) e COD<sub>SER</sub> (E) e constante de velocidade (1ª ordem) em função da concentração de EDTA na degradação de CIP (B). Condições experimentais:  $[CIP]_0 = [SER]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[Fe^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $pH_i = 2,5$ . (■) somente Fe<sup>0</sup>, (●) EDTA 30,0 mg L<sup>-1</sup>, (▲) EDTA 75,0 mg L<sup>-1</sup>, (◆) EDTA 120,0 mg L<sup>-1</sup> e (△) Fe<sup>0</sup> (200 mesh) EDTA 75,0 mg L<sup>-1</sup>.

A remoção de COD foi maior para as maiores concentrações de EDTA utilizadas (**Fig. 30D**), apesar das concentrações crescentes de carbono adicionado ao sistema. Utilizando-se 120 e 75 mg L<sup>-1</sup> de EDTA, foi obtido remoção de COD de aproximadamente 13 mg L<sup>-1</sup> no final do experimento, enquanto que na menor



concentração ( $30 \text{ mg L}^{-1}$  de EDTA), a remoção foi de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  e, na ausência deste ligante, a remoção de COD foi de apenas  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

O EDTA tem um papel importante no sistema de degradação baseado em  $\text{Fe}^0$ , sendo que a sua presença aumenta a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e conseqüentemente  $\cdot\text{OH}$  por reações tipo-Fenton. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser gerado por dois mecanismos diferentes no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$ , o primeiro é a transferência eletrônica entre o  $\text{Fe}^0$  e o oxigênio adsorvido em sua superfície (**Rotas 1 – Esquema 2**), esta reação é favorecida pela superfície despassivada do metal (SEIBIG; van ELDIK, 1997; NORADOUN et al., 2003; LAINE; BLUMENFELD; CHENG, 2008; KEENAN; SEDLAK, 2008b). Já no segundo mecanismo, o oxigênio dissolvido é levado ao ânion radical superóxido pela transferência de um elétron do  $\text{Fe}^{2+}$  e, por conseguinte, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é formado pela transferência de mais um elétron de outro íon ferroso (**Rotas 3 e 4 – Esquema 2**) (KEENAN; SEDLAK, 2008b). Na ausência de ligantes a **Rota 1** é a principal via de produção de peróxido de hidrogênio em pH 3, enquanto que as **Rotas 3 e 4** são as responsáveis pela produção deste oxidante em pH acima de 5.



**Esquema 2.** Produção de oxidantes no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$ . KEENAN; SEDLAK, 2008a. Adaptado pelo autor.

Outro fator é que a formação de complexos de Fe(III)-EDTA aumentam a solubilidade do Fe(III), prevenindo sua precipitação e, conseqüentemente, a co-precipitação de Fe(II), além de evitar a passivação da superfície do Fe<sup>0</sup>, aumentando a corrosão e dissolução do metal (**Rota 6 – Esquema 2**) (JOHNSON et al., 1998; NORADOUN; CHENG, 2005).

Por outro lado, Noradoun e Cheng, (2005) mostraram que a presença de EDTA em excesso, ou seja, razões molares maiores que 1:1 [EDTA]:[Fe<sup>II/III</sup>] podem prejudicar a formação do complexo [Fe<sup>II</sup>(EDTA)(O<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> o qual é importante para a produção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Altas concentrações de EDTA podem dificultar a dissolução de Fe<sup>0</sup> e a redução de Fe<sup>III</sup>-EDTA na superfície do metal pela formação de uma camada passivadora de óxido de ferro e EDTA.

Assim, um experimento foi realizado utilizando-se 2,5 g L<sup>-1</sup> de Fe<sup>0</sup> (200 mesh), na presença de 75,0 mg L<sup>-1</sup> de EDTA ([EDTA]:[Fe<sup>II/III</sup>] = 0,0045), para avaliar se o ligante aumentaria a degradação de CIP, uma vez que na ausência do ligante, a remoção de CIP empregando-se a partícula de 200 mesh foi menor quando comparada à partícula de 20 mesh (**Fig. 24A**). Nestas condições, houve um pequeno aumento na remoção do antibiótico, como pode ser observado por meio da **Figura 30A** (símbolo aberto). As constantes de velocidade de primeira ordem da degradação de CIP foram de 0,10 e 0,14 min<sup>-1</sup> para as partículas de 20 e 200 mesh, respectivamente, na presença de 75 mg L<sup>-1</sup> de EDTA. Neste caso, com a partícula de 200 mesh a velocidade de remoção de CIP foi um pouco maior. Entretanto, não houve diferença tanto na porcentagem de remoção do fármaco bem como na remoção de COD no final do experimento (**Fig. 30A e 30D** - símbolo aberto e fechado em azul). Deste modo, o EDTA influenciou a degradação de CIP utilizando-se a partícula de 200 mesh, possivelmente prevenindo a precipitação dos

óxidos/hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do  $\text{Fe}^0$ , e também pela formação de complexos com o  $\text{Fe}^{2+}$ , uma vez que a geração desse cátion no sistema é bastante alta (**Fig. 25B**).

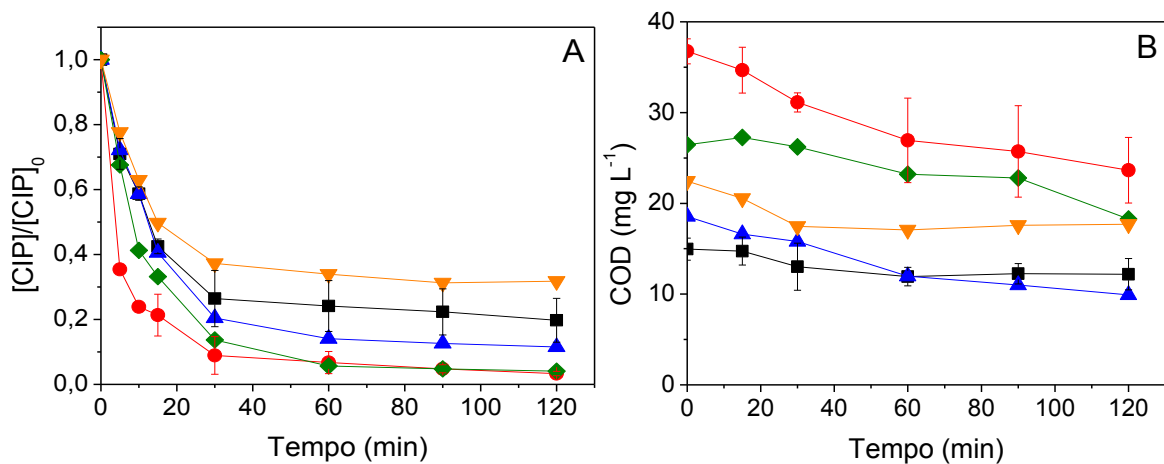
No que diz respeito à SER, a presença de EDTA não influenciou a sua degradação mesmo na utilização das maiores concentrações estudadas (75 e 120  $\text{mg L}^{-1}$ ) (**Fig. 30C**), e com pequena remoção de COD (**Fig. 30E**), deste modo não foi realizado experimentos com 30  $\text{mg L}^{-1}$  de EDTA. Entretanto, o uso deste complexante (75  $\text{mg L}^{-1}$ ) em um experimento realizado com  $\text{Fe}^0$  200 mesh (2,5  $\text{g L}^{-1}$ ), apresentou um efeito positivo na velocidade inicial de degradação de SER com uma constante de velocidade de 0,16  $\text{min}^{-1}$  (**Fig. 30C** – símbolo aberto), ou seja, pequena melhora em relação ao tratamento empregando-se a partícula de 20 mesh e com mesma concentração de EDTA.

A adição de ligantes orgânicos tem-se mostrado imprescindível na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes (KEENAN; SEDLAK, 2008a; LEE; KEENAN; SEDLAK, 2008; CAO et al., 2013; VELOSA; NOGUEIRA, 2013). Entretanto a adição destes, como por exemplo EDTA, no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  pode acarretar aumento da carga orgânica e toxicidade do efluente devido à própria toxicidade do EDTA e também à mobilização de metais tóxicos que podem alcançar águas subterrâneas e água potável.

Portanto, também foi avaliado o efeito de diferentes ligantes (200  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) na degradação de CIP em pH inicial 2,5 e concentração de  $\text{Fe}^0$  de 2,5  $\text{g L}^{-1}$ , tendo em vista que este fármaco foi o que apresentou degradação mais influenciada pela presença de EDTA. Os outros ligantes foram: citrato, oxalato e succinato. Como pode ser observado por meio da **Figura 31A**, todos os ligantes aumentaram a

remoção de CIP, com a exceção do succinato, a adição deste ligante atuou de forma prejudicial à degradação do fármaco. As constantes de velocidade de primeira ordem podem ser dispostas, em ordem crescente, como: 0,032, 0,047, 0,053, 0,065 e  $0,10 \text{ min}^{-1}$  para os sistemas com succinato, ausência de ligante, oxalato, citrato e EDTA, respectivamente. É interessante ressaltar que a degradação empregando-se os ligantes citrato e EDTA foi similar, alcançando 95% no final de 120 minutos de tratamento, apesar da maior velocidade inicial de remoção quando aplicado EDTA.

A maior remoção de COD foi alcançada com o EDTA,  $13 \text{ mg L}^{-1}$ . Em contrapartida, a contribuição de carbono deste ligante foi de  $24 \text{ mg L}^{-1}$ . Já a remoção de COD fazendo-se uso dos complexantes oxalato, citrato e succinato foi de 8,65, 8,15 e  $4,76 \text{ mg L}^{-1}$ , com a contribuição individual de carbono de 14,4, 9,6 e  $4,8 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente (**Fig. 31B**). Entretanto, a concentração dos ligantes não foi determinada e portanto não foi possível distinguir a mineralização de CIP e dos ligantes adicionados ao sistema.



**Figura 31.** Efeito da adição de  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  de diferentes ligantes na remoção de CIP (A) e remoção de COD (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) somente  $\text{Fe}^0$ , (●) EDTA, (▲) oxalato, (◆) citrato e (▼) succinato.

Os ligantes orgânicos podem formar complexos com o Fe(III), diminuindo assim a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro na superfície de  $\text{Fe}^0$ . Como relatado por Su e Puls (2004), a utilização de formiato, oxalato e citrato aumentou a redução de  $\text{NO}_3^-$ . Zhang et al. (2011) estudaram a redução de tetracloreto de carbono por  $\text{Fe}^0$  microparticulado na presença dos ligantes EDTA, ácido cítrico, málico, tartárico e oxálico, e observaram menor porcentagem de descloração ao utilizar este último, pois o ácido oxálico não estava em excesso em relação ao  $\text{Fe}^{3+}$ .

Já em outro trabalho, Xue et al. (2009) observaram aumento na oxidação de pentaclorofenol utilizando magnetita/ $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença dos ligantes orgânicos oxalato, EDTA, citrato e succinato, em que as constantes de velocidade encontradas foram 0,23, 0,16, 0,13 e 0,07  $\text{h}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que na ausência de ligante a constante de velocidade foi 0,04  $\text{h}^{-1}$ .

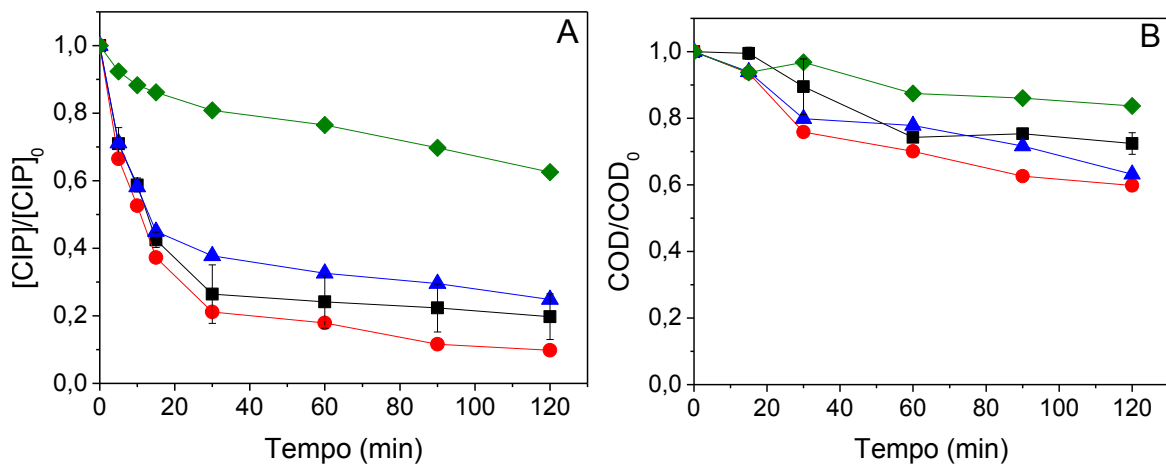
#### 4.4.7 Efeito da adição de ânions

Tendo em vista que o principal mecanismo de degradação envolvendo  $\text{Fe}^0$  é o processo Fenton, é de interesse investigar a influência da presença de determinados ânions nesse processo durante a remoção de CIP, uma vez que alguns ânions podem diminuir a eficiência do processo Fenton pelo sequestro do  $\cdot\text{OH}$  (DENG; ROSARIO-MUNIZ; MA, 2010).

Foram realizados experimentos para avaliar a remoção de CIP por  $\text{Fe}^0$  (20 mesh, 2,5 g  $\text{L}^{-1}$ ) na presença de 10 mmol  $\text{L}^{-1}$  dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , os resultados são mostrados na **Figura 32A**. A presença de  $\text{Cl}^-$  exibiu um pequeno efeito positivo na degradação de CIP. Embora em 30 minutos de experimento a remoção do fármaco tenha sido semelhante na presença e na ausência deste ânion,

em 120 minutos de reação, a concentração de CIP removida foi de aproximadamente 90% na presença de cloreto, ou seja, um aumento de 10% em relação à ausência deste ânion. Entretanto, a presença deste íon não apresentou efeito na degradação de SER (dados não mostrados).

Kim et al. (2007) observaram aumento na remoção dos explosivos TNT, RDX e HMX utilizando o processo  $\text{Fe}^0$  na presença de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ . Os autores relataram que cloreto e brometo penetram nos poros ou defeitos das camadas de óxidos da superfície do  $\text{Fe}^0$ , causando a dispersão destes e expondo a superfície reativa do  $\text{Fe}^0$ . Em outro trabalho realizado por Ghauch, Tuqan e Assi, (1999) houve maior eficiência na remoção dos antibióticos amoxicilina e ampicilina na presença de cloreto em meio aeróbio e anaeróbio.



**Figura 32.** Efeito da presença de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de ânions na degradação de CIP (A) e remoção de COD (B). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) somente  $\text{Fe}^0$ , (●)  $\text{Cl}^-$ , (▲)  $\text{SO}_4^{2-}$  e (◆)  $\text{NO}_3^-$ .

A presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  não resultou em diferença significativa na remoção de CIP, no entanto, a presença de  $\text{NO}_3^-$  proporcionou um decréscimo na degradação do fármaco (Fig. 32A). As constantes de velocidade foram de  $0,031$  e  $0,0035 \text{ min}^{-1}$  para os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$ , respectivamente, enquanto que na ausência destes ânions,

a constante de velocidade foi de  $0,047 \text{ min}^{-1}$ . Ao final do experimento, a concentração de CIP removida na presença de  $\text{NO}_3^-$  foi de 37%, uma diminuição de 45% na degradação do fármaco, quando utilizado apenas  $\text{Fe}^0$ .

Este decréscimo na remoção de CIP pode ser explicado devido à redução de nitrato até compostos com estados de oxidação mais baixos, como por exemplo, nitrito e amônia pelo  $\text{Fe}^0$  (TYROVOLA et al., 2006). No caso do  $\text{SO}_4^{2-}$ , Kanel et al. (2005) observaram uma sensível diminuição na remoção As(III) quando utilizadas altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Em outro trabalho Yin et al. (2012) relataram uma maior redução de nitrobenzeno (NB) na presença de concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  na ordem de  $10\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$ , já em concentrações maiores houve inibição da redução de NB.

No que diz respeito à remoção de COD, houve maior remoção na presença dos ânions  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (**Fig. 32B**), com aproximadamente 40% de mineralização ao final de 120 minutos de tratamento. Já o ânion  $\text{NO}_3^-$  mostrou um efeito inibidor, com 16% de remoção de COD.

#### 4.4.8 Degradação de CIP e SER em amostras de ETE por $\text{Fe}^0$

Com o intuito de avaliar uma possível aplicação do processo  $\text{Fe}^0$  na degradação de fármacos presentes em efluentes de ETE, a degradação de CIP e SER foi avaliada em duas amostras de efluentes de ETE. Estas amostras diferem consideravelmente em relação aos principais parâmetros como: Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Carbono Inorgânico (CI), Demanda Bioquímica e Química de Oxigênio e Turbidez (**Anexo A**). A degradação dos fármacos quando presentes nestas amostras foi comparada com os resultados de degradação obtidos em água

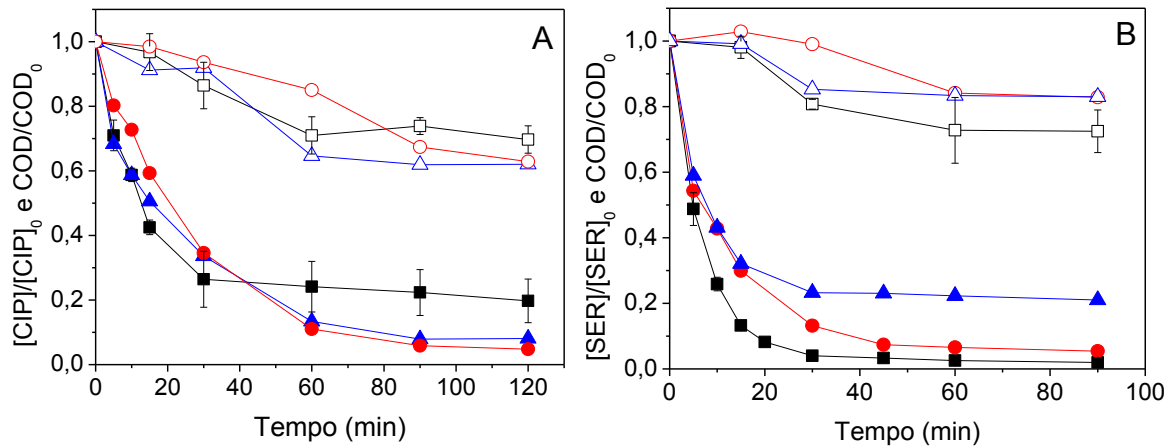
destilada (AD) (**Fig. 33**). A massa de 10 mg de CIP ou de SER foi dissolvida nas amostras de efluente de ETE (400 mL) seguido pelo ajuste do pH para 2,5 e agitação mecânica, durante 15 minutos, até o início do experimento. Os experimentos foram também realizados em pH natural dos efluente (6,8 e 7,2), após o mesmo procedimento descrito acima e sem o ajuste de pH apenas para o fármaco ciprofloxacino.

Foi observada degradação semelhante de CIP em pH 2,5 em ambos os efluentes de ETE, e quando comparado com os resultados em AD, uma degradação um pouco maior de CIP foi alcançada (92%) após 120 minutos, ao passo que 80% foi obtido em AD (**Fig. 33A**). A matéria orgânica e alguns íons inorgânicos como o cloreto podem influenciar a degradação do composto alvo (DOLL; FRIMMEL, 2005; GHAUCH; TUQAN; ASSI, 2009). Os íons cloreto promovem a corrosão da superfície metálica, criando novos locais reativos, os quais podem melhorar a eficiência da degradação significativamente (SU et al., 2012), enquanto que a matéria orgânica pode aumentar a transferência de elétrons da superfície do  $\text{Fe}^0$  para o  $\text{O}_2$ , aumentando a produção de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e conseqüentemente  $\cdot\text{OH}$  por reação de Fenton (KANG; CHOI, 2009).

Devido à baixa concentração de cloreto de ambas as amostras ( $\sim 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), é improvável que o  $\text{Cl}^-$  tenha influenciado a degradação do antibiótico, contudo a matéria orgânica pode ter favorecido o processo de transferência de elétrons e, conseqüentemente, a degradação de CIP. No entanto, o efluente com maior teor de carbono total e inorgânico (ETE1) mostrou degradação semelhante àquela com menor teor de carbono (ETE2), indicando que este tipo de matriz não prejudica a eficiência do processo  $\text{Fe}^0$ . O ajuste de pH para 2,5, resultou na eliminação de carbonato e bicarbonato, reduzindo o teor de carbono inorgânico para cerca de 4-7



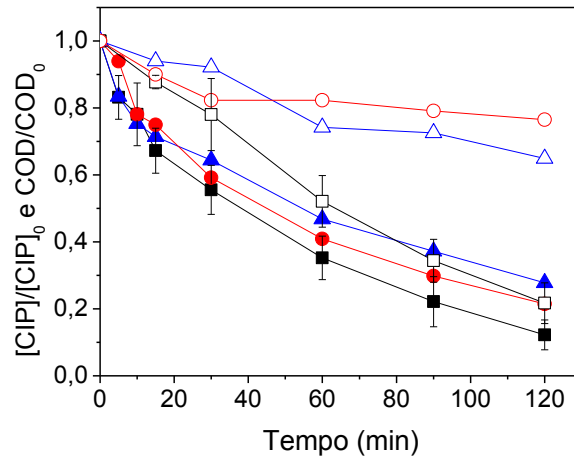
mg L<sup>-1</sup>. Em relação à remoção de COD (**Fig. 33**), também não foi observada diferença significativa nos efluentes de ETE quando comparado com AD (entre 30 e 40%), contudo, no caso de amostras de ETE, ocorre a remoção simultânea de matéria orgânica a partir dos efluentes e também de CIP.



