

ALAM GUSTAVO TROVÓ

**FOTODEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS UTILIZANDO FONTE DE IRRADIAÇÃO ARTIFICIAL E
SOLAR: AVALIAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA**

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
Fevereiro-2009

FICHA CATALOGRÁFICA

T862f Trovó, Alam Gustavo
Fotodegradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: avaliação química e toxicológica / Alam Gustavo Trovó. - Araraquara : [s.n], 2009
203 f. : il.

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

1. Química analítica. 2. Efluente de estação de tratamento de esgoto.
3. Foto-Fenton. 4. Antibióticos. 5. Analgésicos. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

ALAM GUSTAVO TROVÓ

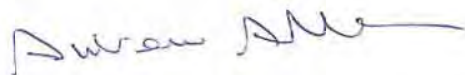
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 20 de fevereiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA



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



Dr. Andrew George Allen
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Ian Castro Gamboa
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



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



Profª Drª Maria Lucia Arruda de Moura Campos
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP, Ribeirão Preto

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: **ALAM GUSTAVO TROVÓ**

Filiação: João Walcyr Trovó e Norma Balsanelli Trovó

Naturalidade: Ariranha-SP

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 21 de março de 1980

Estado Civil: Solteiro

R.G.: 27.967.540-9

C.P.F.: 270.086.438-70

Endereço: Rua Barão do Rio Branco, 528 Centro – CEP: 15960-000, Ariranha-SP

Telefone: (17) 9615-2679

e-mail: alamtrovo@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. LICENCIADO EM QUÍMICA

Curso de Química concluído em 07/12/2002, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

2.2. MESTRADO EM QUÍMICA

Curso de pós-graduação em Química, área de concentração: Química Analítica, concluído em 21/01/05, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

2.3. DOUTORADO SANDUÍCHE EM QUÍMICA

Área de concentração: Química Analítica - Universidad de Almería – España.
Período: 10/2007 à 03/2008.

2.4. DOUTORADO EM QUÍMICA

Curso de pós-graduação em Química, área de concentração: Química Analítica, concluído em 20/02/09, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

3. ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

3.1. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; MODÉ, D.F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 385-391, 2002.

3.2. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; PATERLINI, W.C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **Water Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 195-200, 2004.

3.3. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A. 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.

3.4. TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

3.5. TROVÓ, A.G.; PATERLINI, W.C.; NOGUEIRA, R.F.P. Evaluation of the influences of solution path length and additives concentration of the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1577-1582, 2006.

3.6. SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 508-513, 2007.

3.7. 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.

3.8. 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, p. 187-192, 2007.

3.9. VILLA, R.D.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Environmental implication of soil remediation using the Fenton process. **Chemosphere**, v. 71, n. 1, p. 43-50, 2008.

3.10. 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.

3.11. 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.

3.12. TROVÓ A.G.; NOGUEIRA R.F.P.; AGUERA A.; FERNANDEZ-ALBA A.R.; SIRTORI C.; SIXTO M. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research** (aceito para publicação).

4. ARTIGOS SUBMETIDOS E EM FASE DE REDAÇÃO

4.1. VILLA R.D.; TROVÓ A.G.; NOGUEIRA R.F.P. Influence of soil texture and peroxide concentration on the degradation of diesel oil by Fenton process. **Chemosphere** (submetido).

4.2. VILLA R.D.; TROVÓ A.G.; NOGUEIRA R.F.P. Photo-Fenton oxidation of diesel, DDT and DDE present in wastewater from soil washing processes. **Journal of Hazardous Materials** (submetido).

4.3. TROVÓ A.G.; NOGUEIRA R.F.P. Diclofenac abatement by modified solar photo-Fenton process using ammonium iron(III) citrate. Effects of pH, iron, H₂O₂ and matrix. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** (a ser submetido).

4.4. TROVÓ A.G.; NOGUEIRA R.F.P.; AGUERA A.; FERNANDEZ-ALBA A.R. Sulfamethoxazole photolysis – application of LC-ESI-TOF-MS for intermediates identification (em fase de redação).

4.5. TROVÓ A.G.; VILLA R.D.; NOGUEIRA R.F.P. A simple and clean extraction procedure for amoxicillin present in water and sewage treatment plant effluent samples (em fase de redação).

5. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

5.1. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; MODÉ, D.F.; SILVA M.R.A.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Destruição de poluentes orgânicos por processo foto-Fenton. I Fórum das Universidades Públicas Paulistas de Ciência e Tecnologia em Resíduos, CD-ROM, p. 474-487, 2003.

5.2. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; PATERLINI, W.C. Evaluation of solar photocatalytic process using multivariate analysis. In: 3rd Internacional Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Vogelpohl, A. Ed.; CUTEC - Serial Publication n. 57, Papierflieger Verlag, Clausthal-Zellerfeld, p. 805-810, 2003.

5.3. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A. Fotodegradação de diuron utilizando processo foto-Fenton em reator solar em fluxo. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável & NISAM, p. 2219-2228, 2005.

5.4. NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D. Tratamento de águas de lavagens de vasilhames de herbicidas utilizando processo foto-Fenton e energia solar. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável & NISAM, p. 2476-2484, 2005.

5.5. SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Treatment of Fe²⁺-1,10-phenanthroline laboratory waste using the solar photo-Fenton process. In: 1st European conference on Environmental Applications of Advanced Processes, p. 036, 2006.

5.6. VILLA, R.D.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Some collateral effects during soil remediation using Fenton process. In: 1st European conference on Environmental Applications of Advanced Processes, p. 255, 2006.

5.7. SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradation of the herbicide tebuthiuron by solar photo-Fenton process using ferric citrate at circumneutral pH. In: 1st European conference on Environmental Applications of Advanced Processes, p. 054, 2006.

6. PRÊMIOS E MENÇÃO HONROSA

6.1. “PRÊMIO CRQ-IV – 2002” - TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização da energia solar na destruição de poluentes orgânicos - categoria química de nível superior.

6.2. “PRÊMIO ÁGUA DE LASTRO” - segundo lugar no concurso de cartazes, realizado pelo Ministério do Meio Ambiente, 2003.

6.3. “MENÇÃO HONROSA” - TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P. Influência da intensidade luminosa solar na degradação de compostos orgânicos por reagente foto-Fenton - XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - Bauru-SP, 2001.

6.4 “MENÇÃO HONROSA” - SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G.; MODÉ, D.F.; PATERLLINI, W.C.; NOGUEIRA, R.F.P. Estudo de complexos de ferro para tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos pela utilização do processo foto-Fenton e luz solar - XIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP - Bauru-SP, 2001.

6.5. “MENÇÃO HONROSA” - VILLA, R.D.; TROVÓ, A.G.; NOGUEIRA, R.F.P.
Uso do surfactante triton X-100 na remoção de óleo diesel do solo e posterior
tratamento da água de lavagem por reações foto-Fenton/solar - III Encontro
Nacional de Química Ambiental – Cabo Frio-RJ, 2006.

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida:

MINHA FAMÍLIA E DEUS.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS por sempre iluminar meus caminhos, concedendo saúde, força, perseverança e coragem para vencer os obstáculos e lutar por meus objetivos, devo toda minha gratidão!!!

Aos meus pais, João e Norma, minha irmã Alessandra e minha família, pessoas maravilhosas que sempre acreditaram na minha capacidade e nos meus objetivos, estando ao meu lado e apoiando com muito amor e incentivo em todas as horas.

Agradeço a minha orientadora Raquel, por tudo que me ensinou, pela amizade, orientação, dedicação, paciência, confiança que me proporcionou durante estes anos de convivência e por viabilizar a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos de grupo: Ivonete, Jorge, Silene, Jeane, Mirela, José Antônio, Janaína, Willian, Ricardo Martini, Patrícia, Andréa, Thalles, Daniela, Daniely, Ana Paula, Adriana, Mariana e Nicole, pelas sugestões, atenção, apoio, amizade e pela agradável convivência durante estes anos. À Milady e Ricardo Villa pelos muitos trabalhos executados juntos, pela paciência e compreensão.

Aos amigos da República ARAPUCA com que compartilhei minha vida durante todos estes anos, pelo companheirismo, amizade e festas.

Aos professores Alberto Cavalheiro e Andrew, pela imensa colaboração que me ofereceram no exame de qualificação.

Aos professores e pesquisadores Ana Agüera, Amadeo Fernández-Alba, Sixto Malato por terem me aceitado em seus laboratórios durante o doutorado sanduíche, pelo carinho e dedicação. Aos meus colegas espanhóis e de diversas partes do mundo que apesar de pouco me conhecerem, depositaram grande confiança e dedicação.

A todos os professores, funcionários e colegas do IQ que de alguma forma colaboraram para a elaboração deste trabalho. Em especial à professora Valnice, por consentir na utilização do cromatógrafo.

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa concedida.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de doutorado sanduíche concedida.

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

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho, muito obrigado.

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem nessa penumbra cinzenta que não conhece vitória nem derrota.”

Theodore Roosevelt

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD – água destilada

AM – água do mar

AMX – amoxicilina

BTX – benzeno, tolueno e xileno

CG-EM - cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

CI – carbono inorgânico

CLAE – cromatografia líquida de alta eficiência

CLAE-EM - cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas

CLAE-EM-TOF - cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com analisador de massa/carga de tempo de voo

COD – carbono orgânico dissolvido

COT - carbono orgânico total

CPC - coletor parabólico composto

CT - carbono total

CV - coeficiente de variação

DBO₅ - demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias

DCF - diclofenaco

DES – dietilstilbestrol

DL₅₀ – dose letal para 50% dos organismos em estudo

DQO – demanda química de oxigênio

EDTA – ácido etilenodiaminotetraacético

EFS - extração em fase sólida

ENH - eletrodo normal de hidrogênio

Eq. – equação

ETE – estação de tratamento de esgoto

FeOx – ferrioxalato de potássio

LD - limite de detecção

LDE - ligação dupla equivalente

LQ - limite de quantificação

MM - massa molar

MMTD - 5-metil-1,3,4-tiadiazole-2-tiol

MMTD-Me - 5-metil-1,3,4-tiadiazole-2-metiltio

PCT – paracetamol

POA – processos oxidativos avançados

SMX – sulfametoxazol

LISTA DE LEGENDAS DAS FIGURAS

- Figura 1.** Variação das concentrações de Fe(III) monomérico e das espécies de hidro-complexos de Fe(III) em função do pH (adaptado de SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b). 44
- Figura 2.** Espectro de absorção de Fe(III) monomérico e das espécies de hidro-complexos de Fe(III) (adaptado de SAFARZADEH-AMIRI ; BOLTON; CARTER, 1996b). 45
- Figura 3.** Número de publicações entre 2003 e 2008 relacionadas com a degradação de fármacos por POA. Busca com as palavras-chave: pharmaceutical* and advanced oxidation processes. Fonte: www.scopus.com e www.isiknowledge.com. 56
- Figura 4.** Estrutura molecular da amoxicilina. 61
- Figura 5.** Estrutura molecular do diclofenaco. 62
- Figura 6.** Estrutura molecular do paracetamol. 63
- Figura 7.** Estrutura molecular do sulfametoxazol. 64
- Figura 8.** Representação esquemática do reator (Brasil). 71
- Figura 9.** Foto do simulador solar utilizado nos experimentos de fotólise e foto-Fenton em escala de laboratório (Espanha). 72
- Figura 10.** Representação esquemática do sistema de fotodegradação solar (vista lateral) (Brasil). 74
- Figura 11.** Foto do reservatório e do reator utilizados nos experimentos usando o processo foto-Fenton/solar em escala piloto (Espanha). 76
- Figura 12.** Fotografia de bactérias *Vibrio fischeri*. 84
- Figura 13.** Fotografia de crustáceo *Daphnia magna*. 86