**Figura 33.** Efeito da matriz na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP (A) e SER (B). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> = 25 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>0</sup>] = 2,5 g L<sup>-1</sup> (20 mesh); pH<sub>i</sub> = 2,5. (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2.

No que diz respeito à degradação de SER e remoção de COD em amostras de ETE, houve uma decréscimo da eficiência em relação à AD (**Fig. 33B**). A matéria orgânica pode ter um efeito negativo na remoção de poluentes em água, pela competição com o composto alvo pelos •OH formados durante a reação.

Na degradação de CIP em pH natural, foi observada uma ligeira diminuição na eficiência de sua degradação em efluentes de ETE quando comparado com AD (**Fig. 34**). Estas amostras apresentaram um teor de carbono inorgânico de aproximadamente 12 mg L<sup>-1</sup> (ETE1) e 56 mg L<sup>-1</sup> (ETE2) durante todo o experimento. Este teor de carbonato e bicarbonato pode ter prejudicado a remoção de CIP e DOC devido ao sequestro do •OH e a geração de radicais menos oxidantes (**Eq. 34 e 35**) (LEGRINI et al., 1993), o que não ocorreu em pH 2,5.



**Figura 34.** Efeito da matriz na degradação (símbolos fechados) e remoção de COD (símbolos abertos) de CIP. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh); pH natural. (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2.

#### 4.5 Degradação de CIP em baixas concentrações mediada por $\text{Fe}^0$

Considerando que resíduos de fármacos são encontrados em baixas concentrações em efluentes de estação de tratamento de esgotos, bem como no ambiente (CAMACHO MUÑOZ et al., 2010; PAL et al., 2010; ALEKSANDRA et al., 2011; LAPWORTH et al., 2012), a degradação de CIP foi também estudada em concentrações mais baixas ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Desta maneira também foi reduzida a concentração de  $\text{Fe}^0$  para  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , concentração esta bem inferior quando comparada a outros trabalhos (SANCHEZ et al., 2007; ZHOU et al., 2009; WANG et al., 2010; BAUTITZ et al., 2012).

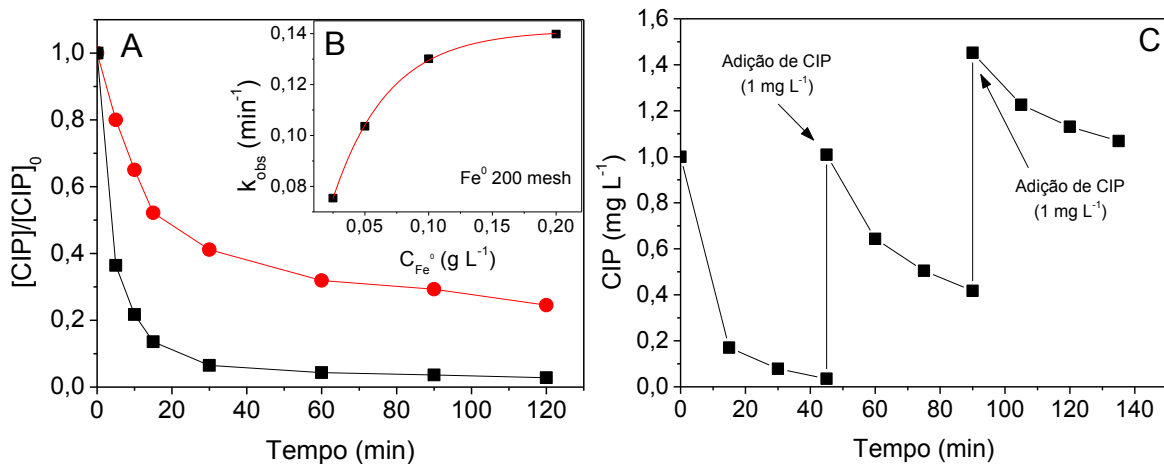
Para a quantificação de CIP foi utilizado o detector de fluorescência com comprimento de onda de excitação e emissão de 278 e 445 nm, respectivamente (MARTINS et al., 2008). O limite de detecção foi de  $4,54 \mu\text{g L}^{-1}$ , e o limite de

quantificação foi de  $13,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . A degradação de SER em baixas concentrações não foi estudada, haja visto que este fármaco não fluoresce, sendo necessária uma etapa laboriosa para a derivatização de SER utilizando-se o reagente cloreto de dansila (BOSCH et al., 2008).

A degradação de CIP em baixa concentração foi favorecida quando utilizada a micropartícula de  $\text{Fe}^0$  de 200 mesh, alcançando 93,7% de remoção em 30 minutos, ao passo que na utilização de  $\text{Fe}^0$  20 mesh no mesmo intervalo de tempo, a remoção foi de apenas 59,3% (**Fig. 35A**). Comportamento inverso foi observado utilizando-se as maiores concentrações de  $\text{Fe}^0$ , como relatado no item 4.4.3 (**Fig. 24A**), quando a partícula de maior área superficial (200 mesh) foi responsável pela menor oxidação de CIP.

Neste caso (**Fig. 35A**) a maior velocidade inicial de remoção de CIP foi alcançada com a partícula de 200 mesh e foi cerca de 3 vezes maior em comparação a partícula de 20 mesh. Isto pode ter acontecido devido à baixa concentração de  $\text{Fe}^0$  utilizada, que proporcionou um aumento lento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerado, alcançando um valor máximo de  $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$  no final do tratamento ( $\text{Fe}^0$  200 mesh) (dados não mostrados), menor que aquelas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  mencionadas no item 4.4.3 (**Fig. 25B**). Entretanto, proporcionalmente, houve geração muito maior de  $\text{Fe}^{2+}$  empregando-se as menores concentrações de  $\text{Fe}^0$  ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ), alcançando 65% de geração de  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto que no uso de  $2,5 \text{ g L}^{-1}$ , ocorreu apenas 6,7% de geração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Além disso, houve aumento de pH mais lento durante os 120 minutos de tratamento, atingindo no final pH 5,0. Já com a partícula de 20 mesh praticamente não houve mudança do pH (dados não mostrados).

Como pode ser observado por meio da **Figura 35B**, existe um aumento não linear da taxa de degradação de CIP em função da concentração inicial de  $\text{Fe}^0$ , tendendo a um patamar em  $0,20 \text{ g L}^{-1}$ . Quando a concentração de  $\text{Fe}^0$  utilizado foi  $0,025 \text{ g L}^{-1}$ , a constante de velocidade foi  $0,075 \text{ min}^{-1}$ . Por outro lado, aumentando-se essa concentração em 4 vezes, houve um acréscimo de apenas 2 vezes na constante de velocidade ( $0,14 \text{ min}^{-1}$ ). Este perfil da curva da **Figura 35B** é semelhante quando aplicadas altas concentrações de  $\text{Fe}^0$  (**Fig. 23A e 23B**), e em ambos os casos podem ser explicados pela grande produção de  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema que atua como sequestrante do  $\bullet\text{OH}$ .



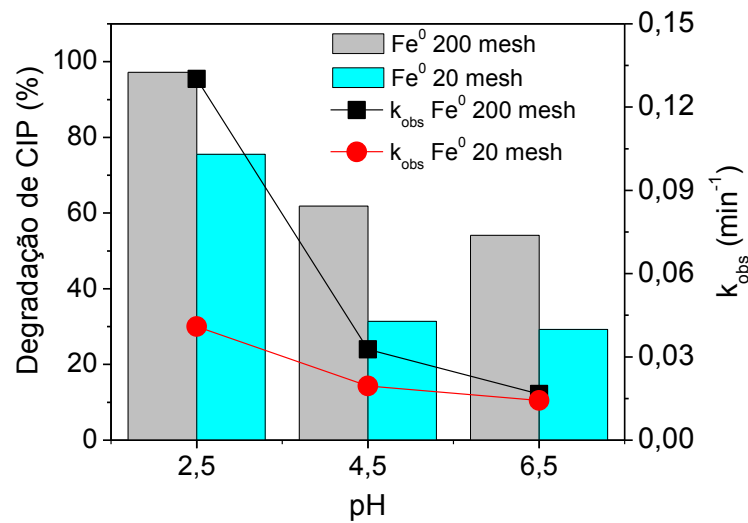
**Figura 35.** Efeito da granulometria de  $\text{Fe}^0$  ( $0,1 \text{ g L}^{-1}$ ) na oxidação de CIP (A), constante de velocidade ( $1^{\text{a}}$  ordem) em função da concentração de  $\text{Fe}^0$  (200 mesh) (B) e capacidade do  $\text{Fe}^0$  (200 mesh;  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ) em manter a degradação de CIP ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) em adições contínuas (C). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pHi} = 2,5$ . (●) 20 e (■) 200 mesh.

A capacidade de oxidação do  $\text{Fe}^0$  é gradualmente reduzida à medida que o CIP é adicionado em cada ciclo (**Fig. 35C**). A primeira adição de CIP leva a praticamente total oxidação do fármaco em apenas 45 minutos, com a segunda adição houve degradação de  $0,59 \text{ mg L}^{-1}$  e um acúmulo de  $0,41 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP no sistema. Já no terceiro ciclo houve um decréscimo significativo de degradação de CIP ( $0,38 \text{ mg L}^{-1}$ ) e um acúmulo de  $1,06 \text{ mg L}^{-1}$ . Este comportamento pode ser

explicado pela total dissolução do  $\text{Fe}^0$  adicionado inicialmente ( $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ) que foi oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$  e atingiu concentração máxima de  $3,44 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $0,192 \text{ g L}^{-1}$ ) em 140 minutos de reação (dado não exibido).

O pH inicial tem um papel importante na remoção de CIP, haja visto que utilizando-se de altas concentrações de  $\text{Fe}^0$  em baixos valores de pH, ocorria preferencialmente a oxidação do fármaco, enquanto que em valores de pH mais altos o principal mecanismo de remoção era a adsorção/co-precipitação de CIP na superfície dos óxidos de ferro formados durante a reação. No final do experimento, naquele caso (item 4.4.4), a remoção de CIP foi semelhante nos três valores de pH estudados.

Entretanto, fazendo-se uso de baixas concentrações de  $\text{Fe}^0$ , maior porcentagem de degradação final de CIP foi alcançada com o menor valor de pH (pH = 2,5), utilizando-se tanto das partículas de 200 quanto de 20 mesh (**Fig. 36**). Neste caso, não houve adsorção e/ou co-precipitação de CIP na superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro formados no decorrer dos 120 minutos de tratamento, o que pode ser explicado pelo baixo teor de  $\text{Fe}^0$  adicionado que acarretou menor produção das espécies que atuam como adsorventes (óxidos e hidróxidos de ferro). A diferença entre os sistemas em que foi utilizada alta e baixa concentração de  $\text{Fe}^0$  foi nítida visualmente, pois enquanto que em alta concentração de ferro o sistema estava completamente turvo devido à formação de hidróxidos, em baixa concentração o sistema manteve-se transparente durante todo o experimento (**Anexo B**).



**Figura 36.** Efeito do pH inicial na remoção de CIP por Fe<sup>0</sup> 200 mesh e 20 mesh em 120 minutos de tratamento e constante de velocidade (1<sup>a</sup> ordem) em função do pH na degradação de CIP. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ .

A degradação de CIP empregando-se a partícula de 200 mesh acarretou em velocidade inicial de degradação da ordem de 0,13, 0,032 e 0,017  $\text{min}^{-1}$  para os valores de pH 2,5, 4,5 e 6,5, respectivamente, já com o uso da partícula de 20 mesh, a velocidade de degradação foi de 0,041, 0,020 e 0,014  $\text{min}^{-1}$ , na mesma ordem (Fig. 36). Os experimentos realizados em pH 4,5 e 6,5 resultaram em aproximadamente 60% de oxidação de CIP, entretanto utilizando a partícula de 20 mesh a oxidação final foi de 30% para os mesmos valores de pH.

Joo et al. (2005) estudaram o efeito do pH na transformação do ácido benzóico em ácido p-hidroxibenzóico e observaram que a rápida geração de oxidantes (no início da reação) decresce consideravelmente com o aumento do pH. Este fenômeno pode estar relacionado com a grande afinidade da superfície do Fe<sup>0</sup> por Fe<sup>2+</sup> e também a capacidade do O<sub>2</sub> em competir com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado pelos íons ferrosos em valores de pH maiores, resultando na geração de uma camada passivadora na superfície do Fe<sup>0</sup> pelos óxidos Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o que leva à redução da reatividade do Fe<sup>0</sup> e conseqüentemente à diminuição na taxa de geração de

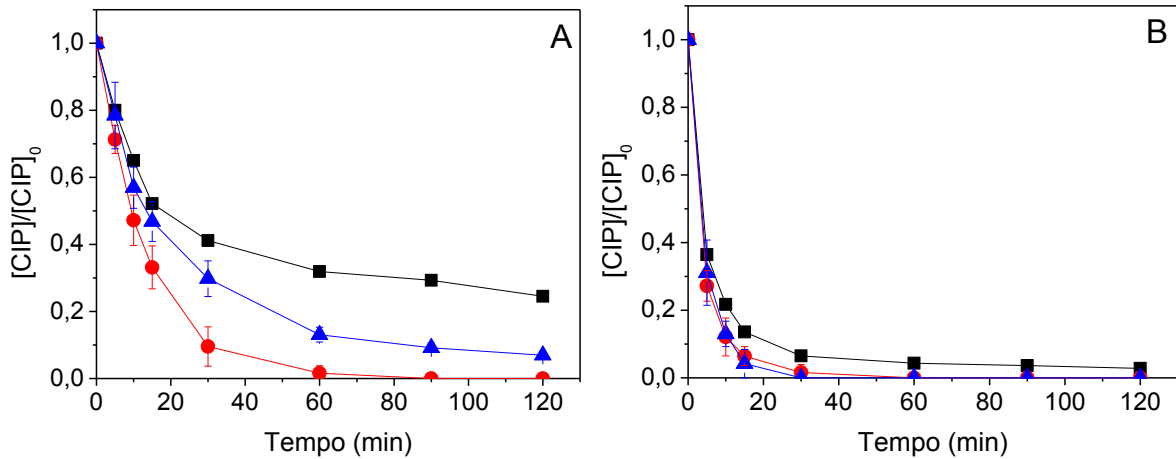
radicais oxidantes. A oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{O}_2$  é a principal fonte de geração de oxidantes no sistema  $\text{Fe}^0/\text{O}_2$  em valores de pH próximos ao neutro (KEENAN; SEDLAK, 2008a). Entretanto, o íon ferroso na presença de  $\text{O}_2$  em altos valores de pH não é estável (LEE; SEDLAK, 2008).

Lee e Sedlak (2008) observaram que em pH 7 a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  aumentava inicialmente pela oxidação do  $\text{Fe}^0$ , mas decrescia à medida que o  $\text{Fe}^{2+}$  era oxidado pelo  $\text{O}_2$ , novamente devido à precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro e também à co-precipitação de  $\text{Fe(II)}$  e  $\text{Fe(III)}$  na superfície do metal que limita a capacidade do  $\text{Fe}^{2+}$  em gerar espécies oxidantes. No presente trabalho, a geração de  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema aqui estudado foi muito pequena tanto em valores de pH 6,5 quanto em 4,5, alcançando máximas concentrações de 18 e 32  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente, o que pode ter ocasionado a menor degradação de CIP nestes valores de pH.

A adição de EDTA mostrou efeito positivo e pode ser mais facilmente visualizado quando utilizada a partícula de 20 mesh, onde a oxidação de CIP na ausência de EDTA foi de 75% no final do experimento, enquanto que em sua presença a oxidação foi de 95% (**Fig. 37A**). A adição de EDTA no sistema em que foi empregado  $\text{Fe}^0$  200 mesh levou à total oxidação de CIP em apenas 30 minutos de experimento, enquanto que sem o ligante, a oxidação foi rápida durante os 30 minutos iniciais, sendo que um patamar foi atingido após esse período e sem degradação total do fármaco (**Fig. 37B**).

Velosa e Nogueira (2013) avaliaram a degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) na presença de  $\text{Fe}^0$  e concluíram que o fator mais importante não é a formação do  $\bullet\text{OH}$  pela reação de Fenton entre  $\text{Fe(II)}$ -ligante e

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sim a formação de peróxido de hidrogênio por meio da redução de oxigênio dissolvido catalisada pelo complexo Fe(II)-EDTA, o que está de acordo com o trabalho de Keenan e Sedlak (2008a).



**Figura 37.** Efeito da adição de cloreto e EDTA na remoção de CIP por Fe<sup>0</sup> 20 mesh (A) e 200 mesh (B). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>0</sup>] = 0,1 g L<sup>-1</sup>; [Cl<sup>-</sup>] = 10 mmol L<sup>-1</sup>; [EDTA] = 1,2 mg L<sup>-1</sup>; pH<sub>i</sub> = 2,5. (■) somente Fe<sup>0</sup>, (●) Fe<sup>0</sup> + Cl<sup>-</sup> e (▲) Fe<sup>0</sup> + EDTA.

No presente trabalho o uso de ligantes orgânicos não mostrou ser fundamental para a degradação de CIP por se tratar de uma molécula pouco refratária e ser eficientemente degradada apenas pelo sistema Fe<sup>0</sup>/O<sub>2</sub> 200 mesh.

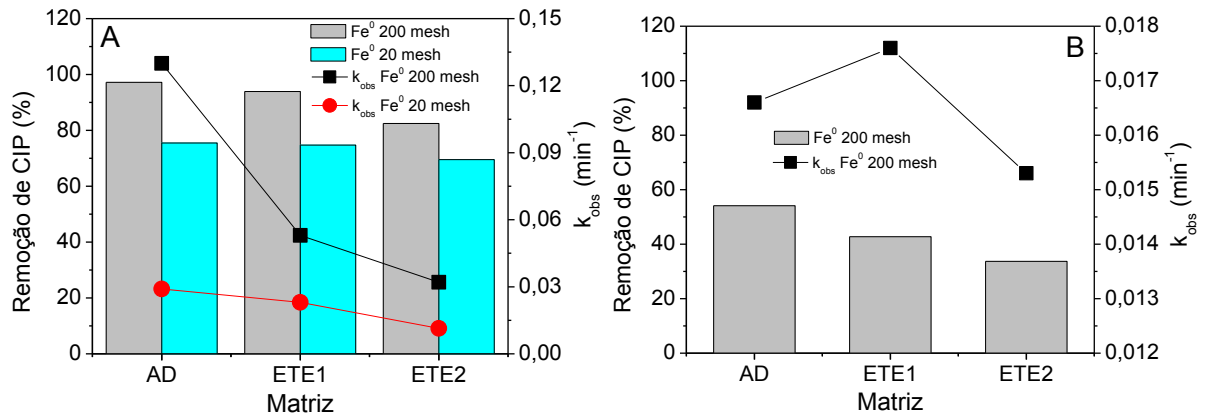
A adição de cloreto ao sistema Fe<sup>0</sup>/O<sub>2</sub> mostrou ter influência positiva na degradação de CIP em altas concentrações, portanto, a presença deste ânion (10 mmol L<sup>-1</sup>) também foi avaliada em baixas concentrações de Fe<sup>0</sup>. Como pode ser observada por meio da **Figura 37**, a adição de Cl<sup>-</sup> causou um forte aumento na degradação de CIP, principalmente quando utilizada a micropartícula de 20 mesh, com total degradação em 60 minutos (**Fig. 37A**), tendo em vista que sem a adição deste ânion houve apenas 75% de oxidação de CIP em 120 minutos de experimento. Já com a partícula de 200 mesh, total degradação de CIP ocorreu em apenas 30 minutos de experimento (**Fig. 37B**).



O efeito da adição de cloreto pode ser melhor visualizado quando a partícula de 20 mesh foi empregada, em que a constante de velocidade inicial foi muito maior ( $k_{\text{obs}} = 0,079 \text{ min}^{-1}$ ), um aumento de mais de 2,5 vezes na velocidade de degradação inicial na ausência de  $\text{Cl}^-$  ( $k_{\text{obs}} = 0,029 \text{ min}^{-1}$ ). Como mencionado anteriormente, o cloreto induz a dissolução da camada passivada da superfície do  $\text{Fe}^0$ , expondo assim uma superfície “limpa” e conseqüentemente gerando mais oxidantes (CHOE; LILJESTRAND; KHIM, 2004).

O efeito da matriz também foi estudado em experimentos com baixas concentrações de CIP e  $\text{Fe}^0$  em pH 2,5 (**Fig. 38**). Em água destilada (AD), utilizando-se de  $\text{Fe}^0$  200 mesh, a constante de velocidade inicial na degradação de CIP foi de  $0,13 \text{ min}^{-1}$ , enquanto que para ETE1 e ETE2,  $k_{\text{obs}}$  foi de 0,053 e  $0,032 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, ao final do experimento a remoção de CIP foi de aproximadamente 96% para a AD e ETE1, enquanto que para ETE2 a degradação encontrada foi de 82,8%. Também houve este mesmo comportamento para a partícula de 20 mesh, pois em AD,  $k_{\text{obs}}$  foi maior, diminuindo sensivelmente quando CIP estava presente nos efluentes de ETE. Contudo, degradação semelhante foi alcançada no final do experimento para as três matrizes estudadas. Este comportamento demonstra que este tipo de matriz pouco influencia a degradação deste composto-alvo mesmo em baixa concentração.

Já em pH natural, a degradação foi influenciada pela matriz efluente de ETE. Apesar das constantes de velocidades iniciais serem semelhantes nos primeiros 15 minutos de reação, no final do experimento houve maior remoção de CIP em AD (54,1%), enquanto que para as matrizes de efluente ETE1 e ETE2 a remoção do fármaco encontrada foi de 42,9 e 33,9%, respectivamente (**Fig. 38B**).