- Figura 14.** Espectros de absorção de (A) AMX, (B) DCF, (C) PCT e (D) SMX em água destilada. [AMX] = 5×10^{-5} mol L⁻¹ = 18,3 mg L⁻¹; [DCF] = 5×10^{-5} mol L⁻¹ = 16,7 mg L⁻¹; [PCT] = 1×10^{-5} mol L⁻¹ = 1,51 mg L⁻¹; [SMX] = $9,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ = 25 mg L⁻¹. 89
- Figura 15.** Influência do pH na oxidação (símbolos fechados) e mineralização (símbolos abertos) de AMX e PCT em água destilada por processo H₂O₂/UV com lâmpada germicida. Condições iniciais: [AMX] = 36,5 mg L⁻¹ e [PCT] = 15,1 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 170 mg L⁻¹. 101
- Figura 16.** Espectros de AMX e PCT em água destilada em diferentes valores de pH. Condições: [AMX] = 18,2 mg L⁻¹ e [PCT] = 1,51 mg L⁻¹. 102
- Figura 17.** Consumo de H₂O₂ durante a fotodegradação de AMX e PCT em água destilada para diferentes valores de pH pelo processo H₂O₂/UV com lâmpada germicida. Condições iniciais: [AMX] = 36,5 mg L⁻¹ e [PCT] = 15,1 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 170 mg L⁻¹. 104
- Figura 18.** Influência da concentração de H₂O₂ na oxidação (símbolos fechados) e mineralização (símbolos abertos) de AMX e PCT em água destilada durante a fotodegradação pelo processo H₂O₂/UV com lâmpada germicida. Condições iniciais: [AMX] = 36,5 mg L⁻¹ = 19,2 mg L⁻¹ COT e [PCT] = 15,1 mg L⁻¹ = 9,6 mg L⁻¹ COT ; pH natural da solução = 4,3-4,5. 105
- Figura 19.** Influência da espécie de ferro na (A,B) oxidação e (C) remoção de COT de AMX e PCT em água destilada durante irradiação com (A, B e C) lâmpada de luz negra e (B) solar pelo processo foto-Fenton. Concentrações iniciais: (A,C): [AMX] = 36,5 mg L⁻¹ = 19,2 mg L⁻¹ COT; [PCT] = 15,1 mg L⁻¹ = 9,6 mg L⁻¹ COT; (B) [AMX] = 182,7 mg L⁻¹ = 96 mg L⁻¹ COT; [FeOx] = [Fe(NO₃)₃] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 170 mg L⁻¹; pH = 2,5. 107
- Figura 20.** Influência da concentração inicial de H₂O₂ na (A) oxidação e (B) mineralização de AMX (símbolos fechados) e PCT (símbolos abertos) em água destilada pelo processo foto-Fenton durante irradiação com lâmpada de luz negra. Concentrações iniciais: [AMX] = 36,5 mg L⁻¹ = 19,2 mg L⁻¹ COT; [PCT] = 15,1 mg L⁻¹ = 9,6 mg L⁻¹ COT; [FeOx] = 0,2 mmol L⁻¹ e pH = 2,5. 110

- Figura 21.** Influência da matriz na oxidação de AMX (**A,C**) e PCT (**B,D**) durante irradiação com lâmpada de luz negra e solar por processo foto-Fenton (**A,B**) e por processo H₂O₂/UV usando lâmpada germicida (**C,D**). Concentrações iniciais: [AMX] = 36,5 mg L⁻¹; [PCT] = 15,1 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹ (foto-Fenton) e 170 mg L⁻¹ (H₂O₂/UV); pH = 2,5 (foto-Fenton) e pH inicial da solução 7,0 (H₂O₂/UV); [FeOx] = 0,2 mmol L⁻¹; AD = água destilada e ETE = efluente de estação de tratamento de esgoto. 113
- Figura 22.** Comparação dos processos H₂O₂/UV (símbolos fechados) e foto-Fenton (símbolos abertos) na (**A**) oxidação e (**B**) mineralização de AMX e PCT em água destilada durante irradiação com lâmpadas de luz negra e germicida. Concentrações iniciais: [AMX] = 36,5 mg L⁻¹ = 19,2 mg L⁻¹ COT; [PCT] = 15,1 mg L⁻¹ = 9,6 mg L⁻¹ COT. Experimentos com o processo H₂O₂/UV: pH = 2,5 para AMX e 9,0 para PCT; [H₂O₂] = 170 mg L⁻¹. Experimentos com o processo foto-Fenton: pH = 2,5; [FeOx] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹. 115
- Figura 23.** Decaimento da concentração de AMX em água destilada durante hidrólise. Condições iniciais: [AMX] = 10 mg L⁻¹; pH = 2,5. 117
- Figura 24.** Cromatograma CLAE-EM-TOF obtido da solução de AMX (10 mg L⁻¹) em água destilada depois de 90 min em pH 2,5 no escuro. 117
- Figura 25.** Espectro de massas do padrão de AMX (MM = 365 g mol⁻¹) e sua respectiva estrutura molecular. 118
- Figura 26.** Proposta da rota de hidrólise de AMX em água destilada. 120
- Figura 27.** Evolução dos intermediários da hidrólise de AMX em água destilada. 120
- Figura 28.** Influência da espécie de ferro na oxidação de AMX e PCT em água destilada durante processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: [AMX e PCT] = 50 mg L⁻¹; [FeOx e FeSO₄] = 0,05 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 120 mg L⁻¹; pH = 2,5. 122

- Figura 29.** Influência da espécie de ferro na remoção de COT de AMX e PCT em água destilada durante processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: [AMX] = 26 mg L⁻¹ COT e [PCT] = 32 mg L⁻¹ COT; [FeOx e FeSO₄] = 0,05 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 120 mg L⁻¹ (posteriores adições); pH = 2,5. 123
- Figura 30.** Influência das diferentes espécies de ferro na geração de nitrato e amônio durante a degradação de AMX e PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: [AMX e PCT] = 50 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 0,05 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 120 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 2,5; FeSO₄ (símbolos fechados) e FeOx (símbolos abertos). 124
- Figura 31.** Influência de sulfato ferroso (A,C) e FeOx (B,D) na geração de ácidos carboxílicos durante a degradação de (A,B) AMX e (C,D) PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: [AMX e PCT] = 50 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 0,05 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 120 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 2,5; FeSO₄ (símbolos fechados) e FeOx (símbolos abertos). 125
- Figura 32.** Proposta das rotas iniciais de degradação de AMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. 132
- Figura 33.** Evolução dos intermediários da degradação de AMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar usando diferentes espécies de ferro. 133
- Figura 34.** Espectro de massas do padrão de PCT (MM = 151 g mol⁻¹) e sua respectiva estrutura molecular. 134
- Figura 35.** Proposta das rotas iniciais de degradação de PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. 136
- Figura 36.** Evolução dos intermediários da degradação de PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar usando diferentes espécies de ferro. 136

- Figura 37.** Evolução da toxicidade da solução de AMX e PCT em água destilada 139 durante aplicação do processo foto-Fenton com simulador solar na presença de diferentes espécies de ferro usando os bioensaios *Daphnia magna* (48 h) e *Vibrio fischeri* (30 min).
- Figura 38.** Influência do pH na (A) oxidação de DCF (B) remoção de COT (símbolos 141 fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [FecitNH₄] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹.
- Figura 39.** Influência da concentração de FecitNH₄ na (A) velocidade de degradação de 142 DCF (B) remoção de COT (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹; pH = 7.
- Figura 40.** Influência da concentração de H₂O₂ na (A) velocidade de degradação de 144 DCF (B) remoção de COT (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [FecitNH₄] = 0,2 mmol L⁻¹; pH = 7.
- Figura 41.** Decaimento da (A) concentração de DCF (símbolos fechados) e (B) remoção 146 de COT (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [FecitNH₄] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 7.
- Figura 42.** Decaimento da concentração de DCF em água destilada e em efluente de 147 ETE durante o processo foto-Fenton/solar. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [FecitNH₄] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 5 e 7; AD = água destilada e ETE = efluente de estação de tratamento de esgoto.

- Figura 43.** Espectro de absorção da solução de SMX em (A) água destilada (pH = 4,8) e (B) água do mar (pH = 8,1) e de emissão da radiação solar de Almería-Espanha. 149
- Figura 44.** Degradação de SMX por fotólise em água destilada e em água do mar durante irradiação com simulador solar. [SMX] = 10 mg L⁻¹; [NO₃⁻] = 10 e 20 mg L⁻¹. AD = água destilada e AM = água do mar. 150
- Figura 45.** Cromatograma CLAE-EM-TOF obtido depois de 7 h de irradiação (com simulador solar) da solução de SMX em água destilada. 152
- Figura 46.** Espectro de massas do padrão de SMX (MM = 253 g mol⁻¹) e sua respectiva estrutura molecular. 153
- Figura 47.** Espectros das massas exatas dos compostos C6 (A) e C9 (B) obtidos durante fotólise de SMX. 153
- Figura 48.** Proposta das rotas iniciais de degradação de SMX em água destilada por fotólise com simulador solar. 156
- Figura 49.** Evolução dos intermediários da degradação de SMX em água destilada durante fotólise com simulador solar. 157
- Figura 50.** Evolução da toxicidade da solução de SMX em água destilada antes e após fotólise com simulador solar usando os bioensaios de *Daphnia magna* (48 h) e *Vibrio fischeri* (30 min). 158
- Figura 51.** (A) Remoção de COD em água destilada e em água do mar pelo processo foto-Fenton com simulador solar e em planta-piloto/solar (B) geração de nitrato e amônio em água destilada em planta-piloto/solar para diferentes concentrações de H₂O₂. [SMX] = 50 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 0,05 mmol L⁻¹; pH = 2,5-2,8. AD = água destilada e AM = água do mar. 159
- Figura 52.** Influência da concentração de ferro na degradação de SMX pelo processo foto-Fenton em planta-piloto/solar em (A) água destilada e (B) água do mar usando —●— 0,05; —■— 0,1 e —▲— 0,2 mmol L⁻¹ de ferro. [SMX] = 50 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 210 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 2,5-2,8. 163

- Figura 53.** Cromatograma de CLAE-EM-TOF obtido para a solução de SMX após 30 min de aplicação do processo foto-Fenton em água destilada com simulador solar. 164
- Figura 54.** Proposta das rotas iniciais da degradação de SMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. 167
- Figura 55.** Evolução da toxicidade da solução de SMX em água destilada (AD) e água do mar (AM) durante aplicação do processo foto-Fenton em planta-piloto/solar para diferentes concentrações de H₂O₂ usando os bioensaios *Daphnia magna* (48 h) e *Vibrio fischeri* (30 min). 170

LISTA DE LEGENDAS DAS TABELAS

Tabela 1.	Contaminantes considerados como “emergentes”.	30
Tabela 2.	Concentrações de fármacos encontrados em ambientes aquáticos em diferentes países do mundo.	33
Tabela 3.	Métodos convencionais de tratamento de água.	36
Tabela 4.	Potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes versus ENH.	40
Tabela 5.	Geração de radicais hidroxila por reações fotoquímicas.	41
Tabela 6.	Principais componentes inorgânicos da água do mar usado nos experimentos.	70
Tabela 7.	Equações das curvas analíticas, intervalo de linearidade, coeficientes de correlação (R), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os fármacos estudados.	91
Tabela 8.	Recuperação de AMX, DCF e PCT em água destilada e em matriz de ETE utilizando cartuchos Sep-Pack C-18 - 360 mg.	97
Tabela 9.	Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos da hidrólise de AMX em água destilada.	119
Tabela 10.	Massas exatas obtidas dos produtos protonados de AMX e seus fragmentos durante o processo foto-Fenton com simulador solar em água destilada usando $FeSO_4$ como espécie de ferro.	127
Tabela 11.	Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos de PCT durante o processo foto-Fenton com simulador solar em água destilada usando ambas as espécies de ferro.	135

Tabela 12. Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos da fotólise de SMX em água destilada. 154

Tabela 13. Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos de degradação de SMX em água destilada durante o processo foto-Fenton com simulador solar. 165

LISTA DE SÍMBOLOS

E° - potencial padrão de redução (V)

m/z – relação massa/carga

$O_2^{\bullet-}$ - radical superóxido

$\bullet OH$ – radical hidroxila

R – coeficiente de correlação

$t_{1/2}$ – tempo de meia-vida (min)

UV – radiação ultravioleta

Φ – rendimento quântico (adimensional)

λ - comprimento de onda (nm)

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a fotodegradação dos fármacos amoxicilina (AMX), diclofenaco (DCF), paracetamol (PCT) e sulfametoxazol (SMX) por fotólise e por processos oxidativos avançados. A degradação dos compostos foi feita em água destilada (AD), água do mar (AM) e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando fonte de irradiação artificial e solar. A concentração dos fármacos foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a remoção da carga orgânica por determinações de carbono orgânico total (COT). Os intermediários gerados durante a degradação foram determinados por CLAE acoplada à espectrometria de massas de alta resolução e a toxicidade das soluções por bioensaios com *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. Foi observada uma pequena diferença na degradação de AMX e PCT variando o pH entre 2,5 e 9,0 e independência da concentração de H_2O_2 ($170\text{-}3400\text{ mg L}^{-1}$) quando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi avaliado. Por outro lado, a espécie de ferro influenciou fortemente a degradação de AMX e PCT quando o processo foto-Fenton foi empregado. A degradação de ambos compostos foi favorecida na presença do complexo ferrioxalato de potássio (FeOx) quando comparado ao $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Contudo, na presença de sulfato ferroso, a degradação de PCT foi favorecida em comparação ao FeOx. A aplicação de ambos processos foi avaliada na degradação de AMX e PCT em efluente de ETE usando diferentes fontes de radiação e comparado aos resultados em AD. A eficiência de degradação de AMX usando o processo foto-Fenton foi prejudicada pela matriz ETE. Isso não foi observado usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Com relação a eficiência de degradação de PCT, esta não foi influenciada pela matriz quando ambos os processos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton) foram empregados. A degradação de AMX e PCT foi favorecida na presença de radiação solar. Após a aplicação do processo foto-Fenton para ambos os compostos e as espécies de ferro foi observado que a toxicidade das amostras diminuiu, ficando abaixo de 50%. O complexo de citrato de amônio e ferro(III) (FecitNH_4) possibilitou a utilização do processo foto-Fenton em valor de pH até 7, no qual um tempo de meia-vida de 8 min foi obtido na concentração $0,2\text{ mmol L}^{-1}$ de FecitNH_4 . Também foi observado que a degradação de DCF é fortemente prejudicada em efluente de ETE devido à presença da matéria orgânica e à alta concentração de carbono inorgânico. Finalmente foi avaliada a degradação de sulfametoxazol (SMX) em AD e AM por fotólise direta e indireta. Foi observada rápida e efetiva degradação em AD; contudo o mesmo comportamento não foi observado em AM. Na presença de nitrato não houve uma melhora da degradação, como contribuição da fotólise indireta. Embora a quase total degradação de SMX tenha sido alcançada por fotólise, não houve remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), havendo a formação de subprodutos de maior toxicidade quando comparados a SMX. Por outro lado, pelo processo foto-Fenton, o aumento da concentração de H_2O_2 até 120 mg L^{-1} reduziu a concentração de COD da solução em AD em 80%, assim como diminuiu a toxicidade da solução de 85 para 20%, exceto na matriz de AM. Duas diferentes rotas de degradação de SMX foram propostas, envolvendo o ataque do radical hidroxila ao anel benzênico e isoxazólico. Entretanto, baseado nos intermediários identificados da degradação de SMX, foi observado que o anel isoxazólico é mais susceptível ao ataque do radical hidroxila que o anel benzênico, o qual persiste na maioria dos intermediários identificados.