**Figura 38.** Efeito da matriz na remoção de CIP por Fe<sup>0</sup> 200 mesh e 20 mesh em 120 minutos de tratamento e constante de velocidade (1<sup>a</sup> ordem) em função da matriz em pH 2,5 (A) e pH natural (B). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>0</sup>] = 0,1 g L<sup>-1</sup>.

A menor eficiência de remoção de CIP principalmente no efluente de ETE2 pode ser explicada pelas elevadas concentrações de carbono inorgânico (**Anexo A**), que atua no sequestro dos radicais hidroxila (**Eq. 34 e 35**) (KLAMERTH et al, 2010b).

#### 4.6 Degradação de CIP e SER mediada pelo processo foto-Fenton

##### 4.6.1 Eliminação do peróxido de hidrogênio residual mediada pela enzima catalase durante o processo foto-Fenton

Para interromper a reação de Fenton, utilizou-se a enzima catalase que promove a decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio (ARSLAN-ALATON, 2007). Este procedimento foi utilizado durante o preparo das amostras provenientes do processo Fenton e foto-Fenton. A eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> interrompe a reação de Fenton que ocorreria no escuro. Sem esta interrupção, as amostras não seriam representativas do momento em que foram retiradas as alíquotas, já que a reação é muito rápida. Com este propósito Malato et al. (2002) utilizaram a enzima

catalase para decompor  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual de amostras de degradação de pesticidas por processo foto-Fenton, procedimento que foi também adotado neste trabalho.

Cada unidade de catalase pode decompor  $1,0 \mu\text{mol}$  de peróxido de hidrogênio por minuto em pH 7 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deste modo, um volume de  $15 \mu\text{L}$  de catalase ( $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ) foi adicionado a  $10 \text{ mL}$  da amostra, resultando em uma concentração final de  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ , capaz de decompor até  $20 \text{ mmol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para avaliar a eficiência desta enzima na interrupção da reação de Fenton, foi realizado um experimento de fotodegradação do fármaco ciprofloxacino na concentração inicial de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  e os reagentes de Fenton na seguinte concentração:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $0,08 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Duas amostras desse experimento foram retiradas, com o tempo de 1 e 5 minutos, visto que em tempos maiores que estes o fármaco estaria completamente degradado. Após o ajuste do pH e a adição da catalase, as amostras seguiram imediatamente para análise cromatográfica. Estas mesmas amostras foram congeladas e armazenadas em freezer para posterior análise. A **Tabela 7** apresenta os resultados da concentração de CIP monitorada durante 72 horas.

Na alíquota com o tempo de 1 minuto não houve decaimento de sua concentração. No entanto, na alíquota retirada com tempo de 5 minutos de experimento, foi observada uma diminuição na concentração de CIP de 1,7% após 24 h e de 6% no decorrer de 72 horas de armazenamento. Vale a pena ressaltar que na maioria dos experimentos de fotodegradação as injeções no cromatógrafo foram realizadas logo após a retirada das alíquotas. E quando o armazenamento das amostras foi necessário, optou-se pela análise em no máximo 24 horas após a realização dos experimentos.

**Tabela 7.** Monitoramento da concentração de CIP após adição de catalase e armazenagem em freezer.

Tempo experimento (min)	Tempo de armazenagem (hora)	[CIP] mg L <sup>-1</sup>
1	0	9,706
	1	9,858
	2	9,947
	6	9,823
	24	9,786
	48	9,833
	72	9,847
	5	0
1		5,458
2		5,457
6		5,141
24		5,122
48		4,925
72		4,879

A catalase mostrou-se um método eficiente na interrupção da reação de Fenton pela decomposição do peróxido de hidrogênio residual, sendo um método simples e de fácil execução, além de promover a preservação da amostra. Ressalta-se que a enzima catalase foi adicionada apenas nas amostras analisadas por CLAE-DAD e CLAE-FL, já que para a determinação de COT, a quantidade de carbono orgânico total seria aumentada, inviabilizando o procedimento. Além disso, as determinações de COT foram feitas imediatamente após a retirada das alíquotas sendo desnecessária a interrupção da degradação.

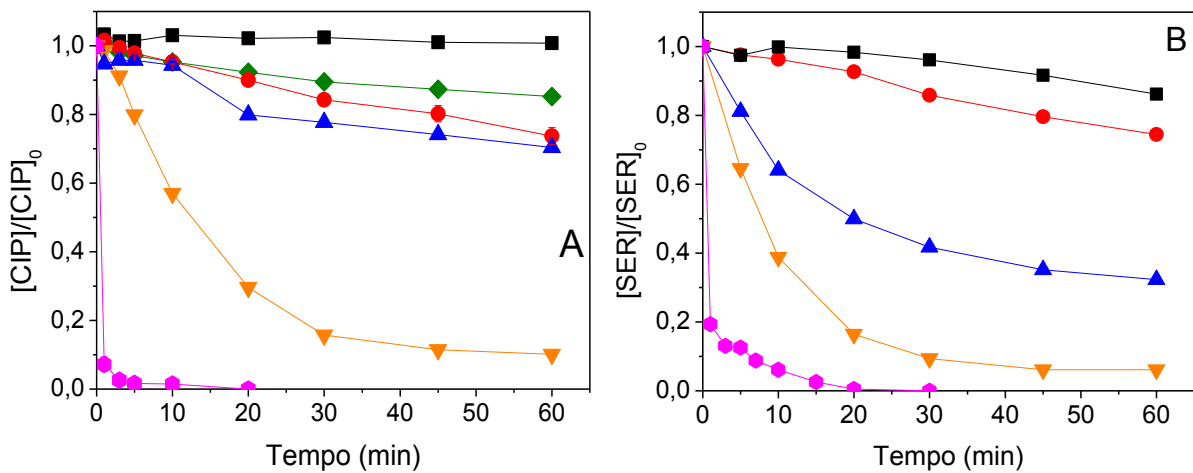
#### 4.6.2 Experimentos controle

Nos experimentos de degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton, a concentração da fonte de ferro foi fixada em 0,16 mmol L<sup>-1</sup> (8,9 mg L<sup>-1</sup>), enquanto que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variou entre 4 e 8 mmol L<sup>-1</sup>.

Tendo em vista que a principal via de degradação dos compostos orgânicos pelo processo foto-Fenton é baseado na reação destes composto com o radical hidroxila, quando o  $\text{Fe}^{3+}$  é fotorreduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  pela incidência de luz, outros processos capazes de degradar tais compostos podem ocorrer concomitantemente.

Assim, alguns experimentos controle foram realizados para avaliar a fotólise direta, a influência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na ausência de ferro sob irradiação, a influência da irradiação na presença de ferro (nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), ferrioxalato ( $\text{FeOx}$ ) e ferricitrato ( $\text{Fecit}$ )) na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e por fim, a presença dos reagentes de Fenton na ausência de luz no processo de degradação dos fármacos. Destaca-se que não houve diminuição da concentração de CIP e SER durante a irradiação com a lâmpada de luz negra (**Fig. 39A e 39B**). Isso se deve ao fato de que a SER e o CIP possuem máximo de absorção em 210 e 278 nm, respectivamente, e a lâmpada utilizada apresentar emissão em 365 nm.

Contudo, foram observadas 25 e 26% de oxidação de SER e CIP, respectivamente, e nenhuma remoção de COT (dados não mostrados) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , após 60 minutos de irradiação. Isso pode ser atribuído à possível degradação dos fármacos mediada por  $\text{H}_2\text{O}_2$ , visto que este é um oxidante relativamente forte ( $E^0 = 1,77 \text{ V}$ ), porém, com potencial padrão de redução muito inferior ao  $\bullet\text{OH}$  ( $E^0 = 2,73 \text{ V}$ ). Além disso, pode ter ocorrido a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que é baseado na quebra homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação UV, gerando radicais hidroxila.



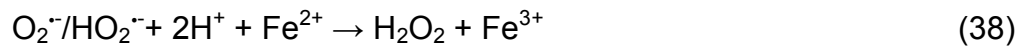
**Figura 39.** Avaliação de degradação de CIP e SER em diferentes condições experimentais na oxidação (A) e mineralização (B). Condições experimentais:  $[CIP]_0 = [SER]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[FeSO_4] = [Fe(NO_3)_3] = [FeOx] = [Fecit] = 0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $pH_i = 2,5$ . (■) irradiação, (●)  $H_2O_2/UV$ , (▲) Fecit/UV, (◆)  $Fe(NO_3)_3/UV$ , (▼) FeOx/UV e (◆)  $FeSO_4/H_2O_2$ .

A irradiação de  $Fe(NO_3)_3$  na ausência de  $H_2O_2$  promoveu aproximadamente 14% de degradação de CIP sem remoção de COT em 60 minutos de tratamento. O  $Fe^{3+}$  existe na forma de aquocomplexos ( $Fe(H_2O)_6^{3+}$  em pH 2,5) e a incidência de irradiação UV-Vis pode promover um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, resultando na redução de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  e oxidação do ligante (água) gerando  $\bullet OH$  (Eq. 11) (BALZANI; CARASSITI, 1970).

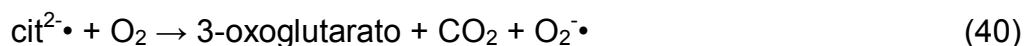
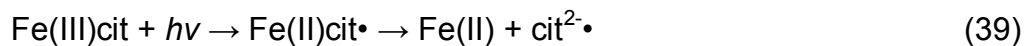


A irradiação de FeOx na ausência de  $H_2O_2$  levou à degradação de 89,8 e 94,5% de CIP e SER, respectivamente, com 55% de remoção de COT nos dois casos (dados não mostrados), durante o decorrer do experimento (Fig. 39A e 39B). O  $H_2O_2$  pode ser fotogerado *in situ*, como relatado por Sedlak e Hoigné (1993) e Zuo (1995) em água atmosférica e também poderiam estar sendo fotogerados em nossos experimentos. Em condições saturadas de oxigênio, o radical oxalato ( $C_2O_4^{\bullet -}$ ) reage com as moléculas de oxigênio dissolvido e forma radical superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ) e

seu ácido conjugado, radical hidropéroxido ( $\text{HO}_2^\cdot$ ) (**Eq. 15**). Por fim, o peróxido de hidrogênio é produzido pelo desproporcionamento de  $\text{O}_2^\cdot/\text{HO}_2^\cdot$  (**Eq. 37**), ou pela reação com o íon ferroso (**Eq. 38**), e fornecem o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a reação de Fenton e a consequente remoção do composto-alvo.



Quando Fecit foi irradiado na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 29,8% de CIP foram degradados, enquanto que houve 67,7% de degradação de SER, nos dois casos com remoção de COT inferior a 5% (dados não mostrados). A degradação de compostos orgânicos por Fecit na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser atribuída à sua alta atividade fotocatalítica para produção de  $\cdot\text{OH}$  por meio de reações tipo-Fenton a partir do peróxido de hidrogênio fotogerado *in situ* (**Eq. 42**) (GUO et al., 2011; DENG et al., 1998; CHEN et al., 2011). A maior degradação de CIP na presença de Fecit, em comparação ao  $\text{Fe}^{3+}$  livre, mostra que a fotólise destas espécies  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{Cit})^\cdot$  e Fecit pode produzir oxidantes mais eficientemente do que  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (GUO et al., 2011) (**Eq. 39-42**).



Pode-se observar ainda que a reação de Fenton no escuro promoveu total oxidação do CIP e SER em 10 e 15 min de reação, respectivamente, (**Fig. 39A e 39B**). Porém, houve baixa remoção de COT (16,1 e 32,1% para CIP e SER, respectivamente), devido ao rápido consumo de  $\text{Fe}^{2+}$  no sistema, gerando  $\text{Fe}^{3+}$  que reage mais lentamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para produzir  $\bullet\text{OH}$  (**Eq. 5**), o que está em concordância com os resultados obtidos de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , quando em 90 minutos de experimento, aproximadamente 50% deste reagente havia sido consumido para ambos os fármacos (dados não mostrados).

#### 4.6.3 Influência da espécie de ferro, pH e concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação de CIP e SER pelo processo foto-Fenton

A espécie de ferro utilizada nos experimentos é um parâmetro importante no processo de fotodegradação, pois cada composto-alvo pode apresentar diferentes interações com o ferro e assim favorecer ou não o tratamento (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). Na **Figura 40A** pode ser observado que a degradação de CIP foi fortemente influenciada pelas seguintes espécies de ferro em ordem decrescente na velocidade de oxidação:  $\text{FeSO}_4 > \text{Fecit} > \text{FeOx} > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Por exemplo, a eficiência de remoção de CIP em três minutos de reação foi de 100, 87, 56, e 27%, respectivamente as espécies de ferro descritas acima. No que diz respeito à SER, a utilização de ferro complexado mostrou ser mais eficiente na oxidação deste fármaco em relação ao ferro não complexado (**Fig. 40B**), com total oxidação em 10 minutos, ao passo que 66% do antidepressivo foi degradado, neste intervalo, quando utilizado  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

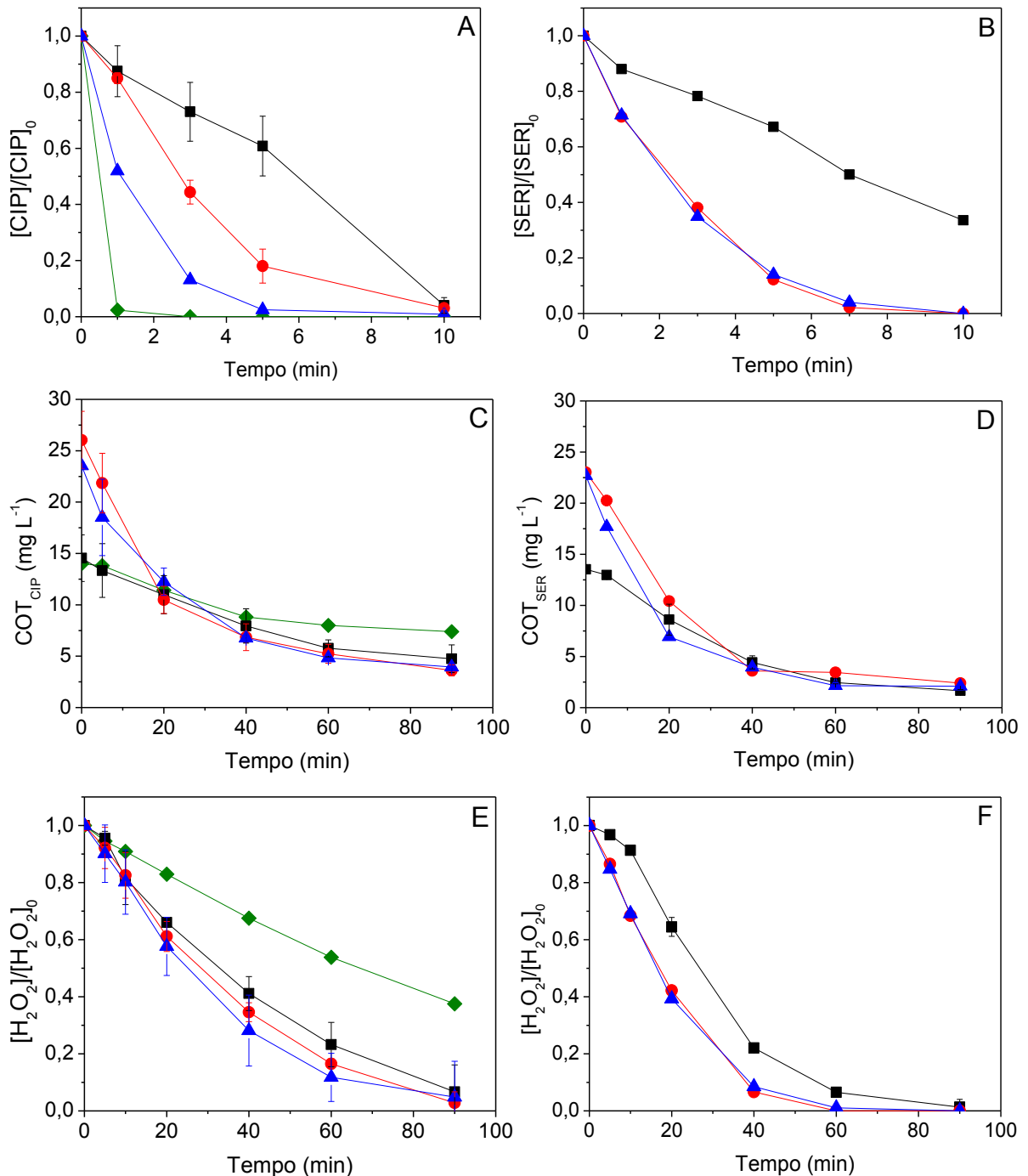


A maior eficiência de degradação dos fármacos na presença de FeOx e Fecit em relação ao  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  pode ser atribuída ao maior rendimento quântico na geração de  $\text{Fe}^{2+}$  em pH 2,5, ( $\phi_{\text{Fe(II)}}$  = 1,24 e 0,30, para FeOx e Fecit, respectivamente (FAUST; ZEPP, 1993; ABRAHAMSON; REZVANI; BRUSHMILLER, 1994)), muito maior quando comparadas às espécies hidroxiladas dos aquacomplexos de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\phi_{\text{Fe(II)}}$  = 0,13 em 313 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990)). Entretanto, a remoção de CIP na presença de  $\text{FeSO}_4$  apresentou a maior taxa inicial de degradação, pois em apenas 1 minuto, sua concentração já estava abaixo do limite de quantificação do método. Isto pode ser explicado, pois o  $\text{Fe}^{2+}$  já estava disponível para a reação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , não sendo necessária uma etapa de fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , como nas outras fontes de ferro utilizadas.

Embora a velocidade de degradação de CIP tenha sido maior na presença de  $\text{FeSO}_4$ , sua mineralização foi menor, pois em 90 minutos de irradiação o teor de COT residual foi de  $7,45 \text{ mg L}^{-1}$  (**Fig. 40C**), enquanto que na utilização de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  o COT residual foi de  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto pode ser explicado devido ao fato do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  formar complexos com o  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeSO}_4^+$  e  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ ) (DE LAAT; LE, 2005) durante a reação, e assim interferir na formação dos intermediários de ferro-peróxido, o que inibe a formação do  $\bullet\text{OH}$  (**Eq. 3**), conforme discutido por Hwang, Huling e Ko, (2010) e conseqüentemente, diminuindo a remoção de COT. Naquele trabalho, os autores observaram que a utilização de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  como fonte de ferro aumentou a velocidade inicial de degradação de éter metil-terc butílico em 40 vezes quando comparado ao  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Apesar do sistema em que foi utilizado FeOx e Fecit apresentarem uma maior concentração de carbono orgânico ( $11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), quando comparados ao  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , o teor de COT residual atingiu o mesmo patamar, aproximadamente  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ , no

final do experimento. O mesmo comportamento pode ser atribuído à mineralização de SER, onde ao final de 90 minutos a concentração de COT residual foi de aproximadamente  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  para as três fontes de ferro estudadas (**Fig. 40D**).



**Figura 40.** Influência da espécie de ferro na oxidação de CIP (A) e SER (B), mineralização de CIP (C) e SER (D), e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (E, F) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = [SER]<sub>0</sub> =  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ; [FeSO<sub>4</sub>] = [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = [FeOx] = [Fecit] =  $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pHi = 2,5. (■) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (●) FeOx, (▲) Fecit e (◆) FeSO<sub>4</sub>.

O consumo de peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como uma medida indireta da eficiência de degradação do composto-alvo, pois quanto maior o consumo deste reagente, maior será a formação de  $\cdot\text{OH}$  e conseqüentemente a degradação destes compostos.