Palavras-chaves: efluente de estação de tratamento de esgoto, foto-Fenton, antibióticos, analgésicos.

ABSTRACT

In this work the photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin (AMX), diclofenac (DCF), paracetamol (PCT) and sulfamethoxazole (SMX) by photolysis and advanced oxidation processes was studied. The degradation of the compounds was performed in distilled water (DW), seawater (SW) and sewage treatment plant (STP) using artificial and solar irradiation source. The pharmaceuticals concentrations were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) and the organic matter by total organic carbon (TOC). The intermediates generated during degradation were determined by high performance liquid chromatography coupled to the high resolution mass spectrometry and the toxicity of the solutions by bioassays with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. It was observed a small difference on the AMX and PCT degradation varying the pH between 2.5 and 9.0 and independence of H_2O_2 concentration ($170\text{-}3400\text{ mg L}^{-1}$) when the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ was employed. On the other hand, a strong influence of the iron species was observed on the AMX and PCT degradation when the photo-Fenton process was evaluated. The degradation of both pharmaceuticals was favored in the presence of the potassium ferrioxalate complex (FeOx) when compared to $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. However, at the presence of ferrous sulphate, the PCT degradation was favored in comparison to FeOx. Both processes were evaluated for the AMX and PCT degradation in STP effluent using different radiation sources and compared with the DW results. The AMX degradation efficiency by the photo-Fenton process was affected by the STP matrix, while no influence was observed by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. In relation to PCT degradation efficiency, it was not influenced by the matrix using both processes, ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and photo-Fenton). The AMX and PCT degradation was favoured in the presence of solar radiation. After the photo-Fenton application to both compounds and iron species, it was observed that the toxicity of the samples decreased, which was below 50%. Using the ammonium iron(III) citrate complex (Fecit NH_4), it was possible to employ the photo-Fenton process at pH 7, in which a half-life time of 8 min was obtained using 0.2 mmol L^{-1} Fecit NH_4 . It was also observed that the DCF degradation was affected in the STP matrix, due to the high inorganic carbon concentration. Finally, the SMX degradation in DW and SW by direct and indirect photolysis was evaluated. Fast and effective degradation in DW was observed, however the same was not obtained in SW. No improvement was obtained in the presence of nitrate, as indirect photolysis contribution. Although, almost total SMX degradation has been obtained by photolysis, no dissolved organic carbon (DOC) removal was observed and intermediates with higher toxicity than SMX were obtained. On the other hand, using the photo-Fenton process and increasing the H_2O_2 concentration up to 120 mg L^{-1} , 80% of DOC was removed and the toxicity decreased from 85 to 20%, except for the SW matrix. Two initial transformation pathways were proposed, involving the attack of hydroxyl radical to the benzenic and isoxazole rings. However, based on the SMX photoproducts identified, the isoxazole ring is more susceptible to $\bullet\text{OH}$ radical attack than the benzene ring, which persists in most of the intermediates identified.

Keywords: sewage treatment plant wastewater; photo-Fenton; antibiotics, analgesics.

1. INTRODUÇÃO

A proteção e a conservação dos recursos naturais constitui hoje em dia uma das principais preocupações sociais. Dentre esses, destaca-se a água como um bem precioso, sendo em alguns países ou lugares escasso, do qual faz-se necessário usar adequadamente assim como desenvolver tecnologias eficientes para seu reuso.

Até a década de 90, a química ambiental esteve voltada exclusivamente aos contaminantes convencionais, tais como agroquímicos e produtos químicos industriais. A partir da década de 90, com o desenvolvimento de técnicas analíticas, como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM), houve um aumento no número de compostos orgânicos detectados em ambientes aquáticos, uma vez que se pode detectar e quantificar estes contaminantes em níveis traços ($\text{ng a } \mu\text{g L}^{-1}$), dificilmente analisados anteriormente.

Dentre os compostos orgânicos recentemente detectados em ambientes aquáticos, os fármacos ocupam lugar de destaque, sendo denominados “contaminantes emergentes”, visto que são produtos químicos usados em grande quantidade diariamente e são caracterizados por ser uma ameaça real para a saúde humana ou ambiente, cujos efeitos toxicológicos ainda estão sendo investigados (PETROVIC; BARCELÓ, 2006).

De um modo geral, estes contaminantes não são regulados por uma legislação vigente, mas podem vir a ser num futuro próximo, dependendo de seus respectivos efeitos à saúde e ambiente, uma vez que estão presentes em diferentes compartimentos ambientais. Alguns exemplos destes compostos são apresentados na Tabela 1, com particular destaque para os

detergentes, fármacos, produtos de higiene pessoal e aditivos de gasolina. Uma importante característica destes compostos é que não necessitam serem persistentes no ambiente para causar um efeito negativo, uma vez que seu alto grau de transformação/eliminação é compensado por seu constante ingresso no ambiente devido ao amplo uso (BARCELÓ, 2003).

Tabela 1. Contaminantes considerados como “emergentes”.

Contaminantes emergentes	
Grupos de compostos	Exemplos
Fármacos	
Antibióticos (uso humano e veterinário)	Trimetoprim, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol, amoxicilina
Analgésicos e antiinflamatórios	Codeína, ibuprofeno, paracetamol, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
Anticonvulsionantes	Carbamazepina, diazepam
Antilipêmicos	Bezafibrato, ácido clofibrico, ácido fenofibrico
β-bloqueadores	Metoprolol, propanolol, timolol
Contraste de Raios-X	Iopromide, iopamidol, diatrizoato
Hormônios	Estradiol, estrona, estriol, dietilbestrol
Produtos de higiene pessoal	
Fragâncias	Nitro, policíclico e macrocíclico
Protetores solares, repelentes	Benzofenona, N,N-dietiltoluamida
Antissépticos	Triclosan, clorofeno
Detergentes e metabólitos	Etoxilatos de alquilfenol, alquilfenóis (nonifenol e octilfenol), carboxilatos de alquilfenol
Retardantes de chama (extintores)	Difenil éteres polibrominados, tetrabromo bisfenol A, Tris(2-cloroetil)fosfato
Aditivos industriais	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos
Aditivos de gasolina	Dialquiléteres, metil-tert-butil-éter
Subprodutos de desinfetantes	Bromoácidos, bromoacetnitrilos, bromoaldeídos, cianoformaldeídos

Fonte: BARCELÓ (2003).

1.1. Fontes de contaminação por fármacos e seus resíduos no ambiente

A presença de fármacos e seus metabólitos em ambientes aquáticos e terrestres pode ser atribuída a diversas fontes, tais como as emissões durante sua produção, geração de resíduos domiciliares, hospitalares, excreção humana e animal, granjas, dentre outras (BILA; DEZOTTI, 2003). Contudo, as estações de tratamento de esgoto (ETE) têm sido apontadas como a principal fonte de entrada de fármacos nos ambientes aquáticos, uma vez que não conseguem removê-los completamente durante os tratamentos comumente empregados (HALLING-SORENSEN et al., 1998; TERNES et al., 2002; ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003; FERRER; THURMAN, 2003; JOSS et al., 2005; REEMTSMA et al., 2006; HERNANDO et al., 2006; QUINN et al., 2008). Vale ressaltar que em alguns países, tais como o Brasil, o lançamento do esgoto *in natura*, é a principal rota de aporte destes contaminantes em águas superficiais, visto que há um grande déficit de infra-estrutura em saneamento. Para se ter uma idéia, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2002), somente 20,2% dos municípios coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% só dispõem do serviço de coleta e em 47,8% dos municípios o esgoto não-coletado é lançado diretamente em rios ou mar. Na região Sudeste a situação é um pouco melhor, mas ainda assim, apenas 33,1% dos municípios têm serviço de coleta e tratamento de esgoto, 59,8% somente coletam e em 7,1% dos municípios não há sequer o serviço de coleta. Por outro lado, a região Norte é a que apresenta a pior situação, em que apenas 3,6% dos municípios coletam e tratam o esgoto, 3,5% somente coletam e 92,9% dos municípios não há sequer o serviço de coleta.

Várias classes de substâncias como antilipêmicos, antibióticos, antiinflamatórios, hormônios e analgésicos já foram encontradas em diferentes países como Alemanha, Brasil, Espanha, Finlândia dentre outros (STUMPF et al., 1999; TERNES; BONERZ; SCHMIDT, 2001; SACHER et al., 2001; CARBALLA et al., 2004; LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBER, 2005; HERNANDO et al., 2006). A Tabela 2, resume os principais compostos e seus níveis médios de concentração encontrados em diferentes países do mundo.

Tabela 2. Concentrações de fármacos encontrados em ambientes aquáticos em diferentes países do mundo.

Fármacos (classe terapêutica)	Concentração média (ng L⁻¹)	Ambiente	Referência
Ibuprofeno (antiinflamatório/ analgésico)	70	Água de rio/Alemanha	TERNES, 1998
	60	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
	28	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
	13	Água de rio/Itália	ZUCCATO; CASTIGLIONI; FANELLI, 2005
	7.100	Efluente de ETE/Espanha	GÓMEZ et al., 2007
	6.400	Efluente de ETE/Espanha	SANTOS et al., 2005
	348	Efluente de ETE/Canadá	LISHAMN et al., 2006
	54.200	Esgoto bruto/Brasil	GHISELLI, 2006
	48.400	Efluente de ETE/Brasil	GHISELLI, 2006
	13.100	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005
Paracetamol (antiinflamatório/ analgésico)	20	Água de rio/Japão	NAKADA et al., 2007
	42	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
	33	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
	13	Água de rio/Alemanha	WIEGEL et al., 2004
	59	Efluente de ETE/Espanha	BUENO et al., 2007
	<20	Efluente de ETE/Reino Unido	ROBERTS; THOMAS, 2006
	10	Efluente de ETE/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
Naproxeno (antiinflamatório/ analgésico)	6	Águas de rios/Suíça	TIXIER et al., 2003
	70	Águas de rios/Alemanha	TERNES, 1998
	33	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
	11	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
	5	Águas de rios/Alemanha	WIEGEL et al., 2004
	1.840	Efluente de ETE/Espanha	BUENO et al., 2007
	2.010	Efluente de ETE/Espanha	SANTOS et al., 2005
	452	Efluente de ETE/Canadá	LISHAMN et al., 2006
	600	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF et al., 1999
	20	Água de rio/Brasil	STUMPF et al., 1999
Diclofenaco (antiinflamatório/ analgésico)	2,2	Água de rio/Japão	NAKADA et al., 2007
	29	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
	3	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
	27	Águas de rios/Alemanha	WIEGEL et al., 2004
	900	Efluente de ETE/Espanha	GÓMEZ et al., 2007
	270	Efluente de ETE/Reino Unido	ROBERTS; THOMAS, 2006
	194	Efluente de ETE/Canadá	LISHAMN et al., 2006
	60	Efluente de ETE/Estados Unidos	SEDLAK; PINKSTON; HUANG, 2005
	1.800	Efluente de ETE/Brasil	GHISELLI, 2006
	4.000	Águas de rios/Brasil	GHISELLI, 2006
	2.300	Efluente de ETE/Alemanha	STÜLTEN et al., 2008
Bezafibrato (antilipêmico)	26	Água de rio/Japão	NAKADA et al., 2007
	8	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
	2	Água de rio/Itália	ZUCCATO; CASTIGLIONI; FANELLI, 2005
	1.200	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF et al., 1999
	420	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005

	250	Água de rio/Alemanha	TERNES, 1998
	30	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
	25	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
Carbamazepina (anticonvulsante)	1.000	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003
	380	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003
	1.700	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ et al., 2005
	1.200	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ et al., 2005
Diazepam (anticonvulsante)	31	Águas de rios/Romênia	MOLDOVAN, 2006
Estrona (hormônio)	27	Águas de córregos/Estados Unidos	KOLPIN et al., 2002
	4	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
17 β-Estradiol (hormônio)	9	Águas de córregos/Estados Unidos	KOLPIN et al., 2002
	6,9	Água potável/Brasil	LOPES, 2007
	17,2	Águas de córregos/Brasil	LOPES, 2007
17 α-Ethinilestradiol (hormônio)	73	Águas de córregos/Estados Unidos	KOLPIN et al., 2002
	5.800	Esgoto bruto/Brasil	GHISELLI, 2006
	5.000	Efluente de ETE/Brasil	GHISELLI, 2006
	2.400	Águas de rios/Brasil	GHISELLI, 2006
	1.700	Água potável/Brasil	GHISELLI, 2006
	38	Água de rio/Japão	NAKADA et al., 2007
	20	Águas de lagos e rios/Coréia do Sul	KIM, S. et al., 2007
	80	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003
	90	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003
	10	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003
Sulfametoxazol (antibiótico)	20	Efluente de ETE/Suécia	ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003
	580	Efluente de ETE/Espanha	CARBALA et al., 2004
	250	Esgoto bruto/Espanha	CARBALA et al., 2004
	49	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ; BLAISE; ANDRÉ, 2006
	400	Efluente de ETE/Alemanha	HIRSH et al., 1999
	410	Água subterrânea /Alemanha	SACHER et al., 2001
	5	Águas de córregos/EUA	STACKELBERG et al., 2004
Ácido clofibrato (antipérmico)	66	Águas de rios/Alemanha	TERNES, 1998
	11	Água de rio/Espanha	GROS; PETROVIC; BARCELÓ, 2006
Amoxicilina (antibiótico)	13	Esgoto bruto/Itália	CASTIGLIONI et al., 2006

1.2. Tecnologias disponíveis para o tratamento de águas e suas limitações

A água doce é um recurso natural e precioso para a vida humana, contudo é motivo de grande preocupação, principalmente em países europeus, onde há escassez de água doce ou má distribuição. Situação semelhante ocorre no nordeste brasileiro. Portanto, é imprescindível encontrar métodos econômicos e inovadores para seu tratamento e reutilização.

O objetivo de um tratamento de água é sempre eliminar certos contaminantes, normalmente em misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos presentes num efluente de tal maneira que uma vez tratado, siga as especificações para seu descarte ou reuso de acordo com a legislação de cada país. No Brasil o efluente deve seguir a Resolução Federal CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

Vários são os processos e tecnologias disponíveis para o eliminação de contaminantes em água, que podem ser divididos em três grandes grupos: tratamentos físicos, químicos e biológicos (Tabela 3).

Tabela 3. Métodos convencionais de tratamento de água.

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

Fonte: GÁLVEZ, 2001.

Entre os processos mais comumente empregados estão a adsorção em carvão ativado, incineração e o tratamento biológico. O processo físico de adsorção em carvão ativado baseia-se na transferência de fase, em que se faz necessário um posterior tratamento para a degradação do contaminante. A incineração apresenta desvantagens como o alto custo, por necessitar de uma alta quantidade de energia, além da possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta. O tratamento biológico apesar de ser um processo de baixo custo, apresenta inconvenientes como elevado tempo

de reação, demanda de grandes áreas, além da possibilidade de existirem substâncias tóxicas e não-biodegradáveis aos microorganismos, persistindo e se acumulando no ambiente, inviabilizando a aplicação deste processo para determinados tipos de efluentes.

No Brasil, o controle do descarte e armazenamento de efluentes ainda é insuficiente, e a ausência de processos adequados de tratamento de resíduos é uma realidade. Neste contexto, o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes é indispensável.

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) estão se tornando um dos recursos tecnológicos mais utilizados no tratamento de águas contaminadas com produtos orgânicos procedentes de efluentes industriais (indústrias químicas, farmacêuticas, agroquímicas, têxteis, de pinturas etc.), que não são tratáveis mediante técnicas convencionais devido à sua elevada estabilidade química ou baixa biodegradabilidade de seus componentes (CHIRON et al., 2000).

1.3. Fotólise mediada por radiação Ultravioleta (UV)

Os métodos fotolíticos para a degradação de contaminantes dissolvidos em água baseiam-se em proporcionar energia aos compostos químicos na forma de radiação, a qual é absorvida por distintas moléculas para alcançar estados excitados. A energia radiante é absorvida pelas moléculas em forma de unidades quantizadas denominadas fótons, as quais contêm quantidades de energia requeridas para excitar elétrons específicos e formar radicais livres que passam por uma série de reações em cadeia resultando em produtos da reação. Estes radicais livres podem ser gerados por homólise de duplas ligações ou por transferência eletrônica desde o estado excitado da molécula orgânica até oxigênio molecular, originando o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (LEIMARE et al., 1982).

Ao escolher um método fotolítico, deve ser considerado como aspecto fundamental a capacidade do composto-alvo absorver radiação do comprimento de onda incidente.

Diversos trabalhos têm avaliado o efeito da radiação ultravioleta na degradação de compostos orgânicos. Na maioria dos trabalhos, lâmpadas de baixa ou média pressão de mercúrio ou arcos de Xe/Hg têm sido utilizadas, dependendo da radiação desejada. De um modo geral, de acordo com os trabalhos da literatura, a radiação de comprimento de onda de 254 nm tem sido a mais aplicada. Exemplos de alguns compostos estudados que foram eficientemente fotolisados são: atrazina, simazina, metil-paration (pesticidas), 5-metil-1,3,4-tiadiazole-2-tiol (MMTD), um intermediário usado para a síntese do antibiótico cefazolin e 5-metil-1,3,4-tiadiazole-2-metiltio (MMTD-Me), um subproduto da degradação do MMTD durante o tratamento biológico, 17 β -estradiol, estrona e 17 α -etinilestradiol (hormônios) (GAL et al., 1992; LAI; JENSEN; WEBER, 1995; ZWIENER; WEIL; NIESSER, 1995; LOPEZ et al., 2003; COLEMAN et al., 2004). A radiação ultravioleta também pode ser utilizada para a desinfecção de água (VERCIMAKOVA; RYBAR; TROJAN, 2008; FORNEY; YE; KOUTCHMA, 2008; NAUNOVIC; LIM; BLATCHLEY, 2008).

Contudo, quando comparado aos processos oxidativos avançados (POA), que são baseados na geração de radicais hidroxila, a radiação ultravioleta apresenta baixa eficiência de degradação.

1.4. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA têm recebido considerável atenção no tratamento de águas e efluentes pela eficiência na mineralização de uma variedade de compostos orgânicos (NEYENS; BAEYENS, 2003). São processos baseados na geração de espécies altamente oxidantes,

como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total mineralização da matéria orgânica presente em águas, ar ou solo. Devido ao seu alto potencial padrão de redução ($E^\circ = +2,73 \text{ V versus}$ eletrodo normal de hidrogênio (ENH), Tabela 4), os radicais $\bullet\text{OH}$ podem iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados até CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente (Eq. 1-3), apresentando constantes de velocidade da ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HAAG; YAO, 1992; BUXTON et al., 1988).

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



Adição eletrofílica (geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos):



Transferência eletrônica (geralmente com compostos halogenados):



Tabela 4. Potencial padrão de redução (E°) de algumas espécies oxidantes versus ENH.

Espécie	E° (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
$HClO + H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} Cl_{2(g)} + H_2O$	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: BRATSH, 1989; WARDMAN, 1989.

Diferentes técnicas existem para gerar os radicais hidroxila. Os grupos mais importante de POA são:

- Fotólise direta de oxidantes (H_2O_2 , O_3) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; GOGATE; PANDIT, 2004a);
- Fotocatálise heterogênea (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; HERMANN, 1999; GOGATE; PANDIT, 2004b);
- Processo Fenton e foto-Fenton (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996a,b; GOGATE; PANDIT, 2004a,b; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006, NOGUEIRA et al., 2007);

As reações para a geração dos radicais hidroxila na maioria dos POA necessitam de radiação (Tabela 5), tornando o processo oneroso, devido ao consumo de energia pelas lâmpadas de UV. Portanto, grande atenção tem sido voltada aos processos de fotocatálise

heterogênea e foto-Fenton, em que luz solar (com comprimento de onda maior que 300 nm) pode ser utilizada como fonte de radiação (BAUER et al., 1999; MALATO et al., 2002a,b).

Tabela 5. Geração de radicais hidroxila por reações fotoquímicas.

POA	Reações	Comprimento de onda	Eq.
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH^\bullet$	< 300 nm	4
UV/O ₃	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	< 310 nm	5
	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH^\bullet$		6
UV/O ₃ /H ₂ O ₂	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + OH^\bullet + OH_2^\bullet$	< 310 nm	7
UV/TiO ₂	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e^- + h^+)$	< 380 nm	8
	$TiO_2(h^+) + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^\bullet_{ad}$		9
Foto-Fenton	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$	< 400 nm	10
	$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH^\bullet$		11

Fonte: GOGATE; PANDIT, 2004a; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996a,b.

Os POA são processos para aplicação ao tratamento de efluentes e solos contaminados contendo diversos poluentes como proposto em algumas publicações da área (TORRADES et al., 2004; SCHRANK et al., 2004; BALCIOGLU; OTKER, 2003; LEE; LEE; YOON, 2003; LEE et al., 2003; BALI, 2003; CHU et al., 2007; SUN et al., 2007; DALLA VILLA; NOGUEIRA, 2006; YANG; YU; RAY, 2008; MELO et al., 2009).

1.4.1. Fotólise de H₂O₂

A fotólise do H₂O₂ é o processo oxidativo avançado mais simples, o qual baseia-se na quebra homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação ultravioleta (UV) ($\lambda < 300$ nm), gerando assim radicais hidroxila (Eq. 4):



A eficiência de degradação do pesticida carbofuram na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi comparada somente com UV (BENITEZ; ACERO; REAL, 2002). Na presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi observada eficiência de degradação cerca de 13 vezes maior quando comparado somente com a fotólise do pesticida, mostrando a grande importância do H_2O_2 nesse processo. Comportamento semelhante foi observado durante a degradação dos subprodutos de fármacos MMTD e MMTD-Me e dos perturbadores endócrinos bisfenol, etinilestradiol e estradiol (LOPEZ et al., 2003; ROSENFELDT; LINDEN, 2004). A grande vantagem deste processo é a não-geração de resíduos ao final do processo em comparação aos outros processos como Fenton, fotocatalise e ozonização, onde se faz necessário a remoção do ferro, TiO_2 e O_3 antes do descarte. Além disso, o H_2O_2 é comercialmente disponível, estável termicamente e muito solúvel em água.

Contudo a combinação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ muitas vezes não é um método muito eficiente se comparado a outros POA, principalmente quando se trabalha em altas concentrações de certos contaminantes persistentes, como compostos aromáticos clorados e compostos inorgânicos ou com compostos que absorvem fortemente abaixo de 300 nm (DOMÉNECH; JARDIM; LITTER, 2001). Este processo tem sido aplicado somente a amostras com baixa concentração de poluentes (mmol L^{-1}) (NEYENS; BAEYENS, 2003). Além disso, em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, podem ocorrer reações que consomem radicais $\cdot\text{OH}$ (Eq. 12-14) afetando negativamente o processo de degradação (BAXENDALE; WILSON, 1957):



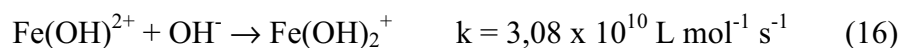
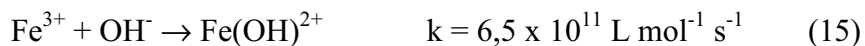


1.4.2. Processo Fenton e foto-Fenton

A rápida oxidação de compostos orgânicos na presença de Fe(II) e peróxido de hidrogênio foi observada pela primeira vez por Fenton no final do século XIX (FENTON, 1894 e 1899). O poder oxidante da reação de Fenton foi atribuído aos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) provenientes da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (Eq. 10) (HABER; WEISS, 1934):



Vale ressaltar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos, na forma de complexos octaédricos, FeL_6 , como por exemplo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de ligantes. A variação do pH influencia diretamente o equilíbrio ácido/base, formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH (Figura 1). O equilíbrio de hidrólise inicial entre várias espécies de ferro são representados nas equações 15 e 16, em que para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação.



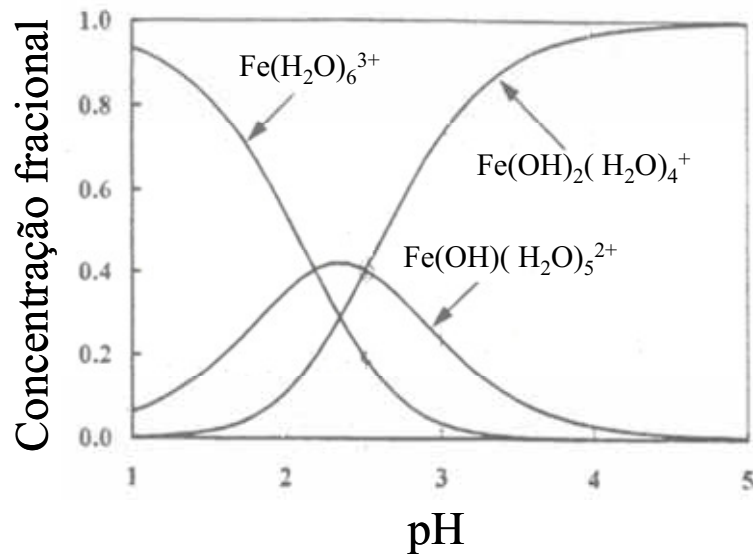
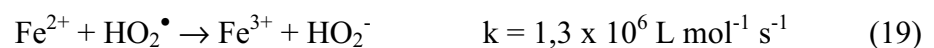
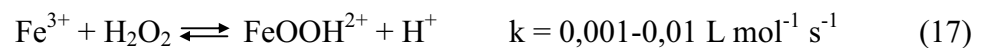


Figura 1. Variação das concentrações de Fe(III) monomérico e das espécies de hidro-complexos de Fe(III) em função do pH (adaptado de SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b).