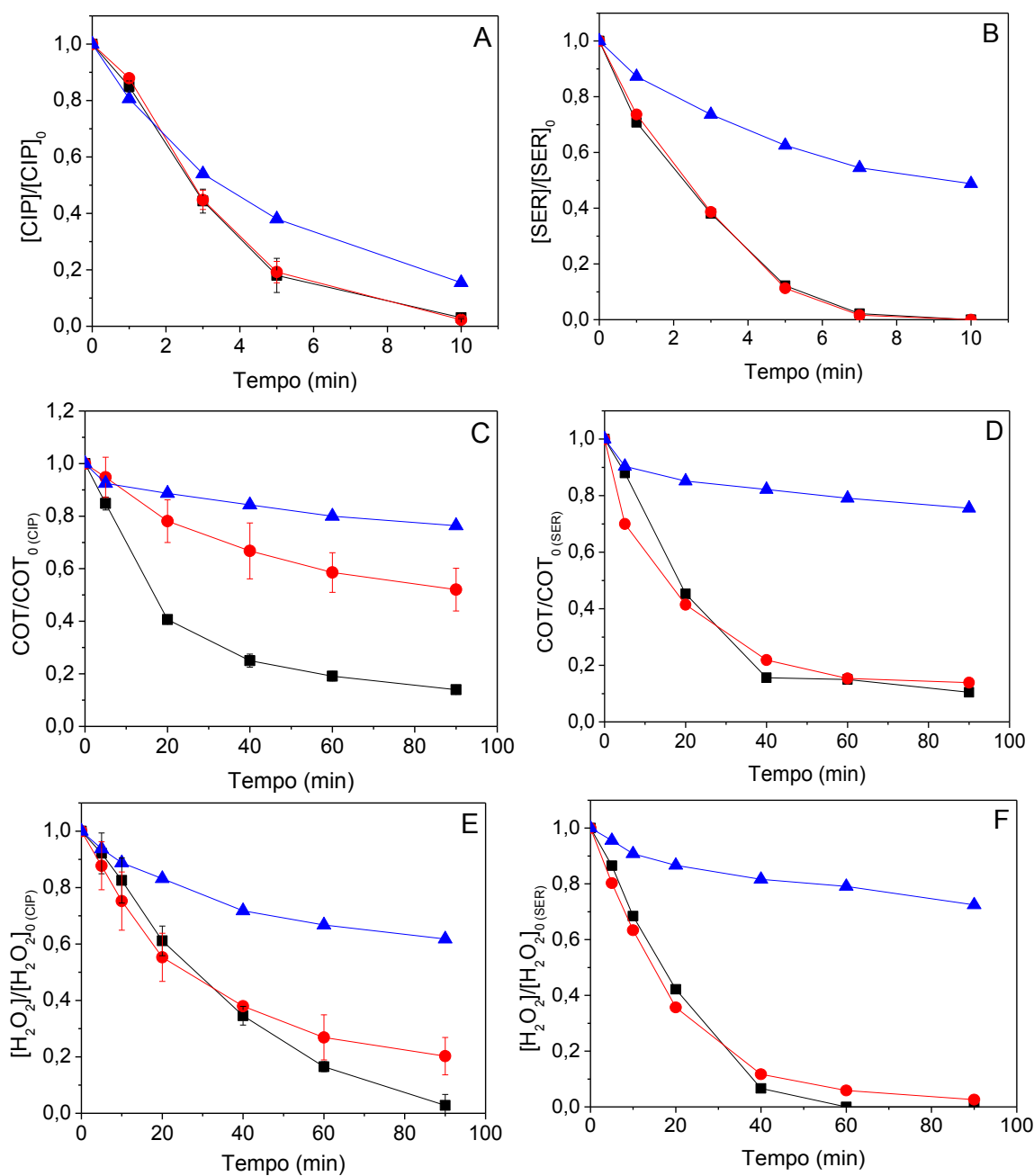
Neste contexto, foi comparada a velocidade inicial de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos primeiros 20 min de degradação de CIP, e foi observado que o  $\text{FeSO}_4$  proporcionou o menor consumo ( $1,17 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), seguido pelo  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $2,00 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Entretanto, na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  complexado com oxalato e cítrato foram observadas as maiores velocidades de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $2,64$  e  $3,17 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente (**Fig. 40E**) devido ao alto rendimento quântico de geração de  $\text{Fe}(\text{II})$  a partir destes complexos e que conseqüentemente reage com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação de SER também foi maior quando utilizado ferro complexado, alcançando  $3,52$  e  $3,26 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  em 20 minutos para os complexos descritos acima, na mesma ordem, enquanto que na presença de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , o consumo foi menor ( $2,16 \text{ mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) (**Fig. 40F**).

Outro parâmetro importante na degradação de poluentes orgânicos utilizando o processo foto-Fenton é a limitação do pH ótimo, que encontra-se na faixa entre 2,5 e 3,0 (NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000). O uso de complexantes orgânicos como oxalato e citrato aumentam a solubilidade do  $\text{Fe}^{3+}$ , que sem complexação diminui com o aumento do pH. Além disso, estende a banda de absorção para a região do visível e geram espécies mais fotoativas (ZUO; HOIGNÉ, 1992).

Neste contexto, foram realizados experimentos com CIP e SER em três valores diferentes de pH inicial (2,5; 4,5 e 6,5) utilizando o complexo  $\text{FeOx}$  como fonte de ferro ( $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . A utilização

de FeOx em pH 2,5 e 4,5 resultou em rápida degradação de CIP, pois em menos de 10 min de irradiação o fármaco já estava abaixo do limite de quantificação, já em pH 6,5, restava 15,2% de CIP no sistema no mesmo intervalo (**Fig. 41A**). A mineralização de CIP foi favorecida no meio mais ácido (pH 2,5), alcançando 86,3% ao final da reação, enquanto que em pH 4,5 e 6,5 houve 48,1 e 23,4% de remoção de COT, respectivamente (**Fig. 41C**). No que diz respeito a SER, nos valores de pH menores (2,5 e 4,5) a degradação foi favorecida, com total oxidação do fármaco em apenas 7 minutos (**Fig. 41B**). Entretanto, em pH 6,5, a oxidação do antidepressivo foi fortemente reduzida, alcançando apenas 51,0% em 10 minutos. A mineralização neste pH também foi bastante prejudicada, pois em 90 minutos, 24,3% de SER haviam sido mineralizadas, ao passo que em pH 2,5 e 4,5 houve aproximadamente 88,0% de remoção de COT, um aumento de aproximadamente 64% (**Fig. 41D**). Vale ressaltar que a oxidação e mineralização de SER em pH 4,5 foi semelhante ao pH 2,5, o que é interessante, pois o sistema não precisa ser acidificado até este pH, que é o ótimo quando utilizado ferro não complexado.

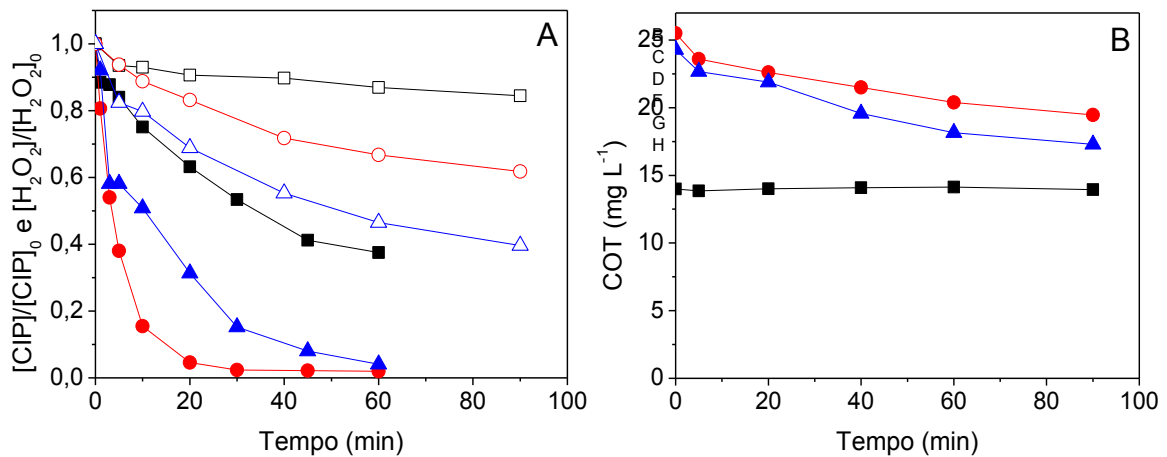
Balmer e Sulzberger (1999) relataram que em valores próximos a pH 4, as principais espécies de Fe(III)-oxalato são  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  e  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ , que são as mais fotoativas. Deste modo, em nossos experimentos, em pH 2,5 e 4,5 estas espécies estão em maiores proporções e portanto mais  $\cdot\text{OH}$  está sendo gerado, o que leva a altas taxas de oxidação e mineralização dos fármacos. E quando o pH é aumentado para 6,5, a espécie de Fe(III)-oxalato predominante é  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ , que possui menor fotoatividade (CHEN et al., 2007).



**Figura 41.** Influência do pH inicial na oxidação de CIP (A) e SER (B), mineralização de CIP (C) e SER (D) e consumo de  $H_2O_2$  (E, F) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais:  $[CIP]_0 = [SER]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[FeOx] = 0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5.

Desta forma também foi verificada a importância do pH na degradação de CIP utilizando-se ferro livre e ferro complexado com ácido cítrico no pH mais alto estudado neste trabalho, ou seja, 6,5. O aumento do pH para este valor, prejudicou fortemente a oxidação de CIP quando utilizado  $Fe(NO_3)_3$ , alcançando-se 62,6% em

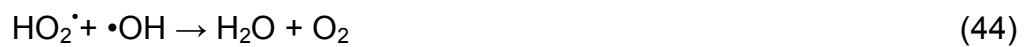
60 min de irradiação, com baixo consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e remoção de COT desprezível (Fig. 42A e 42B). Isto pode ser explicado, pois em valores superiores a pH 6,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  praticamente não existem em solução, sendo os hidróxidos de ferro as espécies predominantes, as quais possuem baixa fotoatividade (LEI et al., 2006). Além disso, com a formação de precipitados a interação entre ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$  decresce, interrompendo a reação de Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).



**Figura 42.** Influência da fonte de ferro na oxidação de CIP (símbolos fechados) e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (símbolos abertos) (A) e mineralização de CIP (B) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton em pH 6,5. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = [\text{FeOx}] = [\text{Fecit}] = 0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . (■)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , (●)  $\text{FeOx}$  e (▲)  $\text{Fecit}$ .

Já na presença dos complexos de ferro em pH 6,5, apesar da maior velocidade de oxidação de CIP na presença de  $\text{FeOx}$  ( $k_{obs} = 0,13 \text{ min}^{-1}$ ) em relação ao  $\text{Fecit}$  ( $k_{obs} = 0,057 \text{ min}^{-1}$ ), no final de 60 minutos houve mais de 99% de oxidação do antibiótico para ambos complexos (Fig. 42A), o que pode ser atribuído ao maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1,76 e 1,11  $\text{mmol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  na presença de  $\text{FeOx}$  e  $\text{Fecit}$ , respectivamente, provavelmente pela maior geração de  $\text{Fe}^{2+}$ . A remoção de COT também foi prejudicada com o aumento do pH para 6,5, visto que o teor de COT residual foi de 19,5 e 17,3  $\text{mg L}^{-1}$ , com a utilização dos complexos descritos acima, na mesma ordem (Fig. 42B).

A influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é outro importante parâmetro do processo de fotodegradação de contaminantes, já que o excesso ou a falta deste reagente pode reduzir a eficiência do mesmo. O excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode atuar como sequestrante de  $\cdot\text{OH}$ , (Eq. 43) ou ainda, nas reações radical-radical (Eq. 44) (PIGNATELLO, 1992), e a falta deste reagente interrompe a reação de Fenton.



Foram feitos experimentos com CIP e SER em três diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4,0; 6,0 e 8,0  $\text{mmol L}^{-1}$ ) e a concentração de  $\text{FeOx}$  mantida em 0,16  $\text{mmol L}^{-1}$ . Os resultados demonstraram que o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 6 para 8  $\text{mmol L}^{-1}$  prejudicou sensivelmente a degradação de CIP, como pode ser observado na **Figura 43A**, no início do tratamento. A degradação de CIP foi de 46% na presença de 8  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , enquanto que com 4  $\text{mmol L}^{-1}$ , 66% de CIP foi degradado, em 3 min de irradiação, ou seja, um aumento de 20%. Na degradação de SER, não houve diferença entre as três concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estudadas, com total degradação em cerca de 7 minutos de tratamento (**Fig. 43B**) um pouco menor quando comparado à degradação de CIP.

Com relação à mineralização de CIP, o aumento da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 4 para 6  $\text{mmol L}^{-1}$ , ocasionou um pequeno aumento na eficiência da remoção de COT de 78,9 para 87,8% após 90 minutos de irradiação (**Fig. 43C**). Aumentando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para 8  $\text{mmol L}^{-1}$ , um decréscimo na mineralização foi obtido no final do experimento, alcançando 64,3% de remoção de COT. Fazendo uso das menores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  praticamente todo reagente foi consumido no final do experimento (**Fig. 43E**), entretanto, houve 2,3  $\text{mmol L}^{-1}$  de

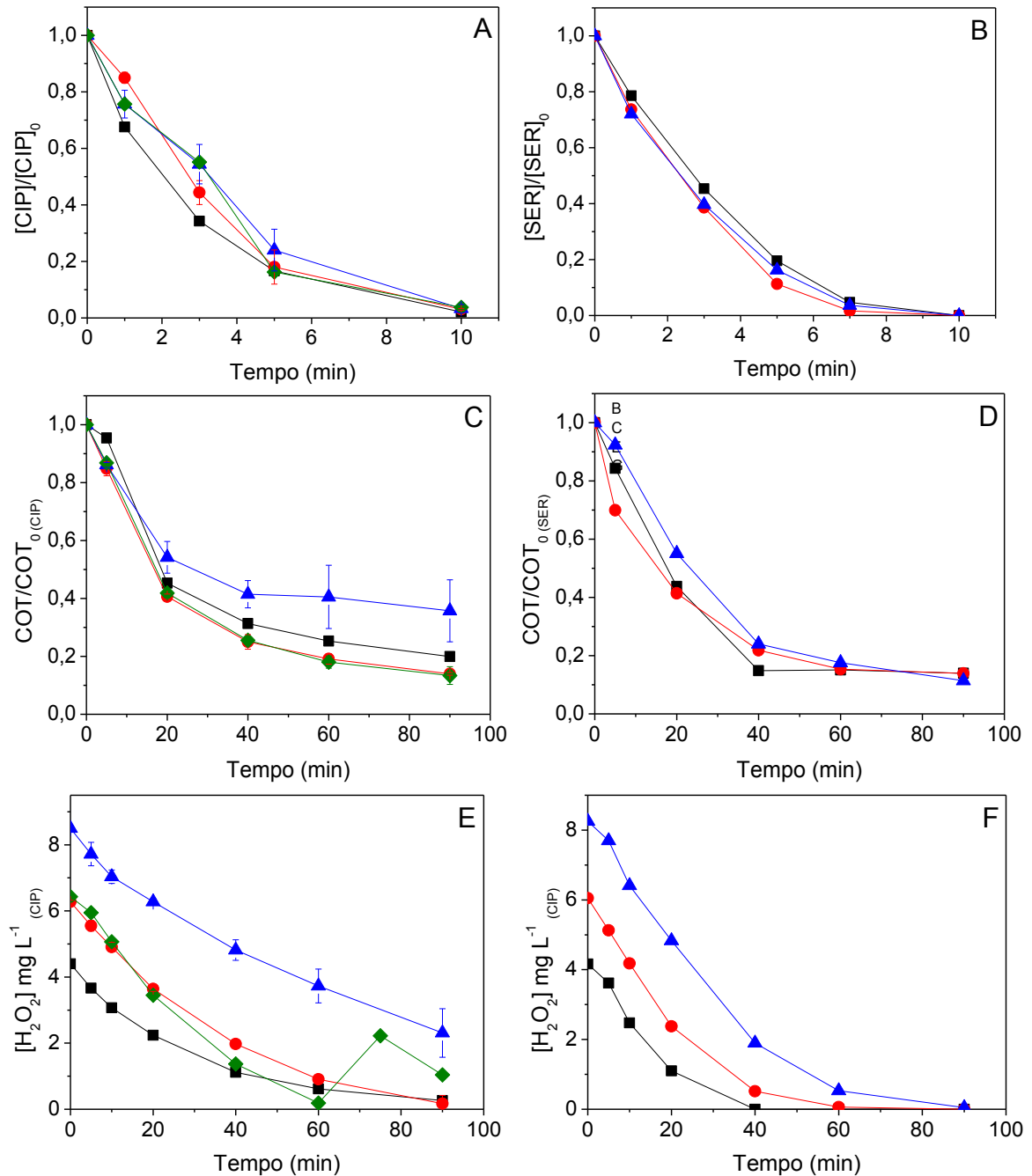
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual quando utilizada a maior concentração inicial (8 mmol L<sup>-1</sup>), possivelmente, ocasionando o sequestro do •OH pelo excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio (**Eq. 43**).

Desta maneira foi realizado um experimento com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em duas etapas, 6 mmol L<sup>-1</sup> no início do experimento, seguido da adição de 2 mmol L<sup>-1</sup> nos 30 minutos finais, com intuito de aumentar a remoção de COT, visto que trabalhos da literatura relataram o aumento da degradação de compostos orgânicos em relação à adição única (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Assim, com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em duas etapas pôde-se verificar que a mineralização em 90 minutos foi de 87% (**Fig. 43C**), promovendo assim, uma melhora significativa em comparação à adição única (8,0 mmol L<sup>-1</sup>), entretanto, com remoção de COT equivalente à adição única de 6,0 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

No caso da SER, a mineralização foi independente das concentrações iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudadas neste trabalho, com remoção de COT de aproximadamente 87%, em 90 minutos de tratamento (**Fig. 43D**). O consumo total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi determinado em 40, 60 e 90 minutos para as concentrações iniciais de 4,0, 6,0 e 8,0 mmol L<sup>-1</sup> deste reagente. De maneira geral, não foi observada melhora significativa na degradação dos fármacos e remoção de COT com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 6 para 8 mmol L<sup>-1</sup>.





**Figura 43.** Influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na oxidação de CIP (A) e SER (B), mineralização de CIP (C) e SER (D) e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (E, F) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{FeOx}] = 0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■)  $4 \text{ mmol L}^{-1}$ , (●)  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ , (▲)  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  e (◆)  $6+2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A degradação de CIP foi avaliada por outros processos oxidativos avançados, contudo, não foram encontrados na literatura trabalhos com os processos Fenton e foto-Fenton para este fármaco. Vasconcelos et al. (2009), relataram completa

oxidação de CIP ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$ ) por ozônio molecular ( $450 \text{ mg h}^{-1}$ , pH 9) e fotocatalise heterogênea ( $400 \text{ mg TiO}_2$ , em  $700 \text{ mL}$ , pH 3) em 30 e 60 minutos de tratamento, respectivamente, em uma amostra de efluente hospitalar. Em outro trabalho de fotocatalise heterogênea, 100% de CIP ( $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foi degradado utilizando-se  $\text{TiO}_2$  na concentração de  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  em 20 minutos de irradiação em pH 9 (AN et al., 2010). Bel et al. (2009), descreveram lenta remoção de CIP por sonólise com uma reação de pseudo primeira ordem de  $0,0058 \text{ min}^{-1}$ . A sonólise ( $520 \text{ kHz}$  e  $92 \text{ W L}^{-1}$ ) de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de CIP resultou em 57% de remoção do fármaco em 120 minutos em pH 7.

Também não foram encontrados trabalhos na literatura que relatam a remoção de SER por processo foto-Fenton. Aliás, existem muito poucos trabalhos que tratam da degradação deste antidepressivo, que por sinal é amplamente utilizado (ZOLOFTCENTER, 2012) no tratamento de depressão, ansiedade e síndrome do pânico. Lajeunesse et al. (2013) estudaram a degradação de vários antidepressivos em efluente de ETE por ozonização, e obtiveram 100% de oxidação de SER ( $14 \text{ ng L}^{-1}$ ) quando foram utilizados  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_3$ .

Em vista disso, o processo foto-Fenton é uma alternativa interessante para a degradação dos fármacos propostos neste trabalho, pois proporcionou a oxidação de CIP e SER em poucos minutos de tratamento e remoção de COT de aproximadamente 85% em 90 minutos, quando utilizado  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  em pH 2,5. A utilização de complexantes orgânicos de ferro (ácido cítrico e oxálico) é uma opção a ser considerada, visto que foi alcançada grande oxidação dos fármacos em valores de pH próximos à neutralidade (pH 6,5) em poucos minutos e com remoção de 30% de COT, contudo, esta remoção refere-se à mineralização do composto-alvo, intermediários gerados e também do complexo de ferro.

#### 4.6.4 Fotodegradação de CIP e SER em amostras de ETE pelo processo foto-Fenton

A fotodegradação dos fármacos quando presentes em amostras de efluente final de duas ETE foi estudada nos efluentes de ETE. A utilização de duas amostras tão distintas dos efluentes ajuda a entender a influência do carbono inorgânico, que compreende os carbonatos e bicarbonatos e também da matéria orgânica em amostras “reais”. Pois, as duas amostras diferem consideravelmente nestes parâmetros, e que podem prejudicar a eficiência do processo pelo consumo de  $\bullet\text{OH}$ , diminuindo a eficiência do processo.

O efluente de ETE1 contém  $20,7 \text{ mg L}^{-1}$  de carbono total (CT), dos quais  $12,7 \text{ mg L}^{-1}$  é carbono inorgânico (CI) e o efluente de ETE2 apresentou  $100,8 \text{ mg L}^{-1}$  de CT e  $56,2 \text{ mg L}^{-1}$  de CI. Entretanto, com o ajuste prévio do pH para 2,5 feito em todos os experimentos de fotodegradação, o teor de CI no início destes experimentos foi de aproximadamente  $4$  e  $7 \text{ mg L}^{-1}$  para os efluentes de ETE1 e 2, respectivamente.

Os experimentos foram feitos utilizando-se  $\text{FeOx}$  ( $0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ) como fonte de ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$  na concentração de  $6 \text{ mmol L}^{-1}$ , haja visto que esta concentração proporcionou os melhores resultados na degradação dos fármacos em água destilada. Como pode ser observado por meio das **Figuras 44A e 44B**, a taxa de oxidação desses fármacos foi maior na presença do efluente de ETE2, com constante de velocidade inicial ( $k_{\text{obs}}$ ) de  $0,40$  e  $0,60 \text{ min}^{-1}$ , para o CIP e SER, respectivamente, enquanto que em água destilada (AD),  $k_{\text{obs}}$  foi de  $0,36$  e  $0,53 \text{ min}^{-1}$ , nesta mesma ordem. Já nas amostras do efluente de ETE1, não foi observado efeito da matriz, uma vez que total degradação de CIP e SER ocorreu em 10 e 7 minutos,

respectivamente, o mesmo tempo necessário para a oxidação destes fármacos em água destilada.