Estas diferentes espécies de ferro podem decompor o H_2O_2 cataliticamente com diferentes constantes de velocidade de acordo com o pH utilizado (Eq. 17-20) (RIGG et al., 1954; WALLING; GOOSEN, 1973; BUXTON; GREENSTOCK, 1988). Além disso, o pH pode afetar fortemente a absorvância dos íons férricos, dependendo da espécies hidroxiladas formadas (Figura 2) (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b). Por exemplo, em pH 2,5, a espécie monomérica dos hidroxí-complexos de Fe(III) dominante é $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.



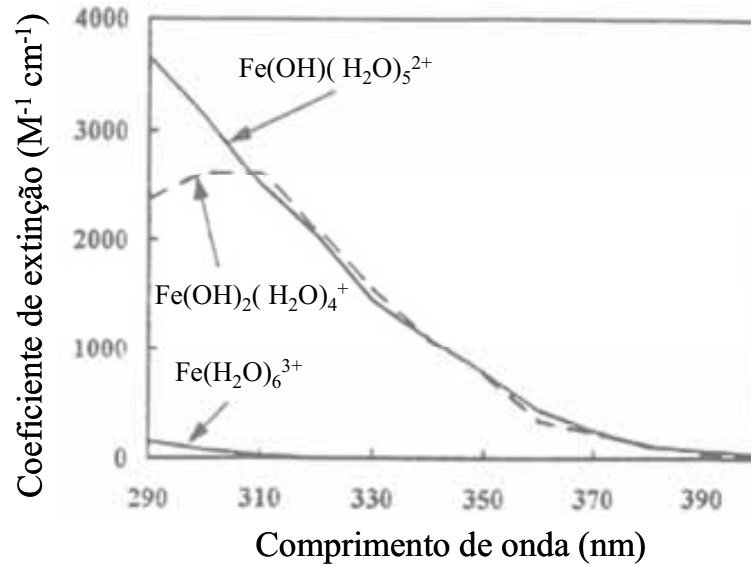


Figura 2. Espectro de absorção de Fe(III) monomérico e das espécies de hidroxocomplexos de Fe(III) (adaptado de SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b).

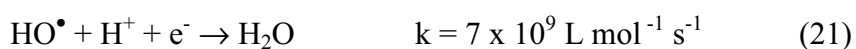
Apesar de a reação já ser conhecida há muitos anos, seu potencial para aplicação em processos de tratamento de efluentes ou remediação de solos começou a ser considerado há menos de duas décadas. A reação de Fenton tem sido estudada na oxidação de fenóis, clorofenóis, bifenilas policloradas, nitrobenzeno, explosivos, pesticidas, corantes, fármacos entre outros (SEDLAK; ANDREN, 1991; SUN; PIGNATELLO, 1993; BIGDA, 1995; LIPCZYNSKA-KOCHANI; APRACH; HARMAS, 1995; TANG; CHEN, 1996; SZPYRKOWICZ; JUZZOLINO; KAUL, 2001; FLOTRON et al., 2005; VILLA; NOGUEIRA, 2006; SHEMER; KUNUKCU; LINDEN, 2006; CHU et al., 2007; SUN et al., 2007; PÉREZ-ESTRADA et al., 2007). Apesar de seu poder oxidante, a reação geralmente não leva à total mineralização da matéria orgânica presente.

Pignatello (1992), avaliou o efeito da irradiação na degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} em relação à reação na ausência de luz. Foi observado um aumento da velocidade de degradação do composto-

alvo sob irradiação em comparação à ausência de irradiação. Este efeito positivo da luz sobre o processo de degradação foi atribuído à promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, ocasionando a fotorredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Eq. 11). Assim, o Fe^{2+} regenerado reage com H_2O_2 , dando prosseguimento à reação de Fenton (Eq. 10), enquanto que no escuro, a reação é retardada depois da conversão completa de Fe(II) para Fe(III) , visto que a constante de velocidade da reação de Fe(III) com peróxido (Eq. 17) é aproximadamente 1.000 vezes menor quando comparada a reação com Fe(II) (Eq. 10). Além disso, a fotólise de aquo-complexos é uma fonte adicional de radicais hidroxila (Eq. 11) (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996b; PIGNATELLO, 1992; RUPPERT; BAUER; HEISLER, 1993).



Este processo apresenta como principal limitação a estreita faixa de pH em que pode ser empregado. A faixa de pH ótimo desta reação está entre 2,5 e 3,0 (PIGNATELLO, 1992; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000). Isso se deve ao fato de que acima de pH 3,0 ocorre a precipitação do hidróxido de Fe(III) , diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e conseqüentemente a produção de $\bullet\text{OH}$ e abaixo de pH 2,5, a eficiência é reduzida, pois altas concentrações de íons hidrônio atuam como seqüestradores de radicais hidroxila (Eq. 21) (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000). Além disso, têm de ser considerados outros fatores relacionados à variação do pH como a especiação de ferro e sua correspondente absorção, como discutido anteriormente.

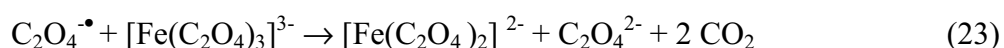
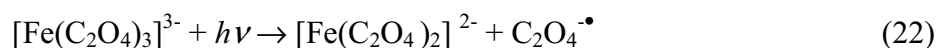


Outras desvantagens do processo Fenton residem na presença de alguns íons inorgânicos como o fosfato, sulfato, fluoreto, brometo e cloreto que dependendo da concentração podem complexar fortemente os íons ferro ou agir como seqüestradores de radicais hidroxila (LU et al., 1997; MACKAY; PIGNATELLO, 2001; KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000; DE LAAT; LE; LEGUBE, 2004; DE LAAT; LE, 2006; PIGNATELLO et al., 2006). Também deve ser considerada a necessidade de separar o ferro da solução aquosa antes do seu descarte quando sua concentração estiver acima da máxima concentração permitida pela legislação brasileira ($0,27 \text{ mmol L}^{-1}$ ou 15 mg L^{-1}). Contudo, pesquisas recentes têm demonstrado possibilidade de o processo ser realizado em soluções neutras. A imobilização de íons ferro em membranas de Nafion[®] torna possível a reação de Fenton em uma ampla faixa de pH sem ser necessário a separação de ferro após o tratamento (BAUER et al., 1999; SABHI; KIWI, 2001; PARRA et al., 2003).

Além da imobilização de ferro, uma outra alternativa que tem sido destacada por alguns autores para empregar o processo foto-Fenton em pH próximo da neutralidade, é o uso de complexos orgânicos de ferro, tais como oxalato, malonato e citrato (APLIN; FEITZ; WAITE, 2001; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007a). Por outro lado, alguns autores apontam que o aumento da carga orgânica resultante é desvantajoso. Entretanto, tem sido demonstrado que estes ligantes são totalmente mineralizados durante o processo (LEE et al., 2003; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). Além de permitirem a utilização das reações de Fenton em uma faixa mais ampla de pH, os complexos de ferro também contribuem para o aumento da eficiência de absorção de luz, pois estendem a banda de absorção para a região do visível (ZHUO; HOIGNE, 1992).

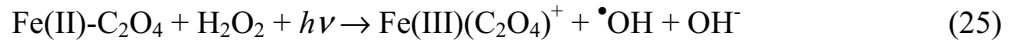
Vários trabalhos da literatura utilizam ferrioxalato de potássio (FeOx) em reações foto-Fenton para a fotodegradação de contaminantes orgânicos (LEE et al., 2003; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996a,b; HISLOP; BOLTON, 1999; TRIPATHI; CHAUDHURI, 2004; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005; SILVA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2007b).

O interesse em utilizar este complexo de ferro no processo foto-Fenton, baseia-se no fato de o FeOx absorver até 500 nm, que compreende a maior parte do espectro solar (~18% da luz incidente). Vale ressaltar que a reação de fotólise de FeOx é tradicionalmente utilizada como actinômetro químico para medidas de intensidade luminosa entre 200 e 500 nm (Eq. 22-24) (SUN; PIGNATELLO, 1993; HATCHARD; PARKER, 1956). Além disso, o rendimento quântico da geração de íons Fe(II) ($\Phi_{\text{Fe(II)}}$) (que é uma 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), pela fotólise do complexo FeOx é bem maior ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1,24$ em 300 nm, pH=2 e 6 mmol L⁻¹ FeOx), quando comparado com a fotólise de soluções contendo hidroxocomplexos de ferro ($\Phi_{\text{Fe(II)}} = 0,14 \pm 0,04$ em 313 nm) (HATCHARD; PARKER, 1956; FAUST; HOIGNÉ, 1990; BENKELBERG; WARNECK, 1995).

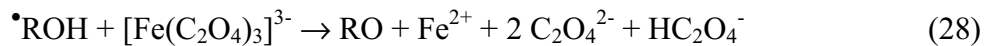


A presença de ferrioxalato no meio também suprime a absorção de irradiação UV-Vis por intermediários formados durante a degradação de alguns compostos aromáticos. Na

ausência de ferrioxalato estes intermediários diminuem a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e a fotólise do peróxido de hidrogênio. Além disso, a fotólise do ferrioxalato gera Fe(II)-oxalatos que reagem rapidamente com H_2O_2 gerando radicais hidroxila (Eq. 25).



Por outro lado, tem sido sugerido que a eficiência de ferrioxalato em processos foto-Fenton não se deve unicamente à alta absorção de radiação. Quando o radical hidroxila ataca o composto alvo, há a formação de outros radicais (Eq. 26) que na ausência de FeOx reagem com o oxigênio, formando o radical hidroperoxila (Eq. 27) que é menos oxidante que o radical hidroxila. Na presença de ferrioxalato há geração contínua de Fe^{2+} (Eq. 28) que reage rapidamente com H_2O_2 (Eq. 10) e impede a formação de radicais menos oxidantes (HISLOP; BOLTON, 1999).



O uso de FeOx como fonte de ferro em processo foto-Fenton tem se mostrado até 30 vezes mais eficiente que os processo UV/ H_2O_2 e UV-Vis/ Fe^{2+} / H_2O_2 na oxidação de BTX (mistura de benzeno, tolueno, xileno), 1,4 dioxano e metil-tert-butil-éter. A utilização de FeOx/ H_2O_2 /solar na degradação de tricloroetileno é 120 e 50 vezes mais eficiente que os processos TiO_2 / H_2O_2 /solar e Fe^{3+} / H_2O_2 /solar, respectivamente (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CARTER, 1996a,b).

Os sistemas $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{solar}$ e $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{solar}$ também foram comparados durante a degradação de formol, corante verde de malaquita, 4-clorofenol e dos herbicidas tebuthiuron e diuron. Nas mesmas concentrações de reagentes e doses de energia solar, a degradação foi significativamente maior na presença de FeOx em relação ao nitrato férrico, exceto para o composto 4-clorofenol, cuja degradação envolve um mecanismo específico com formação de intermediários que catalisam a reação de Fenton. Alguns compostos resistentes ao tratamento biológico, como EDTA e corantes como o vermelho reativo 235, também podem ser degradados pelo sistema $\text{FeOx}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{solar}$ (APLIN; FEITZ; WAITE, 2001; EMILIO et al., 2002).

Zepp, Faust e Hoigné (1992) apontaram a possibilidade de utilização de citrato de ferro(III) em reações foto-Fenton para tratamento de efluentes. Apesar da formação de Fe^{2+} por este complexo ter rendimento quântico um pouco menor que por FeOx, sua vantagem está no fato de ser menos tóxico, poder ser usado em altos valores de pH (até pH = 9) e por ser o ácido cítrico bastante disponível (por exemplo: encontrado em altas concentrações em suco de frutas cítricas). Quando Sun e Pignatello (1992) utilizaram este quelato em pH 6 sem incidência de luz, este foi inativo na degradação de ácido 2,4-diclorofenoxiacético. No entanto, sob irradiação, 100% de degradação de ácido 2,4-diclorofenoxiacético foi atingida em aproximadamente 7 min (SUN; PIGNATELLO, 1993).

Algumas vantagens do processo foto-Fenton com relação aos demais POA envolvem a pronta disponibilidade comercial do oxidante e baixo investimento capital quando comparado com os processos disponíveis no mercado. Também há a possibilidade de utilização de energia solar, reduzindo os custos dos processos fotoquímicos,

principalmente em regiões tropicais onde a luz solar é abundante, uma vez que processos sob irradiação com lâmpadas demandam alta quantidade de energia.

Vários autores têm usado radiação solar em seus estudos, como pode ser observado pela quantidade de artigos científicos publicados nos últimos anos (FALLMANN; KRUTZLER; BAUER, 1999; PARRA et al., 2000; MALATO et al., 2002b; PERA-TITUS et al., 2004; GERNJAK et al., 2006; OLLER et al., 2006; MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2007; MALATO et al., 2007; TOKUMURA; ZNAD; KAWASE, 2008; MONCAYO-LASSO; PULGARIN; BENITEZ, 2008; GARCIA-MONTANO et al., 2008; LAPERTOT et al., 2008).

1.5. Fotodegradação de fármacos

A ocorrência de fármacos no ambiente pode acarretar efeitos nocivos em organismos aquáticos e terrestres. Como exemplos podem-se citar os efeitos causados pelos resíduos de antibióticos e hormônios. Os primeiros contribuem para o desenvolvimento da resistência bacteriana (HALLING-SORENSEN et al., 1998). Os hormônios contribuem para o aparecimento de câncer de mama, testicular e de próstata, ovário policístico e redução da fertilidade masculina, dependendo da dose e do tempo de exposição (BILA; DEZOTTI, 2003). Em vista disso, a minimização da geração de resíduos e tecnologias capazes de eliminar este tipo de poluição do ambiente é de extrema importância e está ganhando grande atenção por parte de pesquisadores.

Em recentes estudos foi demonstrado o potencial dos processos oxidativos O_3 , O_3/H_2O_2 e UV/H_2O_2 na remoção de fármacos (ZWIENER; FRIMMEL, 2000; SPREHE; GEISSEN; VOGELPOHL, 2001; TERNES et al., 2002; TERNES et al., 2003; HUBER et al., 2003).

Zwiener e Frimmel (2000) estudaram a degradação de três fármacos: ibuprofeno, diclofenaco e ácido clofíbrico, fármacos de alto consumo humano e ocorrência no ambiente. Compararam a eficiência dos processos O_3 e O_3/H_2O_2 em água destilada contaminada com os respectivos compostos-alvo em águas de rios. Para os três compostos a combinação O_3/H_2O_2 resultou em maior remoção dos compostos quando comparado ao processo O_3 . Foi observada a redução da eficiência de degradação dos compostos ibuprofeno e ácido clofíbrico em águas de rios. Isto foi explicado pela presença de íons carbonato e bicarbonato que atuam como seqüestradores de radicais hidroxila, competindo com o composto-alvo. A presença de matéria orgânica também é outra provável explicação para a redução da eficiência. No entanto, com maiores concentrações de ozônio e H_2O_2 , foi possível aumentar a eficiência de degradação destes três compostos-alvo.

Em contraste, Andreozzi, Raffaele e Nicklas (2003), observaram que a fototransformação de ofloxacina é favorecida na presença de ácidos húmicos e nitrato. Vogna et al. (2004a), também observaram um efeito sinérgico na degradação de carbamazepina na presença de ácidos húmicos quando é empregado o processo UV/ H_2O_2 .

Como pode ser observado, o efeito de ácidos húmicos na solução contendo o fármaco é complexa, pois os ácidos húmicos podem exercer efeitos opostos na velocidade de fotodegradação de moléculas orgânicas em água (STANGROOM; MACLEOD; LESTER, 1998). Devido à capacidade de ácidos húmicos absorverem radiação UV numa ampla faixa de comprimento de onda, podem reduzir a energia disponível para as moléculas orgânicas presentes na solução, atuando assim como um filtro interno (GAO; ZEPP, 1998). Ao mesmo tempo, os ácidos húmicos submetidos à irradiação UV são promovidos para um estado transiente excitado (estado triplete), em que eles podem reagir com oxigênio na

solução formando espécies reativas como oxigênio singlete (HAAG; HOIGNÉ, 1986), ou reagir diretamente com outras espécies orgânicas, promovendo sua fototransformação (ZEPP; SCHLOTZAUER; SINK, 1985; CANONICA et al., 1995).

A influência de íons nitrato na degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa é que aumenta-se a velocidade de fototransformação devido à formação de radicais $\bullet\text{OH}$ pela fotólise de nitrato. Este efeito foi previamente relatado para irradiação com comprimento de onda menor que 280 nm (ZEPP; HOIGNÉ; BADER, 1987; MACK; BOLTON, 1999). É claro que a fotólise de NO_3^- depende do comprimento de onda de irradiação na solução, a qual pode ser significativamente reduzida quando o próprio substrato absorve fortemente na mesma faixa de comprimento de onda que os íons nitrato. Portanto, o efeito exercido pelo nitrato na velocidade de fototransformação será estritamente dependente da substância individual (ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003).

No estudo da aplicação dos processos O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a três diferentes antibióticos de uso humano e veterinário, Balcioglu e Ötker (2003) avaliaram o efeito do pH e adição de H_2O_2 . Os resultados mostraram que a ozonização em $\text{pH} \geq 7$ favorece a degradação dos antibióticos selecionados, devido ao aumento da velocidade de decomposição do O_3 em valores de pH elevados. Comportamento semelhante foi observado por Arslan-Alaton et al. (2004) na redução da demanda química de oxigênio para o efluente da formulação da penicilina. Balcioglu e Ötker (2003) também observaram que a adição de H_2O_2 na presença de O_3 mostrou-se importante pois aumenta significativamente a remoção do composto na presença de 20 mmol L^{-1} de H_2O_2 (de 25% para 90%). Isto demonstra que durante o processo de ozonização provavelmente estejam sendo formados compostos persistentes

frente ao ozônio, mas que são passíveis de degradação na presença de O_3 e H_2O_2 , indicando que a oxidação ocorre via radicais hidroxila.

A utilização dos processos H_2O_2/UV e ozonização na degradação de diclofenaco proporcionaram somente 32% de mineralização para ozonização e 39% para H_2O_2/UV depois de 90 minutos (VOGNA et al., 2004b). Provavelmente ocorre a formação de compostos intermediários recalcitrantes. Quando não ocorre total mineralização do composto, intermediários mais impactantes do que o original podem ser gerados. Isto já foi evidenciado em estudos realizados por Lu e Chen (1997), durante a fotodegradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético e por Muneer, Theurich e Bahnemann (1999), para a fotodegradação do herbicida diuron, ambos por fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

Zhou, Wu e Deng (2004) estudaram a fotooxidação de dietilstilbestrol (DES) (um estrógeno sintético) e avaliaram o efeito de fotólise de complexo de Fe(III)-oxalato sob irradiação com lâmpada de mercúrio de alta pressão para um melhor entendimento do comportamento em águas naturais, uma vez que estes complexos são comuns neste meio. Observaram que a eficiência de oxidação de DES foi dependente do valor de pH e da razão Fe(III)/oxalato, alcançando maior eficiência de degradação em pH $3,50 \pm 0,05$ e razão de Fe(III)/oxalato de 10/120 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Também observaram que a degradação de DES segue uma reação de pseudo-primeira ordem na faixa de concentração de DES de 2 a 10 mg L^{-1} .

Trabalho semelhante foi feito com estrona, obtendo-se 98% de degradação de uma solução 18,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de estrona após 160 min de irradiação. Neste trabalho também foi comparada a degradabilidade de outros três perturbadores endócrinos, estradiol, 17 α -etinilestradiol, e dietiltibestrol. Foi observada a seguinte ordem de degradabilidade entre os

diferentes perturbadores endócrinos: dietiltibestrol>estradiol>17 α -etinilestradiol>estrona (FENG et al., 2005).

Coleman et al. (2004), aplicaram a fotocatalise heterogênea usando TiO_2 imobilizado e irradiação com lâmpada de mercúrio de alta pressão para avaliar a perda da estrogenicidade de 3 perturbadores endócrinos: 17 β -estradiol, estrona e 17 α -etinilestradiol. Foi observada cinética de pseudo-primeira ordem para todos os três compostos-alvo estudados e com apenas 10 min de irradiação foi possível reduzir em 50% a estrogenicidade de cada composto separadamente na concentração inicial de $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Huber, Ternes e Von Gunten (2004) estudaram a perda da estrogenicidade do 17 α -etinilestradiol durante a ozonização e observaram que as doses tipicamente aplicadas de O_3 para desinfecção de água potável foram suficientes para remover a estrogenicidade por um fator maior que 200.

Enfim, a preocupação e conscientização com relação à presença de fármacos em diferentes ambientes, principalmente em água, tem provocado um aumento no número de publicações (entre os anos de 2003 e 2008) que envolvem a aplicação de diferentes processos oxidativos avançados como uma alternativa para a degradação destes compostos (Figura 3).

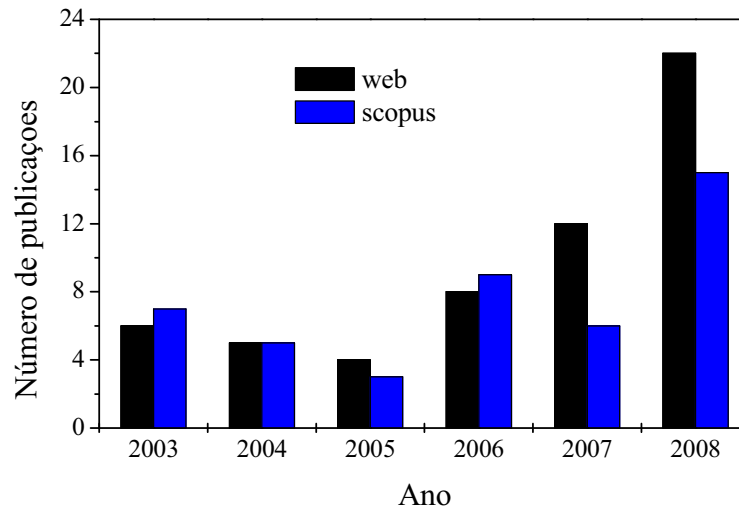


Figura 3. Número de publicações entre 2003 e 2008 relacionadas com a degradação de fármacos por POA. Busca com as palavras-chave: pharmaceutical* and advanced oxidation processes. Fonte: www.scopus.com e www.isiknowledge.com.

1.6. Intermediários de degradação de fármacos, biodegradabilidade e toxicidade

A degradação de fármacos por POA, assim como a fotólise direta (a qual depende da absorvância de cada composto), envolve diferentes etapas e várias reações que resultam em diferentes sub-produtos, e podem apresentar maior ou menor toxicidade comparativamente ao fármaco original. Estes intermediários podem manter ou não a atividade funcional do composto original.

Uma vez que vários intermediários podem ser formados durante o tratamento, é importante identificar uma rota de degradação, bem como avaliar a toxicidade e o destino destes no ambiente. Alguns trabalhos relatam o uso da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) para a identificação de intermediários de degradação. No entanto, dependendo da propriedade dos compostos, é necessário fazer a derivatização para facilitar sua volatilização, o que pode ocasionar inexatidão dos resultados. Por outro lado, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de

massas (CLAE-EM) dispensa derivatização e tem sido muito utilizada para a identificação dos intermediários, uma vez que grande parte dos fármacos são compostos polares contendo grupos funcionais como ácidos carboxílicos, fenóis e aminas. Além disso, a técnica de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas com analisador de massa/carga TOF (*Time of Flight*) (CLAE-EM-TOF) permite determinar com grande exatidão a massa molar dos sub-produtos formados facilitando sua identificação.

Os testes de toxicidade complementam as análises químicas, pois fornecem uma resposta global da amostra, identificando possíveis efeitos sinérgicos e biodisponibilidade dos compostos. Alguns testes de toxicidade baseados na alteração da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* ou na perda de mobilidade do crustáceo *Daphnia magna* têm sido utilizados para determinar a toxicidade da solução contendo os intermediários formados após a aplicação de um tratamento. Outro parâmetro que permite avaliar a toxicidade dos intermediários é a biodegradabilidade, que é dada pela razão entre a demanda bioquímica de oxigênio após cinco dias e a demanda química de oxigênio (DBO₅/DQO) (GONZÁLEZ; SANS; ESPLUGAS, 2007; GRUNG et al., 2008; MALATO; PULGARIN, 2008).

A toxicidade e biodegradabilidade de amostras de uma solução do antibiótico sulfametoxazol (200 mg L⁻¹) foram avaliadas após a aplicação do processo foto-Fenton (GONZÁLEZ; SANS; ESPLUGAS, 2007). Foi observado pelos resultados da razão DBO₅/DQO que ao aumentar a concentração de H₂O₂ de 50 para 550 mg L⁻¹ durante o tratamento, houve um aumento na biodegradabilidade. Outro dado relevante relatado foi que para a menor concentração de H₂O₂ (50 mg L⁻¹) utilizada ocorreu um aumento da toxicidade da solução durante o tratamento, o que indica que nesta condição foram

formados intermediários mais tóxicos do que o fármaco original. Entretanto, utilizando as maiores concentrações de H_2O_2 isso não foi observado, sugerindo que os intermediários formados podem ser diferentes dependendo das condições experimentais, ou que estes compostos sejam rapidamente degradados.

A degradação de sulfametoxazol também foi avaliada por fotocatalise heterogênea com TiO_2 (ABELLÁN et al., 2007). Foi observado que a eficiência de remoção de carbono orgânico variou em função do pH. O fator apontado como responsável por essa variação foi a diferença nas rotas de degradação, as quais levam à formação de compostos que não contêm o anel benzênico ou anel isoxazol. A razão DBO_5/DQO demonstrou o aumento da biodegradabilidade da solução de sulfametoxazol após a aplicação da fotocatalise heterogênea, enfatizando assim a aplicabilidade desse tratamento.