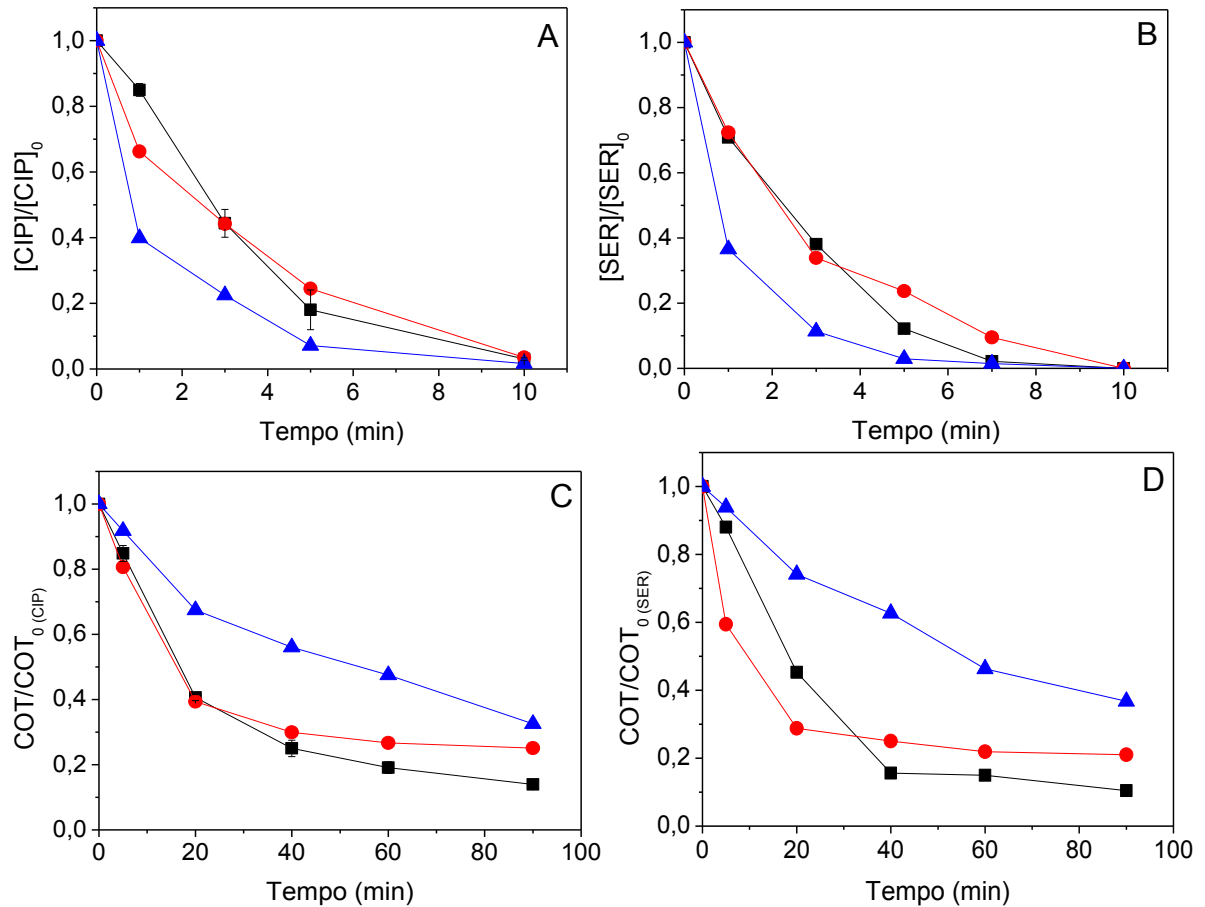
Andreozzi, Raffaele e Nicklas (2003) relataram que a fotodegradação de ofloxacino foi favorecida na presença de ácidos húmicos e nitrato. Entretanto, Trovó, Melo e Nogueira (2008) observaram uma diminuição na oxidação de bezafibrato e paracetamol na presença de efluente de ETE sob irradiação de luz negra e solar, já a amoxicilina não sofreu qualquer efeito da matriz ou do tipo de radiação aplicada (solar ou luz negra), por se tratar de uma molécula facilmente oxidável. Todavia, naquele caso, em 10 minutos todos os três fármacos já haviam sido completamente degradados.

O efeito dos ácidos húmicos (AH) que poderiam estar presente nas amostras de efluentes de ETE nos processos de fotodegradação é de difícil compreensão, pois sua presença pode resultar tanto no aumento quanto no decréscimo da remoção de contaminantes em água (STANGROOM; MACLEOD; LESTER, 1998). Os AH podem absorver fortemente radiação UV numa ampla faixa de comprimento de onda, deste modo reduzindo a absorção desta radiação pelas moléculas orgânicas presentes em solução (GAO; ZEPP, 1998; OKAMURA; SUGIYAMA, 2004) e também podem sequestrar o  $\bullet\text{OH}$  formado (BASFAR et al, 2009). Em contrapartida, também devido a esta propriedade de absorção de irradiação, os AH podem ser promovidos a estados tripletes ( $^3\text{AH}^*$ ) reagindo com contaminantes orgânicos e promover sua degradação. Além disso, outras espécies podem ser geradas no sistema como: oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\bullet\text{OH}$  na irradiação dos AH (AUGER; RICHARD, 1996; KEPCZYSKI et al., 2007; LIPCZYNSKA-KOCHANY et

al., 2008; DONG; ROSARIO-ORTIZ, 2013; ZHANG; DEL VECCHIO; BLOUGH, 2013).

Tendo em vista que os antibióticos da classe das fluoroquinolonas (FQ) apresentam coeficiente de sorção ( $K_D$ ) que variam entre 70 a 353000 L kg<sup>-1</sup>, a sorção de FQ e conseqüentemente CIP em matrizes sólidas pode ser o principal mecanismo de remoção destes fármacos em água (GU; KARTHIKEYAN, 2005; BATT; BRUCE; AGA, 2006). Nowara, Burhenne e Spiteller (1997) relataram que CIP rapidamente adsorvia em partículas quando em solução. Além disso, a adsorção de algumas classes de antibióticos (tetraciclina, sulfonamidas e FQ) em matéria orgânica também tem sido relatada (THIELE-BRUHN, 2005). Aristilde e Sposito (2010) observaram a complexação da forma zwitteriônica de CIP em substâncias húmicas protonadas.

Desta forma, a sorção ou complexação de CIP no material particulado do efluente de ETE2 poderia ser o fator principal de sua rápida remoção (**Fig. 44A**), pois nesta matriz encontra-se a maior concentração de COT (44,6 mg L<sup>-1</sup>), sólidos dissolvidos totais (363 mg L<sup>-1</sup>) e sólidos totais (457 mg L<sup>-1</sup>). Entretanto, a agitação do antibiótico na solução do efluente de ETE2 por 1 hora antes do início dos experimentos e na ausência de luz, não acarretou em qualquer diminuição da concentração de CIP. O que implica que a sorção/complexação de CIP nos constituintes desta matriz não ocorreu e o principal mecanismo de sua remoção é a oxidação por meio dos  $\bullet$ OH foto gerados durante a irradiação. O mesmo comportamento também foi observado para SER.



**Figura 44.** Influência da matriz na oxidação de CIP (A) e SER (B) e mineralização de CIP (C) e SER (D) durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais:  $[CIP]_0 = [SER]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[FeOx] = 0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $pHi = 2,5$ . (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2.

A remoção de COT foi influenciada pela matriz, pois em água destilada houve aproximadamente 87% de mineralização de CIP, enquanto que na presença dos efluentes de ETE1 e ETE2, 75,2 e 67,5% foram mineralizados, respectivamente (**Fig. 44C**). No que diz respeito a SER, apesar da maior velocidade inicial de remoção de COT no efluente de ETE1, no final do experimento, 79,1% do teor de carbono foram mineralizados, enquanto que em água destilada atingiu 89,4% de mineralização, um decréscimo de 10%. Já no efluente de ETE2, foi removido 62,9% de COT (**Fig. 44D**). No entanto, vale ressaltar que a concentração inicial de matéria orgânica era muito maior nos efluentes de ETE, principalmente no efluente de ETE2, com teor total de aproximadamente  $72 \text{ mg L}^{-1}$ , dos quais  $50 \text{ mg L}^{-1}$  eram

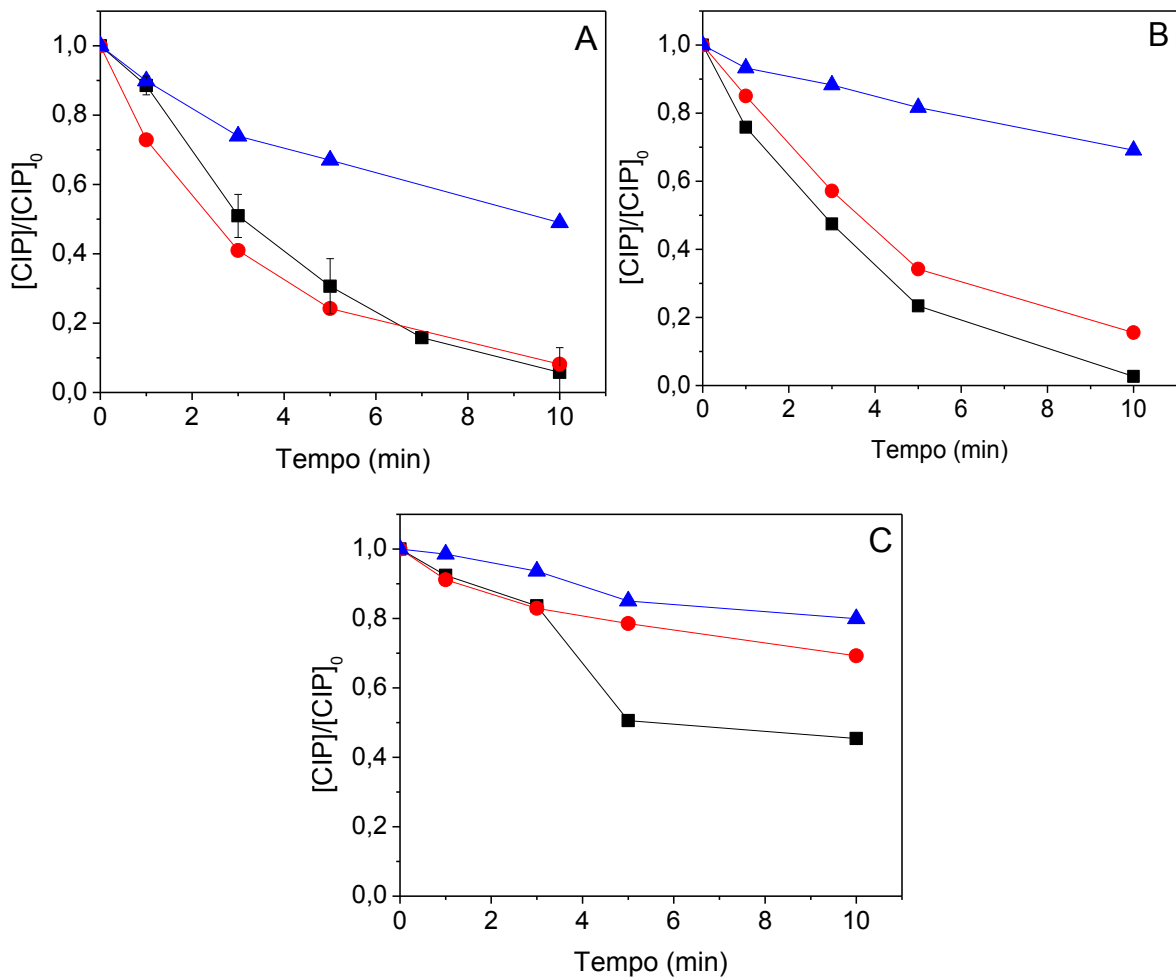
provenientes deste efluente, e o restante ( $22 \text{ mg L}^{-1}$ ), da contribuição do FeOx e dos fármacos adicionados, e deste total, apenas 35% não foram mineralizados ( $\sim 25 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que indica que além do CIP/SER e oxalato proveniente do FeOx, a matéria orgânica também está sendo mineralizada. O que demonstra o maior teor de carbono orgânico removido nos experimentos realizados nos efluentes de ETE em relação à água destilada, embora a porcentagem de remoção de COT tenha sido maior em água destilada (**Fig. 44C e 44D**).

#### **4.7 Degradação de CIP em baixas concentrações mediada pelo processo foto-Fenton**

Estes experimentos foram baseados em resultados preliminares em que foram utilizadas altas concentrações de CIP, os complexos de ferro FeOx e Fecit mostraram ser mais eficientes na degradação do antibiótico em relação à utilização de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , e também por permitirem a degradação em valores de pH mais elevados. Como discutido anteriormente no item 4.6, em que foram utilizadas baixas concentrações de  $\text{Fe}^0$  na degradação de CIP, o objetivo aqui foi reduzir a concentração dos reagentes de Fenton ao máximo e analisar o efeito na degradação de CIP ( $1 \text{ mg L}^{-1} = 2,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ), e com isso aplicar os resultados obtidos em amostras de efluente de ETE. As concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio variaram de  $2,6$  a  $16 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $130$  a  $800 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Os resultados apresentados na **Figura 45** mostram a importância da utilização de ferro complexado em relação ao ferro não complexado mesmo em baixas concentrações. O uso de oxalato e citrato aumenta a solubilidade do  $\text{Fe}^{3+}$ , que diminui com o aumento do pH pela formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-39}$  a

25°C). A taxa de oxidação de CIP foi sensivelmente maior em pH 4,5 na presença de Fecit, com 94% de remoção em 10 minutos de experimento, o mesmo encontrado em pH 2,5, possivelmente, pelas espécies mais fotoativas de Fe(III)-citrato estarem em maior concentração nestes valores de pH (**Fig. 45A**) (CHEN et al., 2007; HUG et al., 2001).



**Figura 45.** Influência da espécie de ferro e pH na degradação de CIP por Fecit (A), FeOx (B) e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (C). Condições experimentais: [CIP]<sub>0</sub> = 1 mg L<sup>-1</sup>; [Fecit] = [FeOx] = [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 6,4 μmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 320 μmol L<sup>-1</sup>. (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5.

Na presença de FeOx em pH 2,5 e 4,5 também houve as maiores taxas de oxidação de CIP (**Fig. 45B**). Entretanto, com o aumento do pH para 6,5 houve um decréscimo na oxidação do antibiótico, alcançando 51,3% e 30,8% em 10 minutos, quando utilizado Fecit e FeOx, respectivamente. Ainda, é possível observar que a

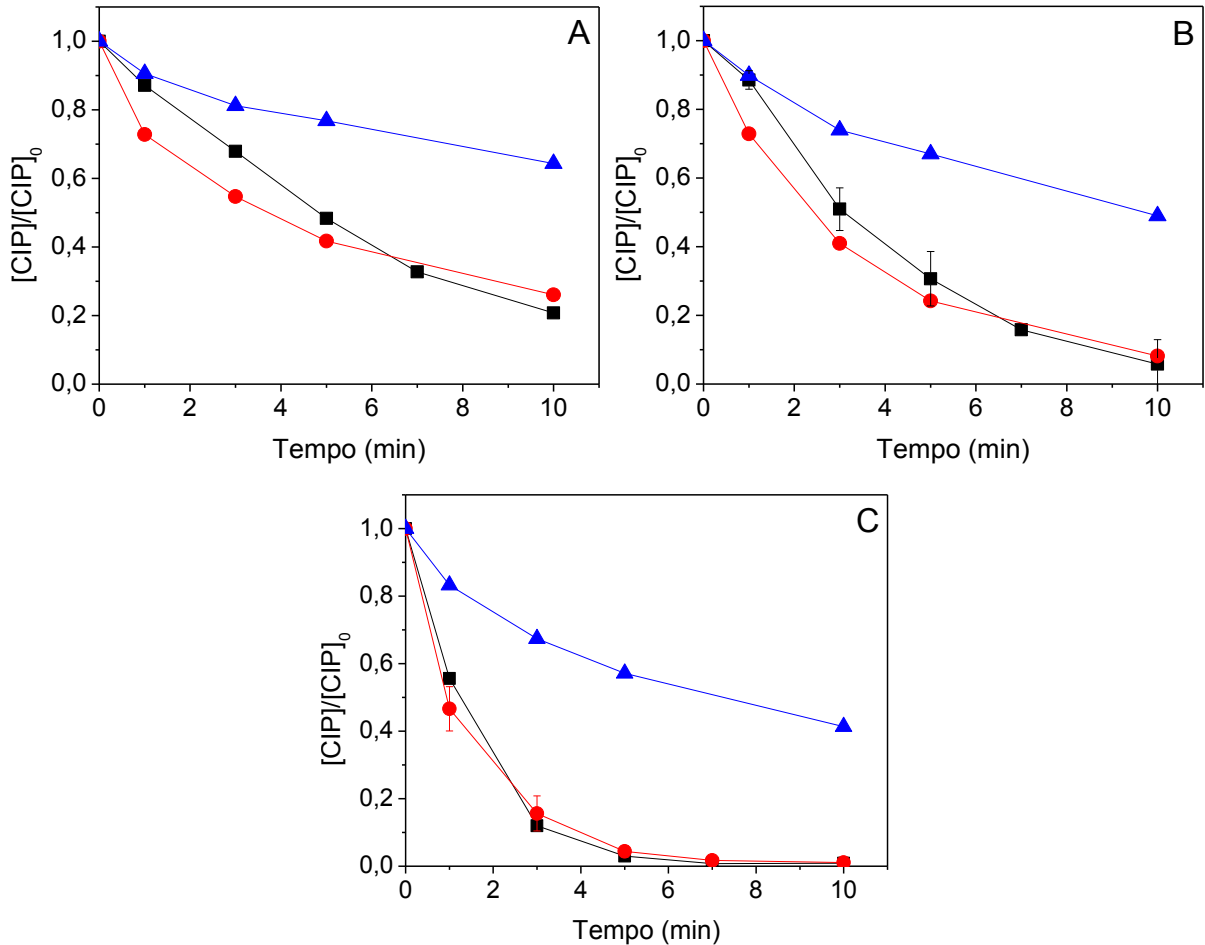


degradação do antibiótico variou entre 10 a 54% na presença de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , com o aumento do pH de 2,5 para 6,5 (**Fig. 45C**). O que demonstra a importância do ferro complexado para a degradação de CIP.

Também foram realizados experimentos variando-se a concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fecit simultaneamente, mantendo-se a razão da concentração  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fecit}$  sempre em 50, contudo, variando a razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CIP}$  em 49, 123 e 308 (**Fig. 46**). Pode-se observar por meio da **Figura 46A**, que a razão  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CIP} = 49$  onde foram utilizadas as menores concentrações dos reagentes ( $\text{Fecit} = 2,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 130 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), resultou em aproximadamente 76% de degradação de CIP em 10 minutos de reação em pH 2,5 e pH 4,5, já em pH 6,5 houve 36% de degradação.

No caso das maiores concentrações dos reagentes ( $\text{Fecit} = 16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 800 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), a constante de velocidade de degradação de CIP foi de 0,70 e 0,58  $\text{min}^{-1}$ , em pH 2,5 e 4,5, respectivamente, com oxidação total do fármaco em apenas 7 minutos de tratamento, enquanto que em pH 6,5,  $k_{\text{obs}}$  foi bem menor (0,033  $\text{min}^{-1}$ ) e remoção de 58,7% de CIP em 10 minutos (**Fig. 46C**).

Vale ressaltar, que a degradação de CIP usando Fecit é praticamente independente do pH até pH 4,5, em todas as razões  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CIP}$  aqui estudadas, no entanto, decrescendo consideravelmente em pH 6,5. Chen et al. (2011) relataram que a produção de  $\bullet\text{OH}$  é dependente da razão molar entre  $\text{Fe}^{3+}/\text{citrato}$  e também do pH do meio. Com a razão molar 10/50 entre  $\text{Fe}^{3+}$  e citrato, respectivamente, a geração de  $\bullet\text{OH}$  em função do pH foi maior em pH 3 e deve-se ao fato de que entre pH 3 a 5 as espécies mais fotoativas do complexo  $\text{Fe}(\text{III})\text{-citrato}$  são encontradas em maiores proporções, e com o aumento do pH para valores maiores que 6, espécies menos fotoativas deste complexo se fazem presente em maior quantidade.



**Figura 46.** Influência da concentração inicial de Fecit/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH na degradação de CIP. (A)  $\text{Fe} = 2,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 130 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CIP} = 50$ ), (B)  $\text{Fe} = 6,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 320 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CIP} = 123$ ) e (C)  $\text{Fe} = 16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 800 \mu\text{mol L}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CIP} = 308$ ). Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ . (■) pH = 2,5, (●) pH = 4,5 e (▲) pH = 6,5.

#### 4.7.1 Fotodegradação de CIP em baixas concentrações em amostras de ETE pelo processo foto-Fenton

A degradação de CIP ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi estudada utilizando-se os reagentes de Fenton (Fecit e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em baixa concentração nas duas matrizes de efluentes de ETE e os resultados comparados com a água destilada.

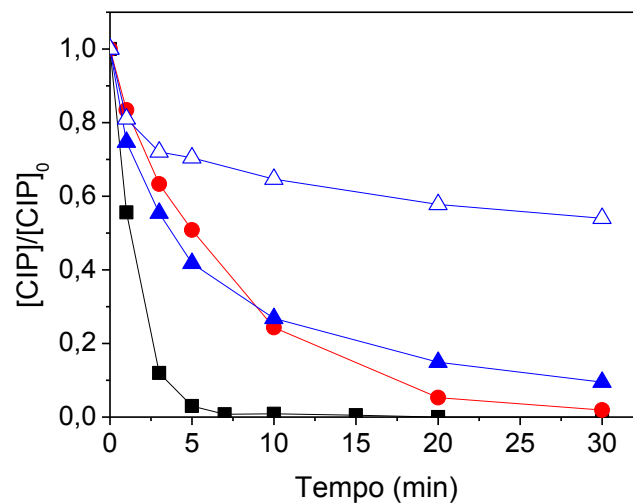
Recentemente, alguns trabalhos têm relatado a degradação de contaminantes orgânicos por diferentes POA em diferentes amostras fazendo uso de baixas concentrações de reagentes (KLAMERTH et al., 2009; KLAMERTH et al., 2010;

PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012a; PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012b). Prieto-Rodriguez et al. (2013) relatam que a utilização de baixa concentração de  $\text{TiO}_2$  para tratar contaminantes presentes em efluentes de ETE é bastante interessante, pois é mais fácil recuperar e reutilizar o catalisador inicialmente adicionado, e além disso, evita que grandes quantidades de  $\text{TiO}_2$  sejam usadas para tratar uma água que já foi previamente tratada. Em outro trabalho, Prieto-Rodriguez et al. (2012) observaram a degradação de 75% de sulfametoxazol (previamente adicionado à amostra -  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) utilizando  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em um efluente de ETE durante 100 minutos de irradiação.