Na degradação das sulfonamidas sulfadiazina, sulfamerazina, sulfadimetoxina e sulfatiazol, por fotocatalise heterogênea, foi observado que todas estas moléculas seguem o mesmo mecanismo de degradação (CALZA et al., 2004). Foi sugerido que a rota inicial de degradação pode ocorrer tanto pelo ataque do radical hidroxila ao anel aromático com a formação de uma ou duas hidroxisulfonamidas, como pela quebra da ligação S-N e a conseqüente liberação de íons sulfato.

A rota de degradação do estrogênio sintético dietilestilbestrol (DES) foi avaliada na presença do complexo Fe(III)-oxalato sob irradiação. Três principais intermediários foram formados sendo que um destes foi gerado pela adição de um grupo OH ao anel aromático. Posteriormente, a degradação seguiu dois diferentes mecanismos de reação, que resultaram na formação do DES-4-semiquinona e do DES-*o*-quinona (ZHOU; WU; DENG, 2004). A degradação do estrogênio sintético 17α -etinilestradiol por ozonização também gerou

semiquinonas como primeiros intermediários, que foram posteriormente oxidadas a ácidos orgânicos e dióxido de carbono (ZHANG et al., 2006).

Durante a degradação do bezafibrato por ozonização foram detectados produtos gerados pelo ataque do radical hidroxila ao anel aromático (DANTAS et al., 2007). Posteriormente ocorreu a abertura do anel que não contém o átomo de cloro e geração de sub-produtos como aldeídos e cetonas. Também foi observado que o aumento da biodegradabilidade foi proporcional ao aumento da concentração de ozônio utilizada no tratamento. Na degradação de bezafibrato por fotocatalise usando TiO_2 foram sugeridos três caminhos de degradação incluindo a hidroxilação simples ou múltipla do bezafibrato via ataque eletrofílico do radical hidroxila com subsequente abertura do anel e quebra da ligação éter e amida (LAMBROPOULOU et al., 2008).

A fotocatalise heterogênea e o processo foto-Fenton sob irradiação solar foram aplicados na degradação do intermediário estável 4-metilaminoantipirina formado durante a hidrólise do analgésico dipirona (PÉREZ-ESTRADA et al., 2007). Após o tratamento por fotocatalise heterogênea, foram identificados 10 produtos de degradação, formados a partir da hidroxilação do anel aromático e abertura do anel pirazol. No processo foto-Fenton, nenhum intermediário foi detectado pelas técnicas de CG-EM e CLAE-EM. Além disso, apresentou eficiência 5 vezes maior que a fotocatalise heterogênea. Apesar da maior eficiência do processo foto-Fenton em comparação à fotocatalise heterogênea, após a aplicação de ambos os processos, a toxicidade da solução inicial foi reduzida abaixo da dose letal para 50% dos organismos em estudo (DL_{50}), podendo ambos os processos serem alternativas para o tratamento de águas e efluentes contendo este composto-alvo. Por outro lado, após a fotodegradação de 4-metilaminoantipirina e de seus 2 principais metabólitos

4-acetilaminoantipireno e 4-formilaminoantipireno durante fotólise, a solução final apresentou maior toxicidade em comparação à solução inicial, devido à formação de intermediários mais tóxicos que os compostos iniciais (GÓMEZ et al., 2008).

A aplicação de diferentes processos oxidativos avançados (ozonização, H_2O_2/UV e TiO_2) foi feita a uma mistura de vários fármacos (carbamazepina, ácido clofíbrico, diclofenaco, sulfametoxazol, ofloxacina e propranolol) (ANDREOZZI et al., 2004b) e após um curto tempo de exposição a estes processos (3-5 min), a solução contendo os metabólitos gerados apresentou menor toxicidade quando comparada à solução inicial.

Em contrapartida, ao avaliar a degradação do antiepilético carbamazepina após a aplicação do processo H_2O_2/UV , foi obtida uma série de acridinas como intermediários (VOGNA et al., 2004a). Acridinas apresentam atividade mutagênica e carcinogênica e a possibilidade de sua geração, mesmo em nível traço, pode inviabilizar a aplicação do processo.

Com base nos resultados apresentados, a otimização dos processos de tratamento é importante para garantir a completa mineralização dos compostos-alvo, contudo, geralmente requer grandes quantidades de reagentes e tempo. Deste modo, faz-se necessário ter um diagnóstico mais completo possível da amostra após a aplicação de um determinado processo, tais como os ensaios de toxicidade aguda e crônica para diferentes organismos dentre outras determinações, visando uma possível combinação com tratamentos biológicos, uma vez que são os processos mais baratos. Além disso, é importante o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis que permitam identificar os intermediários e o desenvolvimento de testes de toxicidade de fácil obtenção, rápidos, baratos e confiáveis, para dimensionar o impacto dessas substâncias no ambiente.

1.7. Fármacos estudados

No presente trabalho foi estudada a fotodegradação de quatro fármacos: amoxicilina tri-hidratada (AMX), diclofenaco de potássio (DCF), paracetamol (PCT) e sulfametoxazol (SMX) devido ao alto consumo humano, ocorrência no ambiente e conhecimento de alguns efeitos ecotoxicológicos associados com a exposição a estes compostos (HALLING-SORENSEN et al., 1998; BILA; DEZOTTI, 2003; ZWIENER; FRIMMEL, 2000; ANDREOZZI et al., 2003; BALCIOGLU; ÖTKER, 2003; ANDREOZZI; RAFFAELE; NICKLAS, 2003; ARSLAN-ALATON et al., 2004).

1.7.1. Amoxicilina

A AMX é um antibiótico semi-sintético da classe das penicilinas, o qual é extremamente ativo contra microorganismos gram-positivos e negativos (ULLAH et al., 2008). Sendo a AMX uma penicilina, esta é um composto beta lactâmico, apresenta um núcleo básico 6-aminopenicilâmico, que consiste em um anel tiazolidínico vinculado a um anel beta lactâmico que comporta um grupamento amino secundário. A estrutura da AMX é quase igual à da ampicilina, dela divergindo pela substituição de um hidrogênio do anel benzênico por OH (Figura 4). A AMX é amplamente usada em medicina humana e veterinária.

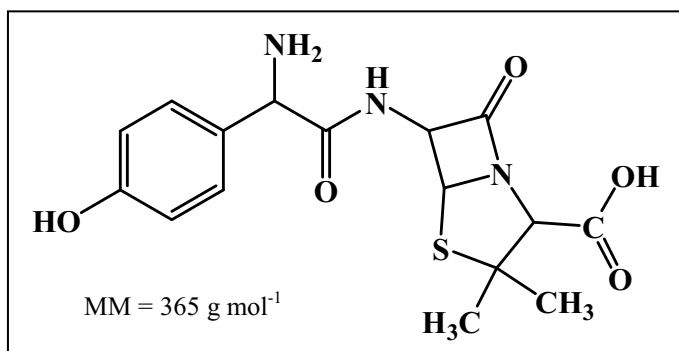


Figura 4. Estrutura molecular da amoxicilina.

Em um estudo de toxicidade frente a algas, o antibiótico amoxicilina mostrou-se altamente tóxico a cianofíceas *Synechococcus leopolensis* ($DL_{50} = 2 \mu\text{g L}^{-1}$), mas não apresentou toxicidade às clorofiláceas *Pseudokirkneriella subcapitata* e *Closterium ehrenbergii* ($DL_{50} > 100 \text{ mg L}^{-1}$) (ANDREOZZI et al., 2004a).

1.7.2. Diclofenaco

O diclofenaco é um derivado do ácido fenilacético (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1998). Destaca-se por ser um princípio ativo que possui propriedades analgésicas, antiinflamatórias e antipiréticas. Cabe salientar que segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) o diclofenaco é o princípio ativo presente nos medicamentos mais consumidos pela população brasileira, os quais são comercializados sob diversas marcas, tais como: Cataflan, Voltaren, Diclofenax, Ortoflan 50, entre outros (Figura 5).

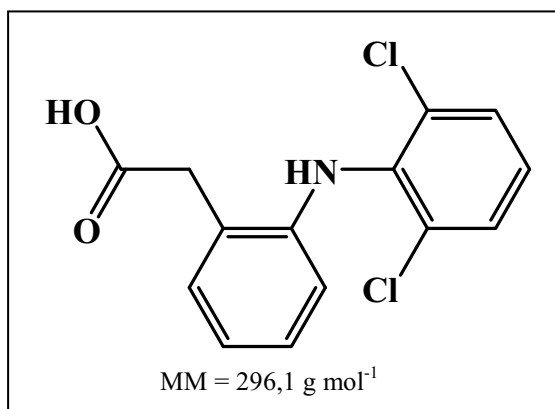


Figura 5. Estrutura molecular do diclofenaco.

O declínio de três espécies de abutre (*Gyps bengalensis*, *Gyps indicus* e *Gyps tenuirostris*) no subcontinente indiano está relacionado à exposição ao diclofenaco devido as falhas renais induzidas pelo mesmo (PRAKASH et al., 2003; RISEBROUGH, 2004). Também é de conhecimento a sua DL_{50} com relação à inibição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri* que é de $13,5 \text{ mg L}^{-1}$ (FARRÉ et al., 2001).

1.7.3. Paracetamol

O paracetamol (Figura 6) é um analgésico-antipirético pertencente à classe dos derivados do *p*-aminofenol introduzido no século XIX como resultado de pesquisas destinadas a substitutos para acetanilida (KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1998; SILVA, 1998). O paracetamol possui efeitos analgésicos e antipiréticos, apresentando efeito antiinflamatório menos potente quando comparado a outros grupos de antiinflamatórios não-estereoidais. Segundo a ANVISA, o paracetamol é o princípio ativo do quinto medicamento (Tylenol) mais consumido no país.

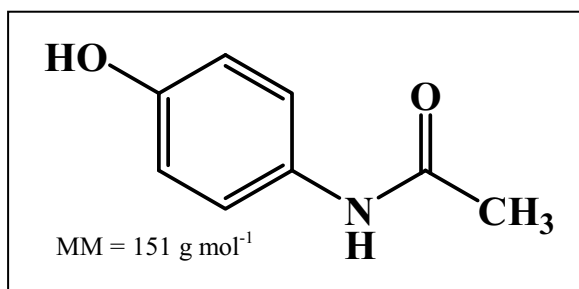


Figura 6. Estrutura molecular do paracetamol.

O riscos em potencial do paracetamol ao ambiente com relação aos testes de toxicidade (valores de DL₅₀ com algas, microcrustáceos da espécie *Daphnia magna* e embriões de peixe) foram avaliados por Henschel et al. 1997. O paracetamol mostrou-se pouco tóxico para os testes com algas (DL₅₀ = 134 mg L⁻¹). Em contrapartida, os testes com *Daphnia magna* se mostraram mais sensíveis quando comparado aos testes com algas, obtendo-se uma DL₅₀ = 50 mg L⁻¹, sendo ainda mais sensível para os testes com embriões de peixes, no qual este valor foi reduzido para 19 mg L⁻¹ (HENSCHHEL et al., 1997).

1.7.4. Sulfametoxazol

O sulfametoxazol (Figura 7) é um antibiótico pertencente à classe das sulfonamidas e é vendido comercialmente em combinação com trimetoprima na proporção de 5:1. Em

combinação com a trimetoprima, são eficientemente usados no tratamento de infecção urinária e bronquite crônica. Também têm sido bastante utilizados em piscicultura.

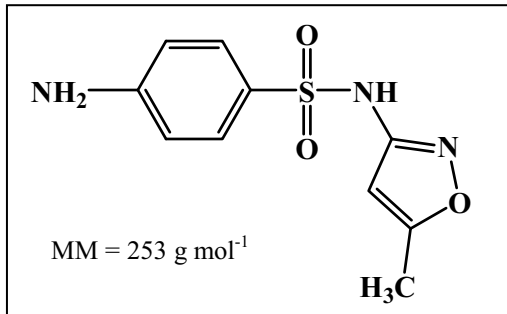


Figura 7. Estrutura molecular do sulfametoxazol.

O efeito da ecotoxicidade do antibiótico sulfametoxazol foi avaliado usando microalgas. Foi observado uma atividade inibitória do crescimento das algas *Selenastrum capricornutum* e *Chlorella vulgaris* para uma DL₅₀ de 1,5 mg L⁻¹ (EGUCHI et al., 2004). Para as espécies *Synechococcus leopolensis* e *Pseudokirkneriella subcapitata* as DL₅₀ foram 26,8 e 146 µg L⁻¹, respectivamente (FERRARI et al., 2004).