Em nossos experimentos foi observada rápida oxidação de CIP quando usados Fecit ( $16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $800 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em água destilada, pois em 7 minutos, a concentração de CIP já estava abaixo do limite de quantificação. Entretanto, na presença dos efluentes de ETE, foi observado um decréscimo em  $k_{\text{obs}}$  ( $0,139$  e  $0,126 \text{ min}^{-1}$ , efluentes de ETE1 e 2, respectivamente), em relação à AD ( $k_{\text{obs}} = 0,704 \text{ min}^{-1}$ ), com remoção de 97,9 e 90,6% em 30 minutos de experimento, na mesma ordem (**Fig. 47**), o que não ocorreu quando altas concentrações dos reagentes foram utilizadas (item 4.6.4).

No caso do uso de baixas concentrações dos reagentes, a competição entre as moléculas de CIP e os compostos orgânicos presentes nos efluentes de ETE pelos  $\bullet\text{OH}$  gerados, pode ter um papel muito importante, haja visto a diminuição significativa na constante de velocidade inicial nestes experimentos. Outro experimento foi realizado com concentrações menores dos reagentes ( $[\text{Fecit}] = 6,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 320 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), no efluente de ETE com o maior teor de COT (ETE2). Houve apenas 45,8% de degradação de CIP em 30 minutos de experimento (**Fig. 47**), um decréscimo significativo.

Em um estudo de degradação de 9 contaminantes orgânicos ( $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , cada) em um efluente sintético foram necessários 33 minutos de irradiação pra que 8 destes compostos estivessem abaixo do LQ, enquanto que o inseticida isoproturon foi detectado até 38 minutos (KLAMERTH et al.. 2009). Entretanto, naquele caso, a concentração inicial de ferro era aproximadamente 5 vezes maior à utilizada em nossos experimentos.



**Figura 47.** Influência da matriz na oxidação de CIP durante irradiação com lâmpada de luz negra por processo foto-Fenton. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fecit}] = 16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 800 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ . (■) AD, (●) ETE1 e (▲) ETE2. Símbolo aberto:  $[\text{Fecit}] = 6,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 320 \mu\text{mol L}^{-1}$

A degradação de CIP ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) em efluentes de ETE mostrou-se eficiente, pois em 30 minutos de irradiação, houve mais de 90% de remoção deste antibiótico na amostra com o maior teor de COT, utilizando-se concentrações de ferro 17 vezes menores do que o limite máximo para descarte de ferro dissolvido em efluentes ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) estabelecido pelo CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011). Entretanto o efeito da matriz foi muito maior quando utilizadas baixas concentrações dos reagentes em comparação às altas concentrações.

#### 4.8 Comparação da degradação de CIP e SER pelos processos $\text{Fe}^0$ e foto-Fenton

Os parâmetros para comparar a eficiência de degradação dos fármacos podem incluir: tempo de tratamento, demanda de energia e consumo de reagentes. Neste trabalho, os processos foto-Fenton e  $\text{Fe}^0$  foram comparados apenas no que diz respeito ao tempo para degradação e mineralização dos fármacos, entretanto, os custos operacionais não foram computados.

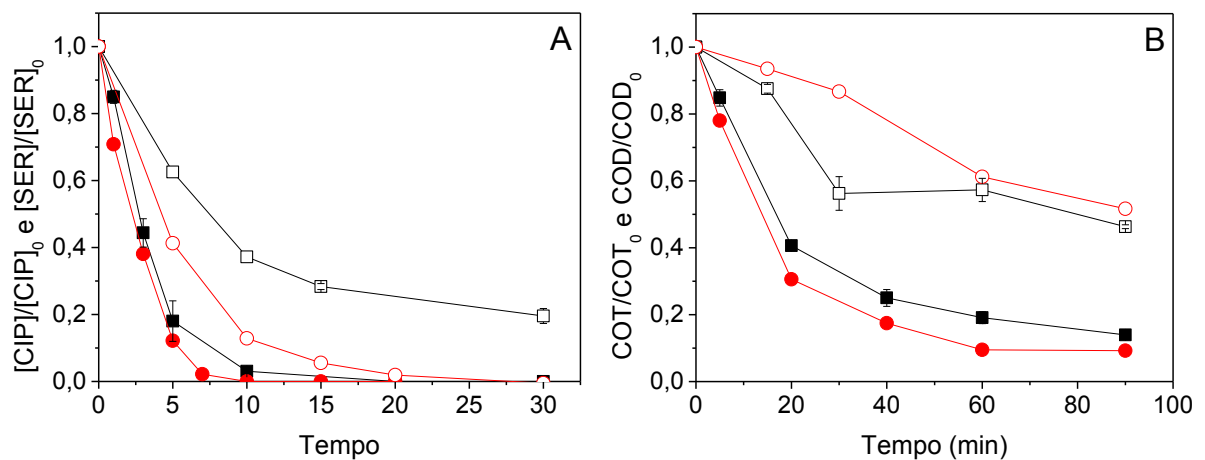
O processo foto-Fenton mostrou ter maior eficiência na degradação dos fármacos em relação ao processo  $\text{Fe}^0$ , pois, ocorreu total oxidação destes em apenas 10 minutos, ao passo que utilizando-se o processo  $\text{Fe}^0$  total degradação de SER foi alcançada em 30 minutos de experimento, e 81% de degradação de CIP no mesmo intervalo (**Fig. 48A**).

No que diz respeito à remoção de COT, a maior eficiência foi também alcançada quando empregado o processo foto-Fenton com aproximadamente 88% de remoção de COT em 90 minutos de irradiação, em comparação ao processo  $\text{Fe}^0$ , onde no mesmo intervalo 51% de COD foi removido (**Fig. 48B**).

Os dois processos são baseados na reação entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para a geração do  $\cdot\text{OH}$  e a consequente degradação do composto alvo. Entretanto, o processo  $\text{Fe}^0$  é um sistema heterogêneo, e a reação de Fenton é dependente da geração de  $\text{Fe}^{2+}$  que ocorre a partir da oxidação do ferro metálico, bem como da formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerada *in situ*, enquanto que o outro processo é homogêneo, e os reagentes adicionados já estão disponíveis para a reação, o que explica a maior eficiência tanto da oxidação quanto da mineralização dos fármacos.

Existe a limitação do pH ótimo que se encontra entre 2,5-3,0 para os dois processos. Contudo, é possível trabalhar em valores de pH próximos ao neutro com a utilização de complexantes orgânicos, como por exemplo oxalato e citrato no processo foto-Fenton.

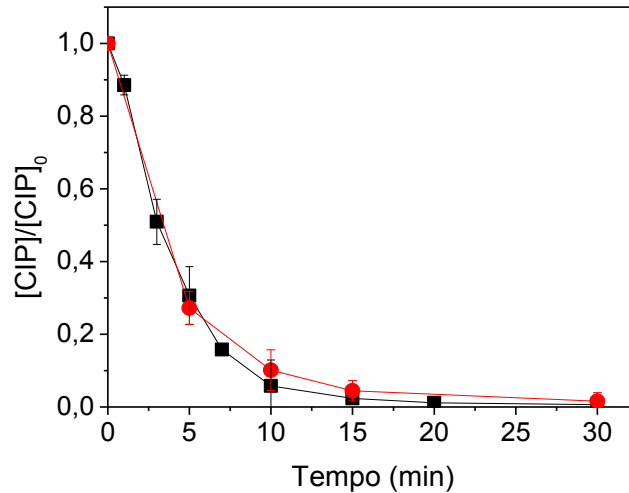
As altas concentrações de  $\text{Fe}^0$  usadas em relação ao composto alvo e a consequente geração de lodo (óxidos e hidróxidos de ferro) proveniente da oxidação do ferro nos sistema  $\text{Fe}^0$  é uma desvantagem. Entretanto, o uso de rejeitos de ferro ( $\text{Fe}^0$  milimétrico) da indústria de metalurgia no tratamento de águas é uma alternativa para diminuir os custos com reagentes. Além disso, a não necessidade do ajuste final do pH é outra vantagem, tendo-se em vista que este aumenta e se estabiliza próximo à neutralidade.



**Figura 48.** Comparação dos processos foto-Fenton (símbolos fechados) e  $\text{Fe}^0$  (símbolos abertos) na degradação (A) e mineralização (B) de CIP (■) e SER (●) em água destilada. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = [\text{SER}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ ;  $[\text{Fe}^0] = 10,0 \text{ g L}^{-1}$  (20 mesh);  $[\text{FeOx}] = 0,16 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Os processos  $\text{Fe}^0$  e foto-Fenton na presecção de ligantes mostraram ter grande eficiência na degradação de CIP em baixas concentrações (Fig. 49). Praticamente não houve diferença na degradação do antibiótico quando aplicados os dois processos. Apesar da maior velocidade inicial de degradação obtida pelo processo

foto-Fenton ( $k_{obs} = 0,24 \text{ min}^{-1}$ ), em relação ao processo  $\text{Fe}^0$  ( $k_{obs} = 0,21 \text{ min}^{-1}$ ), total degradação do fármaco foi alcançada em 15 e 30 minutos, na mesma ordem.



**Figura 49.** Comparação dos processos foto-Fenton (■) e  $\text{Fe}^0$  (●) na degradação de baixa concentração de CIP em água destilada. Condições experimentais:  $[\text{CIP}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pHi} = 2,5$ ;  $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$  (200 mesh);  $[\text{EDTA}] = 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fecit}] = 6,4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 320 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Assim, a degradação dos fármacos em altas concentrações ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) por processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente tanto na degradação destes, bem como na mineralização, entretanto, em baixas concentrações ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), praticamente não houve diferença na degradação de CIP pelos dois processos.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a degradação do antibiótico ciprofloxacino (CIP) e do antidepressivo sertralina (SER) pelos processos ferro zero ( $\text{Fe}^0$ ) e foto-Fenton. Após a avaliação das condições dos ensaios de degradação dos fármacos em água destilada, (concentração e tamanho de partícula de ferro, pH, adição de ligantes orgânicos e íons inorgânicos, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) os processos foram aplicados em amostras de dois efluentes finais de estações de tratamento de esgoto (ETE).

Com relação ao processo ferro zero na ausência de  $\text{O}_2$ , ao contrário de CIP, ocorreu alta remoção de SER, entretanto, sem remoção de COD durante todo o tratamento, o que demonstra a importância do meio aeróbio para a mineralização.

As maiores concentrações de  $\text{Fe}^0$  (20 mesh) promoveram as maiores velocidades iniciais de oxidação de CIP e SER, entretanto, tendendo a um patamar em  $10 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^0$ , devido ao aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerado em consequência da rápida dissolução do  $\text{Fe}^0$ . No entanto, a remoção final de COD foi favorecida pelas maiores concentrações de  $\text{Fe}^0$ . O mesmo comportamento foi observado em baixa concentração, apesar da menor concentração inicial de  $\text{Fe}^0$ .

Altas concentrações de íons  $\text{Fe}^{2+}$  gerados também foram observadas quando a partícula de menor diâmetro (200 mesh) foi utilizada, resultando no decréscimo da degradação dos fármacos, devido ao sequestro de  $\bullet\text{OH}$  pelo excesso de  $\text{Fe}^{2+}$ , ainda que esta partícula apresentasse maior área superficial específica. A menor partícula (200 mesh) também levou a um rápido aumento do valor de pH de 2,5 para 6,5 em 15 minutos. Experimentos com o controle do pH em 2,5 não resultaram em melhora significativa da eficiência de degradação. Neste caso, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerado foi de aproximadamente  $11 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $614 \text{ mg L}^{-1}$ ) pela partícula de 200



mesh. Entretanto, a degradação de CIP em baixa concentração mostrou efeito inverso em relação à alta concentração. Neste sistema, a remoção foi muito maior na presença de  $\text{Fe}^0$  200 mesh em relação à partícula de 20 mesh, alcançando 95% em 120 minutos de experimento e geração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $1,02 \text{ mmol L}^{-1}$ .

A contribuição da adsorção dos fármacos e carbono orgânico dissolvido (COD) nas partículas de ferro foi estimada por meio de um procedimento de dissolução ácida em ultrassom, e mostrou que o aumento do pH inicial de 2,5 para 6,5 resultou na diminuição da degradação e aumento da adsorção de CIP e COD, sendo que este último mostrou ser o único mecanismo de remoção de  $\text{COD}_{\text{CIP}}$  em pH 6,5. Entretanto, a adsorção de SER teve um papel negligenciável, devido à pequena interação entre suas moléculas e os óxidos e hidróxidos de ferro gerados durante a reação. O aumento de pH também afetou a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, a contribuição do  $\bullet\text{OH}$  no processo de degradação, o que foi confirmado por uma redução drástica na degradação de CIP quando metanol ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foi adicionado ao sistema para o sequestro de  $\bullet\text{OH}$  em pH 2,5, ao contrário dos valores de pH mais elevados.

A adição de ligantes orgânicos e íons inorgânicos pouco afetou a degradação de CIP e SER por  $\text{Fe}^0$ . Entretanto, em baixa concentração, total oxidação de CIP foi alcançada em 30 e 60 minutos somente quando cloreto ou EDTA estavam presentes, respectivamente, utilizando a partícula de 200 mesh.

A baixa porcentagem de fluoreto gerada durante o processo de degradação por  $\text{Fe}^0$  indica a presença de intermediários fluorados, o que foi confirmado pela técnica de CLAE-EM. Em geral, os intermediários formados são produto de reações de hidroxilação do anel quinolônico e sua conseqüente abertura, havendo também a

substituição do átomo de flúor por um  $\bullet\text{OH}$  com sua consequente remoção da molécula, o que é coerente com uma parcial desfluoração da molécula de CIP.

Embora o efluente de ETE2 tenha teor de carbono (orgânico e inorgânico) muito maior que o efluente de ETE1, a eficiência de remoção dos fármacos pelo processo  $\text{Fe}^0$  presentes neste efluente foi semelhante aos resultados obtidos em água destilada (AD) tanto em pH 2,5 quanto em pH 6,5. Entretanto, a remoção de COD em pH 6,5 quando em efluente de ETE foi muito menor do que em AD, devido à menor contribuição da adsorção. Assim, o processo  $\text{Fe}^0$  pode ser aplicado à degradação destes fármacos presentes em efluentes de ETE. Além disso, descartes de ferro da indústria podem ser utilizados como fonte de ferro para que os custos do processo sejam menores.

O processo foto-Fenton mostrou-se eficiente na degradação dos fármacos, pois total oxidação destes ocorreu em aproximadamente 10 minutos com remoção de carbono orgânico total (COT) de 85% no final do experimento.

A espécie de ferro mostrou ter influência na oxidação destes compostos, sendo que o uso de complexantes de ferro como oxalato e citrato aumentou a velocidade de degradação inicial dos fármacos com teor de COT residual de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ , semelhante à degradação na presença de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , o que indica que, apesar da carga orgânica proveniente dos complexos, estes também estão sendo mineralizados.

Entretanto, a degradação dos fármacos em meio próximo à neutralidade só foi possível na presença de tais complexos. Em baixas concentrações, a degradação de CIP foi maior na presença de citrato em relação ao  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , e foi independente

do pH até 4,5, demonstrando a importância da espécie de ferro mesmo quando em baixa concentração.

A degradação dos fármacos pelo processo foto-Fenton não foi prejudicada na presença de efluente de ETE pelo processo foto-Fenton, pois em 7 e 10 minutos de irradiação, SER e CIP, respectivamente, já estavam abaixo do limite de quantificação do método. Além disso, o COT removido foi maior na presença dos efluentes de ETE em relação à AD, principalmente no efluente de ETE2, para o qual o teor de carbono total era maior. Entretanto, a matriz influenciou fortemente a degradação de CIP em baixas concentrações em relação à AD, já que neste caso, a maior razão carbono total/CIP acarretou maior consumo do radical.

Comparando-se os processos  $\text{Fe}^0$  e foto-Fenton na degradação dos fármacos, o segundo foi mais eficiente tanto na degradação destes como na mineralização, por se tratar de um sistema homogêneo com o ferro solúvel e  $\text{H}_2\text{O}_2$  sendo adicionados à solução, ao passo que o processo  $\text{Fe}^0$  é um sistema heterogêneo e estes reagentes são gerados *in situ*. Entretanto, a mudança do pH final de ácido para próximo ao neutro, permite o tratamento de efluentes sem a necessidade do ajuste final de pH, além de possibilitar o acoplamento deste processo como um pré-tratamento à etapa biológica para o tratamento de efluentes.

Em baixas concentrações, a degradação nos sistemas Fecit/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV e  $\text{Fe}^0$ /EDTA foi muito semelhante uma vez que rápida degradação de CIP foi alcançada em ambos processos com mesmo tempo de tratamento, o que, na prática, demonstra que ambos os processos, poderiam ser aplicados para a degradação de CIP em baixas concentrações.

A avaliação da degradação de contaminantes emergentes em efluentes de ETE é muito importante, tendo em vista o potencial adverso destes no ambiente aquático os quais não são removidos pelos processos de tratamentos de efluentes convencionais. Desta maneira, o estudo e aplicação dos processos foto-Fenton e  $\text{Fe}^0$ , sobretudo utilizando baixas concentrações de reagentes, visa minimizar os problemas decorrentes da contaminação ambiental causada pelos fármacos residuais, uma vez que contribui eficientemente para a degradação destes contaminantes, melhorando a qualidade do recurso hídrico para o qual estes efluentes são direcionados após o tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n. 1/2, p. 117-127, 1994.
- ADACHI, F.; YAMAMOTO, A.; TAKAKURA, K-I.; KAWAHARA, R. Occurrence of fluoroquinolones and fluoroquinolone-resistance genes in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 444, n.1, p. 508-514, 2013.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 44, de 17 de agosto de 2009**. Aprova o regulamento técnico Mercosul sobre “lista de substâncias corantes permitidas para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes” e dá outras providências. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/1b97c0804c58f1bfb8f9f8dc39d59d3e/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+44,+de+09+de+agosto+de+2012.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 15 fev. 2013.
- ALEKSANDRA, J.; GROS, M.; GINEBREDA, A.; CESPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1165-1176, 2011.
- AL-AHMAD, A.; DASCHNER, F, D.; KÜMMERER, K. Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 37, n. 2, p. 158-163, 1999.
- AN, T.; YANG, H.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; NIE, X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3/4, p. 288-294, 2010.
- ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, A. E.; NICKLAS, P. Pharmaceutical in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.
- ARISTILDE, L.; SPOSITO, G. Binding of ciprofloxacin by humic substances: a molecular dynamics study. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n.1, p. 90-98, 2010.
- ARSLAN-ALATON, I. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. **Journal of Environmental Management**, v. 82, n. 2, p. 145-154, 2007.
- AUGER, J. P.; RICHARD, C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 93, n. 2/3, p. 193-198, 1996.
- BACALONI, A.; CAVALIERE, C.; FABERI, A.; FOGLIA, P.; SAMPERI, R.; LAGANA, A. Determination of isoflavones and coumestrol in river water and domestic wastewater sewage treatment plants. **Analytica Chimica Acta**, v. 531, n. 2, p. 229-237, 2005.

BADER, H.; STURZENEGGER, V.; HOIGNÉ, J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). **Water Research**, v. 22, n. 9, p. 1109-1115, 1988.

BALMER, M.; SULZBERGER, B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 14, p. 2418-2424, 1999.

BALZANI, V.; CARASSITI, V. **Photochemistry of coordination compounds**. 2nd ed. London: Academic Press, 1970.

BARBENI, M.; MINERO, C.; PELLIZZETI, L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 16, n. 10/12, p. 2225-2232, 1987.

BARBUSINKI, K.; FILIPEK, K. Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 10, n. 4, p. 207-2012, 2001.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n.10, p. 14-16, 2003.

BARNES, K. K.; KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; ZAUGG, S. D.; MEYER, M. T.; BARBER, L. B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States-I) Groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 402, n. 2/3, p. 192-200, 2008.

BASFAR, A. A.; MOHAMED, K. A.; AL-ABDULY, A. J.; AL-SHAHRANI, A. A. Radiolytic degradation of atrazine aqueous solution containing humic substances. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 2, p. 948-953, 2009.

BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation - iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 8-13, 2012.

BATT, A. L.; BRUCE, I. B.; AGA, D. S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 2, p. 295-302, 2006.

BATT, A. L.; KIM, S.; AGA, D. S. Comparison of the occurrence of antibiotics in four full-scale wastewater treatment plants with designs and operations. **Chemosphere**, v. 68, n. 3, p. 428-435, 2007.

BATT, A. L.; SNOW, D. D.; AGA, D. S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1963-1971, 2006.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 33-39, 2007.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1/2, p. 94-99, 2010.

- BAUTITZ, I. R.; VELOSA, A. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam. **Chemosphere**, v. 88, n. 6, p. 688-692, 2012.
- BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 597-603, 2009.
- BOHM, H. J.; BANNER, D.; BENDELS, S.; KANSY, M.; KUHN, B.; MULLER, K.; OBST-SANDER, U.; STAHL, M. Fluorine in medicinal chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 320-330, 2008.
- BONGAERTS, G. P.; HOOGKAMP-KORSTANJE, J. A. *In vitro* activities of BAY Y3118, ciprofloxacin, ofloxacin and fleroxacin against gram-positive and gram-negative pathogens from respiratory tract and soft tissue infections. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 37, n. 7, p. 2017-2019, 1993.
- BORAKE, A. D.; CHOI, W. Zero-valent aluminium for oxidative degradation of aqueous organic pollutants. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 18, p. 7130-7135, 2009.
- BOSCH, M. E.; SÁNCHEZ, A. J. R.; ROJAS, S. F.; OJEDA, C. B. Analytical methodologies for the determination of sertraline. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 48, n. 5, p. 1290-1302, 2008.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, J. M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 16 set. 2013.
- BRATSCH, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 1, p. 1-21, 1989.
- BROOKS, B. W.; CHAMBLISS, C. K.; STANLEY, J. K.; RAMIREZ, A.; BANKS, K. E.; JOHNSON, R. D.; LEWIS, R. J. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 2, p. 464-469, 2005.
- BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D. B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 2/3, p. 772-783, 2006.
- BUENO, M. J. M.; AGÜERA, A.; HERNANDO, M. D.; GÓMEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Evaluation of various liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry operation modes applied to the analysis of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 32, p. 5995-6002, 2009.

- CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic survey of therapeutic drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 7, p. 1241-1248, 2003.
- CAMACHO-MUÑOZ, M. D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Presence of pharmaceutically active compounds in Doñana Park (Spain) main watersheds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1/3, p. 1159-1162, 2010.
- CAO, M.; WANG, L.; WANG, L.; CHEN, J.; LU, X. Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 90, n. 8, p. 2303-2308, 2013.
- CARLSON, J. C.; ANDERSON, J. C.; LOW, J. E.; CARDINAL, P.; MacKENZIE, S. D.; BEATTIE, S. R.; CHALLIS, J. K.; BENNETT, R. J.; MERONEK, S. S.; WILKS, R. P. A.; BUHAY, W. M.; WONG, C. S.; HANSON, M. L. Presence and hazards of nutrients and emerging organic micropollutants from sewage lagoon discharges into Dead Horse Creek, Manitoba, Canada. **Science of the Total Environment**, v. 445/446, n. 15, p. 64-78, 2013.
- CATALDO, D. A.; McFADDEN, K. M.; GARLAND, T. R.; WILDUNG, R. E. Organic constituents and complexation of nickel (Ni), iron (Fe), cadmium (II) and plutonium (IV) in soybean xylem exudates. **Plant Physiology**, v. 86, p. 734-739, 1988.
- CHEN, J.-L.; AL-ABED, S. R.; RYAN, J. A.; LI, Z. Effect of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 3, p. 243-254, 2001.
- CHEN, Y.; LIU, Z.; WANG, Z.; XUE, M.; ZHU, X.; TAO, T. Photodegradation of propranolol by Fe(III)-citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 202-208, 2011.
- CHEN, Y.; WU, F.; LIN, Y.; DENG, N.; BAZHIN, N.; GLEBOV, E. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n.1/2, p. 360-365, 2007.
- CHOE, S.; LILJESTRAND, H. M.; KHIM, J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. **Applied Geochemistry**, v. 19, n. 3, p. 335-342, 2004.
- CHU, S.; METCALFE, C. D. Analysis of paroxetine, fluoxetine and norfluoxetine in fish tissues using pressurized liquid extraction, mixed mode solid phase extraction cleanup and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1/2, p. 112-118, 2007.
- CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 185-194, 2003.
- CLEUVERS, M. Initial risk assessment for three  $\beta$ -blockers found in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 59, n. 2, p. 199-205, 2005.
- CRANE, M.; WATTS, C.; BOUCARD, T. Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 1, p. 23-41, 2006.
- CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 127-134, 1999.



- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle changes? **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 907-938, 1999.
- DE BEL, E.; DEWULF, J.; DE WITEE, B.; VAN LANGENHOVE, H.; JANSSEN, C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. **Chemosphere**, v. 77, n. 2, p. 291-295, 2009.
- DE LAAT, J.; LE, T. G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 1811-1818, 2005.
- DELORENZO, M. E.; FLEMING, J. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, n. 2, p. 203-210, 2008.
- DENG, N. S.; WU, F.; LUO, F.; XIAO, M. Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 36, n. 15, p. 3103-3112, 1998.
- DENG, Y.; ROSARIO-MUNIZ, E.; MA, X. Effects of inorganic anions on Fenton oxidation of organic species in landfill leachate. **Waste Management and Research**, v. 30, n. 1, p. 12-19, 2010.
- DE WITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; DE RUYCK, M.; VAN LANGENHOVE, H. Critical points in the analysis of ciprofloxacin by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1140, n.1/2, p. 126-130, 2007.
- DE WITTE, B.; DEWULF, J.; DEMEESTERE, K.; DE VYVERE, V. V.; DE WISPELAERE, P.; VAN LANGENHOVE, H. Ozonation of ciprofloxacin in water: HRMS identification of reaction products and pathways. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 4889-4895, 2008.
- DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. **Water Research**, v. 39, n. 2/3, p. 403-411, 2005.
- DONG, J.; YONGSHENG, Z.; RAN, Z.; RUI, Z. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. **Journal of Environmental Science-China**, v. 22, n. 11, p. 1741-1747, 2010.
- DONG, M. M.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Photochemical formation of hydroxyl radical from effluent organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 3788-3794, 2013.
- DORIVAL-GARCÍA, N.; ZAFRÁ-GÓMEZ, A.; CANTARERO, S.; NAVALÓN, A.; VÍLCHEZ, J. L. Simultaneous determination of 13 quinolones antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra performance chromatography-tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 323-333, 2013.
- DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; SAN MARTÍN, I.; AGUIRRE, M. Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant. **Solar Energy**, v. 84, n. 7, p. 1193-1200, 2010.

- ESCHER, B. I.; BAUMGARTNER, R.; KOLLER, M.; TRELLER, K.; LIENERT, J.; McCARDELL, C. D. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 75-92, 2002.
- ESPLUGAS, S.; BILA, D.; KRAUSE, L.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 631-642, 2007.
- FANG, Z.; QIU, X.; CHEN, J.; QIU, X. Degradation of metronidazole by nanoscale zero-valent metal prepared from steel pickling waste liquor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1/2, p. 221-228, 2010.
- FANG, Z.; CHEN, J.; QIU, X.; QIU, X.; CHENG, W.; ZHU, L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. **Desalination**, v. 268, n. 1/3, p. 60-67, 2011.
- FARRÉ, M. J.; DOMEÉNECH, X.; PERAL, J. Combined photo-Fenton and biological treatment for Diuron and Linuron removal from water containing humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1/2, p. 167-174, 2007.
- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hidroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.
- FAUST, B. C.; ZEEP, R. G. Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: role in the chemistry of atmospheric and surface water. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 2417-2522, 1993.
- FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A mini review. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, 2000.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.
- FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.
- FJORDBØGE, A. S.; RIIS, C.; CHRISTENSEN, A. G.; KJELDSEN, P. ZVI-Clay remediation of a chlorinated solvent source zone, Skuldelev, Denmark: 1. Site description and contaminant source mass reduction. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 140/141, p. 56-66, 2012.
- FLAHERTY, C. M.; DODSON, S. I. Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction. **Chemosphere**, v. 61, n. 2, p. 200-207, 2005.
- FORAN, C. M.; WESTON, J.; SLATTERY, M.; BROOKS, B. W.; HUGGETT, D. B. Reproductive assessment of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) following a four-week fluoxetine (SSRI) exposure. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 46, n. 4, p. 511-517, 2004.
- FORTUNE, W. B.; MELLON, M. G. Determination of iron with o-phenanthroline. **Industrial Engineering Chemistry: Analytical Edition**, v.10, p. 60-64, 1938.

FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 175-182, 2011.

GAO, H.; ZEPP, R. G. Factors influencing photoreaction of dissolved organic matter in a coastal river of Southeastern United States. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 19, p. 2940-2946, 1998.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, n. 11, p. 1008-1022, 2008.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro river basin: removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment. **Environmental International**, v. 37, n. 2, p. 462-73, 2011.

GHAUCH, A. Degradation of benomyl, picloram, and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder. **Chemosphere**, v. 43, n. 8, p. 1109-1117, 2001.

GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H. A. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 5, p. 1626-1635, 2009.

GÓMEZ, M. J.; PETROVIC, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 224-233, 2006.

GÓMEZ, M. J.; MARTÍNEZ-BUENO, M. J. LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 993-1002, 2007.

GONZÁLEZ, S.; BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. Advanced liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 2, p. 116-124, 2007.

GU, C.; KARTHIKEYAN, K. G. Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 23, p. 9166-9173, 2005.

GUO, J.; DU, Y.; LAN, Y.; MAO, J. Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe(III) and citric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2/3, p. 2083-2088, 2011.

HAAG, W. R.; YAO, C. D. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 1005-1013, 1992.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London: Part A**, v. 134, p. 332-351, 1934.

HALLING-SØRENSEN, B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 731-739, 2000.

HALLING-SØRENSEN, B.; SENGELOV, G.; TJORNELUND, J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 42, n. 3, p. 263-271, 2002.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, N. S.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN LÜTZHØFT, H. C.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HE, Y.; GAO, J-F.; FENG, F-Q.; LIU, C.; PENG, Y-Z.; WANG, S-Y. The comparative study on the rapid decolorization of azo, anthraquinone and triphenylmethane dyes by zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, n. 1, p. 8-18, 2012.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1/2, p. 5-17, 2002.

HENRY, T. B.; BLACK, M. C. Acute and chronic toxicity of fluoxetine (selective serotonin reuptake inhibitor) in western mosquitofish. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 54, n. 2, p. 325-330, 2008.

HERNANDO, M. D.; HEATH, E.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Trace-level determination of pharmaceuticals residues by LC-MS/MS in natural and treated waters. A pilot-survey study. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 6, p. 985-991 2006.

HUANG, Y. H.; ZHANG, T. C. Reduction of nitrobenzene and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems. **Water Research**, v. 40, n. 16, p. 3075-3082.

HUG, S. J.; LEUPIN, O. Iron-catalyzed oxidation of arsenic (III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 12, p. 2734-2742, 2003.

HWANG, S.; HULLING, S. G.; KO, S. Fenton-like degradation of MTBE: effects of iron counter anion and radical scavengers. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 563-568, 2010.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PASCARELLA, L.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. **Science of Total Environment**, v. 346, n. 1/3, p. 87-98, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico 2008**. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB\\_2008.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf)>. Acesso em: 05 jan. 2012.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, v. 84, n. 9, p. 3-8, 2012.

JOBLING, S.; NOLAN, M.; TYLER, C. R.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J. P. Widespread sexual disruption in wild fish. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 17, p. 2498-2506, 1998.

JOHNSON, T. L.; FISH, W.; GORBY, Y. A.; TRATNYEK, P. G. Degradation of carbon tetrachloride by iron metal: complexation effects on the oxide surface. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 29, n. 4, p. 379-398, 1988.

JOO, S. H.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 7, p. 2242-2247, 2004.

JOO, S. H.; FEITZ, A. J.; SEDLAK, D. L.; WAITE, T. D. Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 5, p. 1263-1268, 2005.

JURADO, A.; VÁZQUEZ-SUÑÉ, E.; CARRERA, J.; LÓPEZ De ALDA, M.; PUJADES, E.; BARCELÓ, D. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of the Total Environment**, v. 440, n. 1, p. 82-94, 2012.

KANEL, S. R.; MANNING, B.; CHARLET, L.; CHOI, H. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 5, p. 1291-1298, 2005.

KANG, S-H.; CHOI, W. Oxidative degradation of organic compounds using zero-valent iron in the presence of natural organic matter serving as an electron shuttle. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 3, p. 878-883, 2009.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of Total Environment**, v. 361, n. 1/3, p. 196-207, 2006.

KATSOYIANNIS, I. A.; RUETTIMANN, T.; HUG, S. J. pH dependence of Fenton reagent generation and As (III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 19, p. 7424-7430, 2008.

KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Ligand-enhanced reactive oxidant generation by nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 18, p. 6936-6941, 2008a.

KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 1262-1267, 2008b.

KEPCZYNSKI, M.; CZOSNYKA, A.; NOWAKOWSKA, M. Photooxidation of phenol in aqueous nanodispersion of humic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 2/3, p. 198-205, 2007.

KEUM, Y-S.; LI, Q. X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 255-263, 2004.

KIM, J. S.; SHEA, P. J.; YANG, J. E.; KIM, J-E. Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron. **Environmental Pollution**, v. 147, n. 3, p. 634-641, 2007.

- KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 833-840, 2013.
- KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of photo-Fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 1792-1798, 2010a.
- KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at  $g\ L^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 545-554, 2010b.
- KLAMERTH, N.; MIRANDA, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and  $TiO_2$ . **Catalysis Today**, v. 144, n. 1/2, p. 124-130, 2009.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-12011, 2002.
- KOSJEK, T.; HEALTH, E. Occurrence, fate and determination of cytostatic pharmaceuticals in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 1065-1087, 2011.
- KOSJEK, T.; PERKO, S.; ZIGON, D.; HEATH, E. Fluorouracil in the environment: analysis, occurrence, degradation and transformation. **Journal of Chromatography A**, v. 1290, n. 17, p. 62-72, 2013.
- KÜMMERER, K. **Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks**. 3rd ed. Berlin: Springer, 2001.
- KÜMMERER, K. Resistance in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 54, n. 2, p. 311-320, 2004.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment: a review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, p. 417-434, 2009.
- KÜMMERER, K.; HENNINGER, A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluents. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 9, n.12, p. 1203-1214, 2003.
- KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 701-710, 2000.
- KWAN, C. Y.; CHU, W. Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in various iron-mediated oxidation systems. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4405-4412, 2003.
- LAINE, D. F.; BLUMENFELD, A.; CHENG, I. F. Mechanistic study of the ZEA organic pollutant degradation system: evidence for  $H_2O_2$ ,  $HO\cdot$ , and the homogeneous activation of  $O_2$  by  $Fe^{II}EDTA$ . **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 17, p. 6502-6508, 2008.

- LAJEUNESSE, A.; GAGNON, C.; SAUVÉ, S. Determination of basic antidepressants and their N-desmethyl metabolites in raw sewage and wastewater using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 14, p. 5325-5333, 2008.
- LAJEUNESSE, A.; BLAIS M.; BARBEAU, B.; SAUVÉ, S.; GAGNON, C. Ozone oxidation of antidepressants in wastewater - treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. **Chemistry Central Journal**, v. 7, p. 7-15, 2013.
- LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; DAZIO, S.; RUBINELLI, A.; PULGARIN, C. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 1, p. 34-40, 2007.
- LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Review emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012.
- LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751-755, 2007.
- LEE, C.; SEDLAK, D. L. Enhanced formation of oxidants from bimetallic nickel-iron nanoparticles in the presence of oxygen. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 22, p. 8528-8533, 2008.
- LEE, C.; KEENAN, C. R.; SEDLAK, D. L. Polyoxometalate-enhanced oxidation of organic compounds by nanoparticulate zero-valent iron and ferrous ion in the presence of oxygen. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 13, p. 4921-4926, 2008.
- LEE, H. B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, v. 1139, n. 1, p. 45-52, 2007.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- LEI, J.; LIU, C.; LI, F.; LI, X.; ZHOU, S.; LIU, T.; GU, M.; A, WU, Q. Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide-oxalate complex system under UVA irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1016-1024, 2006.
- LI, D.; YANG, M.; HU, J.; REN, L.; ZHANG, Y.; CHANG, H.; LI, K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 80-86, 2008.
- LI, K.; YEDILER, A.; YANG, M.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; WONG, M. H. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. **Chemosphere**, v. 72, n. 3, p. 473-478, 2008.
- LI, W.; NANABOINA, V.; ZHOU, Q.; KORSHIN, G. V. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products. **Water Research**, v. 46, n. 2, p. 403-412, 2012.

- LIN, A. Y-C.; TSAI, Y-T. Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 12, p. 3793-3802, 2009.
- LIN, A. Y-C.; YU, T-H.; LATEEF, S. K. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1/3, p. 1163-1169, 2009.
- LIN, S. H.; LIN, C. M.; LEU, H. G. Operation characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1735-1741, 1999.
- LINDBERG, R. H.; WENNBERG, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Screening of human antibiotic substances and determination of weekly mass flows in five sewage treatment plants in Sweden. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 3421-3429, 2005.
- LINDBERG, R. H.; OLOFSSON, U.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TYSKLIND, M.; ANDERSSON, B. A. V. Behaviour of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 3, 1042-1048, 2006.
- LIU, M-J.; LU, M-C. Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 277, n. 1/2, p. 155-163, 2007.
- LIPCZYNSKA-KOCHANY, E.; KOCJANY, J. Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH. **Chemosphere**, v. 73, n. 5, p. 745-750, 2008.
- LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385-393, 2011.
- LOWRY, G. V.; JOHNSON, K. M. Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zerovalent iron in a water/methanol solution. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 19, p. 5208-5216, 2004.
- LU, M.; WEI, X. Treatment of oilfield wastewater containing polymer by the batch activated sludge reactor combined with a zero valent iron/EDTA/air system. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2555-2562, 2011.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; RODRIGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2/4, p. 209-220, 2002.
- MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 31, n. 1, p. 241-250, 2003.
- MANDRIOLI, R.; SARACINO, M. A.; FERRARI, S.; BERARDI, D.; KENNDLER, E.; RAGGI M. A. HPLC analysis of the second-generation antidepressant sertraline and its main metabolite N-desmethylsertraline in human plasma. **Journal of Chromatography B**, v. 836, n. 1/2, p. 116-119, 2006.



- MARTÍNEZ-BUENO, M. J.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. J.; HERNANDO, M. D.; GARCÍA-REYES, J. F.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 24, p. 9372-9384, 2007.
- MARTINS, A. F.; VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; FRANK, C. S.; KÖNIG, A.; KÜMMERER, K. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study. **Clean**, v. 36, n. 3, p. 264-269, 2008.
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- MINAGH, E.; HERNAN, R.; O'ROURKE, K.; LYNNG, F. M.; DAVOREN, M. Aquatic ecotoxicity of the selective serotonin reuptake inhibitor sertraline hydrochloride in a battery of freshwater test species. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 2, p. 434-440, 2009.
- MOLDOVAN, Z. Occurrences of pharmaceutical and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1808-1817, 2006.
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia river, São Paulo state (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1462-1562, 2011.
- NAKADA, N.; TANISHIMA, T.; SHINOHARA, H.; KIRI, K.; TAKADA, H. Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3297-3303, 2006.
- NAKAMURA, Y.; YAMAMOTO, H.; SEKIZAWA, J.; KONDO, T.; HIRAI, N.; TATARAZAKO, N. The effects of pH on fluoxetine in Japanese medaka (*Oryzias latipes*): acute toxicity in fish larvae and bioaccumulation in juvenile fish. **Chemosphere**, v. 70, n. 5, p. 865-873, 2008.
- NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- NORADOUN, C. E.; CHENG, I. F. EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 18, p. 7158-7163, 2005.

- NORADOUN, C. E.; ENGELMANN, M. D.; McLAUGHLIN, M.; HUTCHESON, R.; BREEN, K.; PASZCZYNSKI, A.; CHENG, I. F. Destruction of chlorinated phenols by dioxygen activation under aqueous room temperature and pressure conditions. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 21, p. 5024-5030, 2003.
- NOWARA, A.; BURHENNE, J.; SPITELLER, M. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 1459-1463, 1997.
- OKAMURA, H.; SUGIYAMA, Y. Photosensitized degradation of irgarol 1051 in water. **Chemosphere**, v. 57, n. 7, 739-743, 2004.
- PAILLER, J-Y.; PFISTER, K. L.; HOFFMANN, L.; GUIGNARD, C. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 16, p. 4736-4743, 2009.
- PAL, A.; GIN, K. Y.; LIN, A. Y.; REINHARD, M. Impacts of emerging contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6062-6069, 2010.
- PAUL, T.; DODD, M. C.; STRATHMANN, T. J. Photolytic and photocatalytic decomposition of aqueous ciprofloxacin: transformation products and residual antibacterial activity. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 3121-3132, 2010.
- PAUL, T.; MILLER, P. L.; STRATHMANN, T. J. Visible-light-mediated TiO<sub>2</sub> photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 13, p. 4720-4727, 2007.
- PAWLOWSKI, S.; VAN AERLE, R.; TYLER, C. R.; BRAUNBECK, T. Effects of 17β-ethinylestradiol in a fathead minnow (*Pimephales promelas*) gonadal recrudescence assay, **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 57, n. 3, p. 330-345, 2004.
- PEREIRA, W. S.; FREIRE R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.
- PERINI, J. A. L.; PERZ-MOYA, M.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation kinetics of low ciprofloxacin concentration using different iron sources and pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 259, p. 53-58, 2013.
- PERRET, D.; GENTILI, A.; MARCHESE, S.; GRECO, A.; CURINI, R. Sulphonamide residues in Italian surface and drinking waters: a small scale reconnaissance. **Chromatographia**, v. 63, n. 5/6, p. 225-232, 2006.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 944-951, 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1-84, 2006.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, E. M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1521-1528, 2013.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; LI PUMA, G.; MALATO, S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211/212, p. 131-137, 2012a.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; AGÜERA, A.; BLANCO, J.; MALATO, S. Optimization of mild solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 119-125, 2012b.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1/2, p. 834-842, 2008.

QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. Evaluation of the acute, chronic and teratogenic effects of a mixture of eleven pharmaceuticals on the cnidarian, hydra attenuate. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 3, p. 1072-1079, 2009.

RAKSHIT, S.; SARKAR, D.; ELZINGA, E. J.; PUNAMIYA, P.; DATTA, R. Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 246/247, p. 221-226, 2013.

RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye orange II using Fenton's reagent. **Catalysis Today**, v. 107/108, n. 30, p. 68-76, 2005.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; CONCHA-GRAÑA, E.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). **Chemosphere**, v. 86, n. 10, p. 1040-1049, 2012.

SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H.-J.; BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1/2, p. 199-210, 2001.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, n. 1, p. 8-26, 1996a.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CARTER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-444, 1996b.

SANCHEZ, I.; STÜBER, F.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A.; BENGEOA, C. Elimination of phenol and aromatic compounds by zero valent iron and EDTA at low temperature and atmospheric pressure. **Chemosphere**, v. 68, n. 2, p. 338-344, 2007.

- SÁNCHEZ-ARGÜELLO, P.; FÉRNANDEZ, C.; TARAZONA, J. V. Assessing the effects of fluoxetine on *Physa acuta* (*Gastropoda, Pulmonata*) and *Chironomus riparius* (*Insecta, Diptera*) using two-species water-sediment test. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 6, p. 1937-1946, 2009.
- SANDERSON, H.; BRAIN, R. A.; JOHNSON, D. J.; WILSON, C. J.; SOLOMON, K. R. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. **Toxicology**, v. 203, n. 1/3, p. 27-40, 2004.
- SANTOS, L. H. M. L. M.; ARAUJO, A. N.; FACHINI, A.; PENA, A.; DELERUE-MATOS, C.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1/3, p. 45-94, 2009.
- SCHULTZ, M. M.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; WERNER, S. L.; SCHOENFUSS, H. L.; BARBER, L.B.; BLAZER, V. S.; NORRIS, D. O.; VAJDA, A. M. Antidepressant pharmaceuticals in two US effluent-impacted streams: occurrence and fate in water and sediment, and selective uptake in fish neural tissue. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 6, p. 1918-1925, 2010.
- SEDLAK, D. L.; HOIGNÉ, J. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. **Atmospheric Environment**, v. 27, n. 14, p. 2173-2185, 1993.
- SEGURA, Y.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136/137, n. 5, p. 64-69, 2013.
- SEIBIG, S.; VAN ELDIK, R. Kinetics of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{EDTA})]$  oxidation by molecular oxygen revisited. New evidence for a multistep mechanism. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 18, p. 4115-4120, 1997.
- SEIFRTOVÁ, M.; PENA, A.; LINO, C. M.; SOLICH, P. Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 3, p. 799-805, 2008.
- SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.
- SHEN, L. Q.; BEACH, E. S.; XIANG, Y.; TSHUDY, D. J.; KHANINA, N.; HORWITZ, C. P.; BIER, M. E.; COLLINS, D. J. Rapid, biomimetic degradation in water of the persistent drug sertraline by TAML catalysts and hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 18, p. 7882-7887, 2001.
- SHIH, Y. H.; HSU, C. Y.; SU, Y. F. Reduction of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron: kinetics, pH effect, and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n. 3, p. 268-274, 2011.
- SHIMIZU, A.; TOKUMURA, M.; NAKAJIMA, K.; KAWASE, Y. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201/202, n. 30, p. 60-67, 2012.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2/3, p. 187-192, 2007.

SILVA, M. R. A.; VILEGAS, W.; ZANONI, M. V. B.; NOGUEIRA, R. F. P. Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: iron complexation and initial intermediates. **Water Research**, v. 44, n. 12, p. 3745-3753, 2010.

SINGER, R. S.; FINCH, R.; WEGENER, H. C.; BYWATER, R.; WALTERS, J.; LIPSITCH, M. Antibiotic resistance—the interplay between antibiotic use in animals and human beings. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 3, n. 1, p. 47-51, 2003.

SINGH, R.; MISRA, V.; SINGH, R. P. Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 6, p. 3643-3651, 2012.

SISSI, C.; PERDONÁ, E.; DOMENICI, E.; FERIANI, A.; HOWELLS, A. J.; MAXWEL, A.; PALUMBO, M. Mapping simocyclinone D8 interaction with DNA gyrase: evidence for a new binding site on GyrB. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 54, n. 1, p. 213-220, 2010.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 206, n.1/4, p. 57-67, 2010.

SODRÉ, F. F.; PESCARA, I. C.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 92-98, 2010.

SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. **An introduction to radiation chemistry**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.

STANGROOM, S. J.; MacLEOD, C. L.; LESTER, J. N. Photosensitized transformation of the herbicide 4-chloro-2-methyl-phenoxy acetic (MCPA) in water. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 623-632, 1998.

STIEBER, M.; PUTSCHEW, A.; JEKEL, M. Treatment of pharmaceuticals and diagnostic agents using zero-valent iron - kinetic studies and assessment of transformation products assay. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 4944-4950, 2011.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R-D.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Polar drug residue in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1/2, p. 135-141, 1999.

SU, C.; PULS, R. W. Removal of added nitrate in the single, binary, and ternary systems of cotton burr compost, zero-valent iron, and sediment: implications for groundwater nitrate remediation using permeable reactive barriers. **Chemosphere**, v. 67, n. 8, p. 1653-1662, 2007.

SU, C-C.; CHANG, A-T.; BELLOTINDOS, L. M.; LU, M-C. Degradation of acetaminophen by Fenton and electro-Fenton processes in aerator reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 99, n. 8, p. 8-13, 2012.

SU, Y-F.; HSU, C-Y.; SHIH, Y-H. Effects of various ions on the dechlorination kinetics of hexachlorobenzene by nanoscale zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 88, n. 11, p. 1346-1352, 2012.

SUZUKI, T.; OYAMA, Y.; MORIBE, M.; NIINAE, M. An electrokinetic/Fe<sup>0</sup> permeable reactive barrier system for the treatment of nitrate-contaminated subsurface soils. **Water Research**, v. 46, n. 3, p. 772-778, 2012.

SWAMINATHAN, K.; SANDHYA, S.; CARMALIAN, S. A.; PACHHADE, K.; SUBRAHMANYAM, Y. V. Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 619-625, 2003.

TAUXE-WUERSCH, A.; DE ALENCASTRO, L. F.; GRANDJEAN, D.; TARRADELLAS, J. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1761-1772, 2005.

TEKIN, H.; BILKAY, O.; ATABERK, S. S.; BALTA, T. H.; CERIBASI, I. H.; SANIN, F. D.; DILEK, F. B.; YETIS, U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 258-265, 2006.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceutical and personal care products in wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 20, p. 392-399, 2004.

TERNES, T. A.; BONERZ, M.; HERRMANN, N.; TEISER, B.; ANDERSEN, H. R. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. **Chemosphere**, v. 66, n. 5, p. 894-904, 2007.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1/2, p. 81-90, 1999.

TEWARI, S.; JINDAL, R.; KHO, Y. L.; EO, S.; CHOI, K. Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks. **Chemosphere**, v. 91, n. 5, p. 697-704, 2013.

THIELE-BRUHN, S. Microbial inhibition by pharmaceutical antibiotics in different soils-dose-response relations determined with the iron (III) reduction test. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 869-76, 2005.

THOMAS, K. V.; DYE, C.; SCHLABACH, M.; LANGFORD, K. H. Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 9, n. 12, p. 1410-1418, 2007.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron (III) citrate. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1033-1039, 2011.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process-Application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 198, n. 2/3, p. 215-220, 2008.

TYROVOLA, K.; NIKOLAIDIS, N. P.; VERANIS, N.; KALLITHRAKAS-KONTOS, N.; KOULOURIDAKIS, P. E. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron - Effect of temperature, phosphate and nitrate. **Water Research**, v. 40, n. 12, p. 2375-2386, 2006.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **US-GS Toxic substances hydrology programme**. Disponível em: <<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/>>. Acesso em: 02 maio 2013.

VAICUNAS, R.; INANDAR, S.; SUDARSHAN, D.; AGA, D. S.; ZIMMERMAN, L.; SIMS, J. T. Statewide survey of hormones and antibiotics in surface waters of Delaware. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 49, n. 2, p. 463-474, 2013.

VASCONCELOS, G. T.; KÜMMERER, K.; HENRIQUES, D. M.; MARTINS, A. F. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1/3, p. 1154-1158, 2009.

VASSKOG, T.; ANDERSEN, T.; PEDERSEN-BJERGAARD, S.; KALLENBORN, R.; JENSEN, E. Occurrence of selective serotonin reuptake inhibitors in sewage and receiving waters at Spitsbergen and in Norway. **Journal of Chromatography A**, v. 1185, n. 2, p. 194-205, 2008.

VASSKOG, T.; BERGER, U.; SAMUELSEN, P.-J.; KALLENBORN, R.; JENSEN, E. Selective serotonin reuptake inhibitors in sewage influents and effluents from Tromsø, Norway. **Journal of Chromatography A**, v. 1115, n. 1/2, p. 187-195, 2006.

VÁZQUEZ, M. M. P.; VÁZQUEZ, P. P.; GALERA, M. M.; GARCÍA, M. D. G.; UCLÉS, A. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry for simultaneous analysis of pharmaceuticals in wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1291, n. 24, p. 19-26, 2013.

VELOSA, A. C.; NOGUEIRA, R. F. P. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degradation promoted by nanoparticulate zerovalent iron (nZVI) in aerobic suspensions. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 72-79, 2013.

VERENITCH, S. S.; LOWE, C. J.; MAZUMDER, A. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1/2, p. 193-203, 2006.

VIENO, N. M.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1134, n. 1/2, p. 101-111, 2006.

WANG, K.-S.; LIN, C.-L.; WEI, M.-C.; LIANG, H.-H.; LI, H.-C.; CHANG, C.-H.; FANG, Y.-T.; CHANG, S.-H. Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1/3, p. 886-895, 2010.

WATKINSON, A. J.; MURBY, E. J.; KOLPIN, D. W.; COSTANZO, S. D. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2711-2723, 2009.

- WEIGEL, S.; KUHLMANN, J.; HUHNERFUSS, H. Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. **Science of the Total Environment**, v. 295, n. 1/3, p. 131-141, 2002.
- WISE, R. Antimicrobial resistance: priorities for action. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 49, n. 4, p. 585-586, 2002.
- XU, L.; WANG, J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123/124, p. 117-126, 2012.
- XU, W-H.; ZHANG, G.; ZOU, S-C.; LI, X-D.; LIU, Y-C. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 3, p. 672-679, 2007.
- XUE, X.; HANNA, K.; DESPAS, C.; WU, F.; DENG, N. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 311, n. 1/2, p. 29-35, 2009.
- YANG, G. C. C.; LEE, H-L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways. **Water Research**, v. 39, n. 5, p. 884-894, 2005.
- YIN, W.; WU, J.; LI, P.; WANG, X.; ZHU, N.; WU, P.; YANG, B. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, n. 1, p. 198-204, 2012.
- ZHANG, H.; HUANG, G-H. Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1502-1512, 2007.
- ZHANG, R.; TANG, J.; LI, J.; CHENG, Z.; CHAEMFA, C.; LIU, D.; ZHENG, Q.; SONG, M.; LUO, C.; ZHANG, G. Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China. **Science of the Total Environment**, v. 450/451, n. 15, p. 197-204, 2013a.
- ZHANG, R.; TANG, J.; LI, J.; ZHENG, Q.; LIU, D.; CHEN, Y.; ZOU, Y.; CHEN, X.; LUO, C.; ZHANG, G. Antibiotics in the off shore waters of the Bohai Sea and the Yellow Sea in China: occurrence, distribution and ecological risks. **Environmental Pollution**, v. 174, p. 71-77, 2013b.
- ZHANG, X.; DENG, B.; GUO, J.; WANG, Y.; LAN, Y. Ligand-assisted degradation of carbon tetrachloride by microscale zero-valent iron. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1328-1333, 2011.
- ZHANG, Y.; DEL VECCHIO, R.; BLOUGH, N. V. Investigating the mechanism of hydrogen peroxide photoproduction by humic substances. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 21, p. 11836-11843, 2013.
- ZHAO, J-L.; YING, G-G.; WANG, L.; YANG, J-F.; YANG, X-B.; YANG, L-H.; LI, X. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry. **Science of the Total Environmental**, v. 407, n. 2, p. 962-974, 2009.



ZHOU, T.; LI, Y.; WONG, F-S.; LU, X. Enhanced degradation of 2,4-dichlorophenol by ultrasound in a new Fenton like system (Fe/EDTA) at ambient circumstance. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 5, p. 782-790, 2007.

ZHOU, T.; LU, X.; WANG, J.; WONG, F-S.; LI, Y. Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1/3, p. 193-199, 2009.

ZOLOFTCENTER. A Patient Advocacy Group. **Zoloft statistics**. 2012. Disponível em: <<http://www.zoloftcenter.com/zoloft/zoloft-statistics>>. Acesso em: 15 jul. 2013.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R.; REITANO, G.; BAGNATI, R.; CHIABRANDO, C.; POMATI, F.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Pharmaceuticals in the environment in Italy: causes, occurrence, effects and control. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 13, n. 1, p. 15-21, 2006.

ZUO, Y. G. Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 15, p. 3123-3130, 1995.

**Anexo A.** Principais parâmetros determinados para as amostras de estação de tratamento de efluente.

Coleta ETE – Araraquara, SP – 02/10/2012

Coleta ETE – São José do Rio Preto, SP – 25/09/2012

Parâmetros	ETE1	ETE2
Carbono total (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	20,7	100,8
Carbono inorgânico (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	12,2	56,2
Carbono orgânico total (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	8,5	44,6
pH <sup>a</sup>	7,2	6,8
Turbidez (unidade nefelométrica) <sup>b</sup>	12	256
DBO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	3,1	49
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	32	224
O <sub>2</sub> Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	5,2	2,6
Cloreto total (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	44	45
Fe Dissolvido (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,040	n.a
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	<0,1	1
Sólidos dissolvidos totais (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	198	363
Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	368	457

n.a: não avaliado

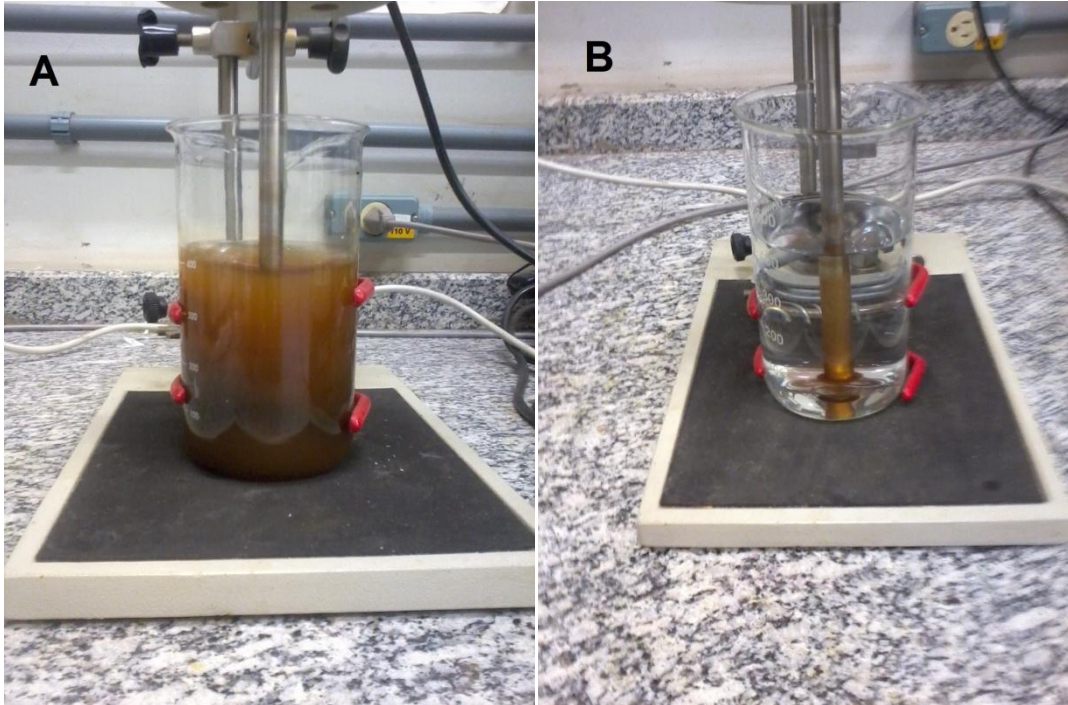
<sup>a</sup> Determinado em nosso laboratório.

<sup>b</sup> Obtido do laboratório das ETE.

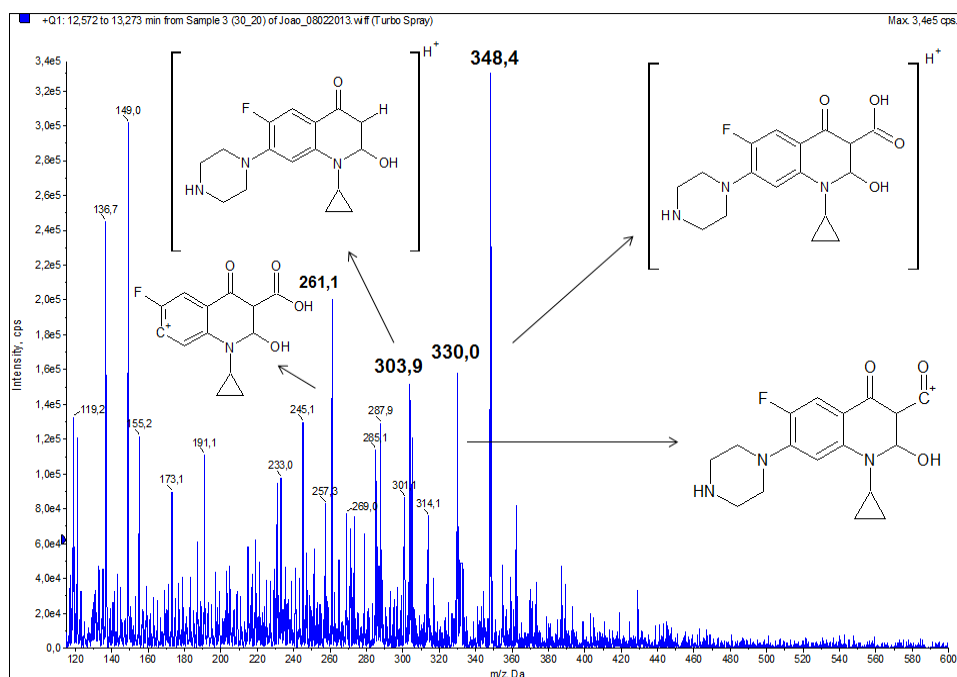
DBO - demanda biológica de oxigênio.

DQO - demanda química de oxigênio.

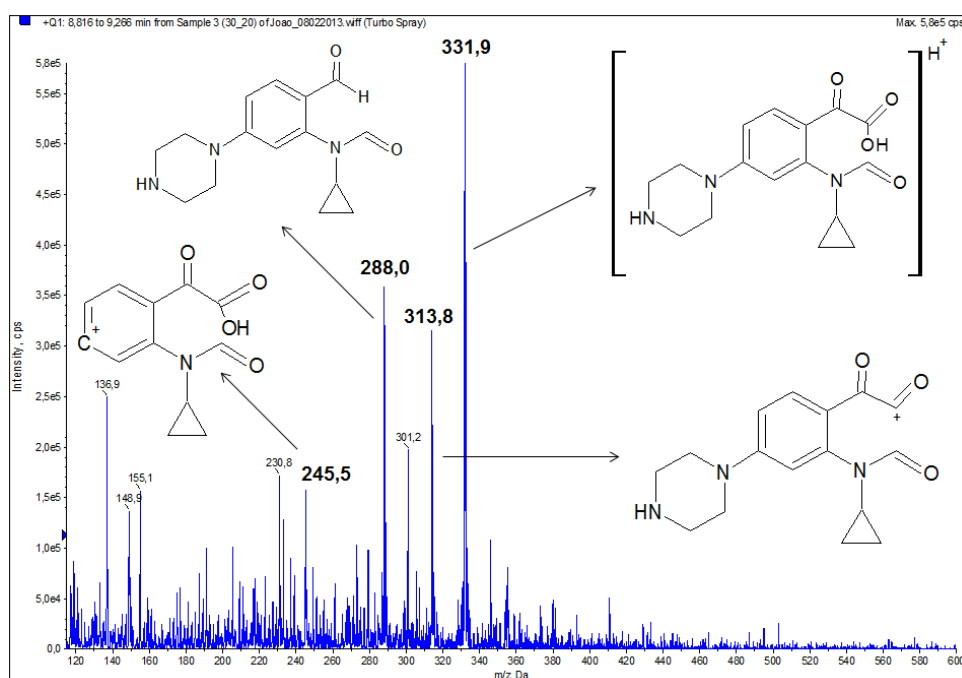
**Anexo B.** Imagens ilustrativas do processo de degradação por  $\text{Fe}^0$  em alta ( $[\text{Fe}^0] = 2,5 \text{ g L}^{-1}$ , 20 mesh) (A) e baixa ( $[\text{Fe}^0] = 0,1 \text{ g L}^{-1}$ , 20 mesh) (B) concentração.  $\text{pHi} = 2,5$ .



**Anexo C1.** Espectro de massas do intermediário 1 ( $m/z = 330$ ) e sua respectiva fragmentação.



**Anexo C2.** Espectro de massas do intermediário 2 ( $m/z = 332$ ) e sua respectiva fragmentação.



**Anexo C3.** Espectro de massas do intermediário 3 ( $m/z = 348$ ) e sua respectiva fragmentação.