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação de fármacos (amoxicilina, diclofenaco, paracetamol e sulfametoxazol) por fotólise e por diferentes POA (UV/H₂O₂; Fe(II)/H₂O₂ e Fe(II)/H₂O₂/UV) utilizando fonte de irradiação artificial e solar, identificar os principais intermediários formados e avaliar a toxicidade das amostras durante a fotodegradação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

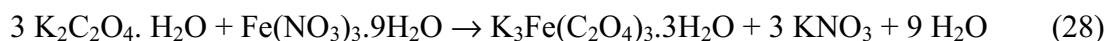
1. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) – 29% em massa (Synth).
2. Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Vetec) - $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,56 \text{ mol L}^{-1}$ – o preparo da solução foi feito dissolvendo-se 3,5094 g do sólido em 15 mL de H_2SO_4 concentrado (Synth) sob agitação e aquecimento, sendo o volume completado com água deionizada para resultar em 500,00 mL de solução.
3. Ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Synth) – preparo de solução-estoque 9 mol L^{-1} por diluição de 25,00 mL do ácido concentrado em água deionizada e diluído para 50,00 mL de solução.
4. Ácido clorídrico (HCl) (Synth) – preparo de solução-estoque 6 mol L^{-1} por diluição de 25,00 mL do ácido concentrado em água deionizada e diluído para 50,00 mL de solução.
5. Ácido acético (CH_3COOH) (Quimex) – preparo de solução-estoque 50% por diluição de 25,00 mL do ácido concentrado em água deionizada e diluído para 50,00 mL de solução.
6. Acetato de sódio anidro ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) (Mallinckrodt) – o preparo de solução $0,010 \text{ mmol L}^{-1}$ foi feito dissolvendo-se 0,8203 g do sólido em água deionizada e diluído para 1.000 mL de solução.

7. Fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) (Baker) – o preparo da solução 25 mmol L^{-1} foi feito dissolvendo-se $3,4022 \text{ g}$ do sólido em água deionizada e diluído para 1.000 mL de solução.
8. Padrões de amoxicilina, diclofenaco sódico, paracetamol e sulfametoxazol (Sigma-Aldrich). Os certificados de qualidade encontram-se nos anexos A, B; C e D.
9. Princípios ativos de diclofenaco de potássio, amoxicilina tri-hidratada e paracetamol (Produtos comerciais).
10. Metanol (HPLC) (Tedia).
11. Padrões de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) – o preparo de solução-estoque de CT 1.000 mg L^{-1} foi feito dissolvendo-se $0,1063 \text{ g}$ de hidrogenoftalato de potássio (Nacalai Tesque) em água deionizada e diluído para 50 mL de solução. A solução de CI foi feita pela dissolução da mistura de $0,1750 \text{ g}$ de hidrogenocarbonato de sódio (Nacalai Tesque) e de $0,2205 \text{ g}$ de carbonato de sódio (Nacalai Tesque) em água deionizada e diluído para 50 mL de solução.
12. Ferrioxalato de potássio(III) ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) – foi preparada solução-estoque $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ dissolvendo-se $3,0704 \text{ g}$ do sal em água deionizada e diluído para $25,00 \text{ mL}$ de solução. Esta solução foi mantida em frasco âmbar para evitar a sua decomposição.
13. Nitrato férrico [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] – preparo de uma solução-estoque $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pela dissolução de $5,0500 \text{ g}$ do sólido em água deionizada e diluído para $50,00 \text{ mL}$ de solução.

14. Hidróxido de sódio (NaOH) (Synth) – preparo de uma solução-estoque $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pela dissolução de 2,000 g do sólido em água deionizada e diluído para 50,00 mL de solução.
15. Citrato de amônio e ferro (III) (FecitNH₄) (Vetec) – preparo de uma solução-estoque $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pela dissolução de 0,6525 g do sólido em água deionizada e diluído para 10 mL de solução.
16. Catalase bovina (Sigma-Aldrich) – preparo de uma solução-estoque $0,1 \text{ g L}^{-1}$ pela dissolução de 0,0100 g do sólido em água deionizada e diluído para 100 mL de solução.

3.2. Preparação de ferrioxalato de potássio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

O ferrioxalato de potássio foi sintetizado pela reação entre oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Nuclear) e nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Merck) (Eq. 28) (CALVERT; PITTS, 1966).



Foram adicionados com agitação 17,0 mL da solução de nitrato de ferro $1,76 \text{ mol L}^{-1}$ a 50,0 mL da solução de oxalato $1,80 \text{ mol L}^{-1}$. Houve o aparecimento de coloração verde característica do complexo ferrioxalato de potássio. Nesta solução foi adicionado um pequeno cristal de ferrioxalato como primeiro núcleo para cristalização. O complexo foi recristalizado três vezes em água e um rendimento médio de 78% foi obtido. Em trabalho prévio de Modé (2002), foi verificado por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis e por espectrometria de absorção na região do infravermelho que as absorvidades

molares e as frequências das bandas de vibração e estiramento deste composto estão de acordo com dados da literatura.

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

A fim de avaliar os efeitos desta matriz na degradação de AMX, DCF e PCT durante os processos H_2O_2/UV e foto-Fenton, foram feitos experimentos utilizando uma amostra de efluente de ETE. O processo de tratamento empregado nesta ETE é baseado no lodo ativado, a qual recebe o afluente da população da cidade de Araraquara de aproximadamente 200 mil habitantes. Estas amostras foram coletadas em outubro de 2006 e agosto de 2008, sendo mantidas sob refrigeração por no máximo 2 semanas até a realização dos experimentos. Esse efluente atende aos padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005). O anexo E apresenta os parâmetros analisados para uma amostra similar, uma vez que não foi possível obter os mesmos dados para as amostras utilizadas no presente trabalho. Os experimentos foram feitos dissolvendo uma quantidade apropriada dos fármacos separadamente a esta matriz. É importante enfatizar que o efluente da ETE contém 78 mg C L^{-1} de carbono total, dos quais 50 mg C L^{-1} são carbono inorgânico e 28 mg C L^{-1} são carbono orgânico. Com o ajuste do pH para 2,5, a quantidade de carbono inorgânico foi reduzida para aproximadamente 3 mg C L^{-1} .

3.4. Água do mar

A água do mar foi coletada diretamente na praia de Almería, Espanha (mar Mediterrâneo). As características desta amostra estão apresentadas na Tabela 6. Posteriormente a amostra, foi filtrada para remover o material particulado e o pH ajustado para aproximadamente 2,8 com H_2SO_4 seguido de agitação durante 12 h para eliminar carbonatos e bicarbonatos (para os experimentos foto-Fenton) ou após filtração, autoclavados a $126 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 min a

fim de evitar o crescimento de microorganismos durante os experimentos de fotólise. Com o ajuste do pH para 2,8 e agitação, a concentração de carbono inorgânico foi reduzida de 24 mg C L⁻¹ para 0,26 mg C L⁻¹. A concentração de carbono orgânico dissolvido final foi de 2,6 mg C L⁻¹.

Tabela 6. Principais componentes inorgânicos da água do mar usada nos experimentos.

Substância	Concentração (g L ⁻¹)
NaCl	28,13
KCl	0,77
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,6
MgCl ₂ .6H ₂ O	4,8
NaHCO ₃	0,11
MgSO ₄ .7H ₂ O	3,5

3.5. Sistema de irradiação com lâmpadas

3.5.1. Reator em fluxo

Os experimentos foram realizados em um reator anteriormente descrito por Nogueira e Guimarães (2000). O reator consiste de um cilindro de vidro de 3,80 cm de diâmetro interno, 42,0 cm de altura e possui volume total de 280 mL. Uma lâmpada germicida de 15 W de potência, com emissão máxima em 254 nm foi utilizada como fonte de irradiação nos experimentos usando o processo H₂O₂/UV e uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência, com emissão máxima em 365 nm nos experimentos empregando o processo foto-Fenton. Esta lâmpada foi inserida dentro do cilindro de vidro em posição vertical. Um volume total de 800 mL da solução contendo o composto-alvo ficou em recirculação a uma vazão de 80 mL min⁻¹, como mostra a Figura 8, resultando num tempo de residência de 3,5 minutos.

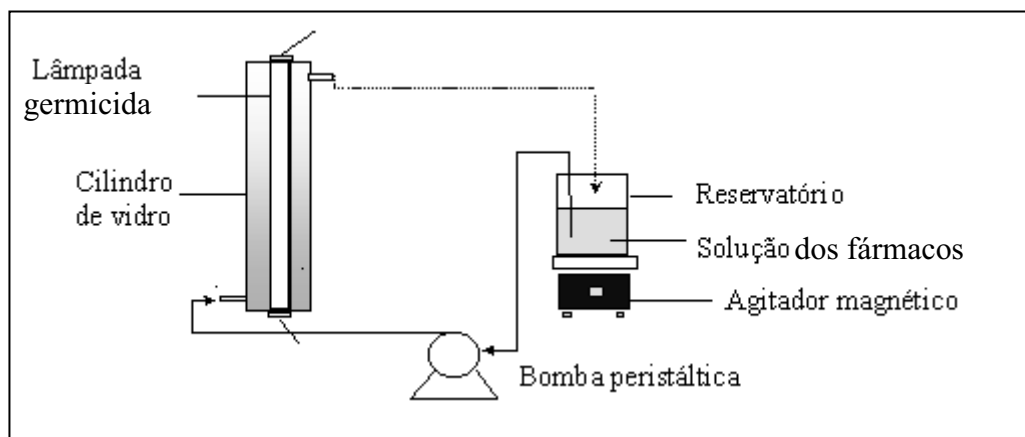


Figura 8. Representação esquemática do reator (Brasil).

Antes de começar os experimentos de fotodegradação dos fármacos, a lâmpada ficou ligada durante 10 minutos para sua estabilização. Em seguida foi desligada durante o preenchimento do reator com a solução de fármaco. Após preenchimento do reator, o tempo foi cronometrado assim que a lâmpada foi ligada. Os tempos de coleta das amostras para as análises foram pré-definidos com base na equação 29 (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000), uma vez que o volume total (V_{total}) é maior que o volume do reator (V_{reator}). Vale ressaltar que o tempo apresentado nos gráficos é referente ao tempo de irradiação (t_{irrad}) e não ao tempo total de experimento (t_{total}).

$$t_{irrad.} = \frac{t_{total} \times V_{reator}}{V_{total}} \quad (29)$$

Todos os experimentos de fotodegradação foram feitos com os princípios ativos adquiridos em farmácia de manipulação, cujas concentrações foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência usando os respectivos padrões. A pureza do princípio ativo da AMX foi 97,3%, do DCF 92,6% e do PCT 100%. Os experimentos de fotodegradação foram feitos na concentração inicial de 0,1 mmol L⁻¹ de cada fármaco, que equivale a 36,5, 33,4 e 15,1 mg L⁻¹ de AMX, DCF e PCT respectivamente, e em termos de carbono

orgânico 19,2, 16,8 e 9,6 mg C L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado para o valor desejado com soluções 9,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ (Synth) e 1,0 mol L⁻¹ de NaOH (Synth). Por último foi acrescentado o H₂O₂ 29% em massa (Synth) e iniciada a agitação e a recirculação da solução. Nos experimentos de foto-Fenton, a mesma concentração inicial de cada composto foi mantida e a concentração inicial de cada espécie de ferro foi 0,2 mmol L⁻¹ (10,4 mg L⁻¹).

3.5.2. Reator em batelada – simulador solar

Os experimentos foram feitos em um simulador solar (Suntest CPS+ from Heraeus, Alemanha) (Figura 9) equipado com uma lâmpada de xenônio e um filtro especial restringindo transmissão de luz abaixo de 290 nm. A lâmpada foi mantida na mínima intensidade de 250 W m⁻². Um béquer Pyrex (Schott Durand, Alemanha) contendo um sistema de recirculação de água foi usado para manter a temperatura interna por volta de 25 ± 2 °C.



Figura 9. Foto do simulador solar utilizado nos experimentos de fotólise e foto-Fenton em escala de laboratório (Espanha).

3.6. Sistema de irradiação solar

3.6.1. Escala de laboratório

Os experimentos com radiação solar foram feitos em Araraquara (22° S 48° W) em um reator com volume de 510 mL. Este reator foi construído com o tubo de vidro da lâmpada fluorescente, do qual foi retirado o filtro que faz o recobrimento da superfície interna. Este tubo de vidro tem 3,6 cm de diâmetro interno e 49,5 cm de comprimento. Suas extremidades são afuniladas e estão apoiadas sobre uma superfície refletora inclinada a 22°. A distância entre o tubo e a superfície refletora é de 3 cm como esquematizado na Figura 10. O vidro utilizado para a fabricação de lâmpadas absorve uma quantidade muito pequena de radiação, razão pela qual este foi utilizado. Determinações feitas com o auxílio de um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co.) na região UVA (320-400nm) mostraram que aproximadamente 8% da radiação é filtrada. Os experimentos foram feitos durante a primavera, verão e inverno entre as 10 e 14 h.

Após a adição da solução de FeOx, Fe(NO₃)₃ ou FecitNH₄, ajuste do pH para o valor desejado e adição de quantidade apropriada de H₂O₂, a solução resultante (800 mL) foi bombeada do reservatório para o reator por meio de uma bomba peristáltica (Masterflex L/S 7518-12) a uma vazão de 80 mL min⁻¹ (tempo de residência de 6,4 minutos) até que o tubo de vidro fosse completamente preenchido, permanecendo o sistema coberto. Posteriormente este foi exposto à irradiação solar, sendo coletadas amostras em diferentes tempos de irradiação. O reservatório feito de frasco âmbar, ficou coberto com papel alumínio durante todo o experimento para evitar a reação foto-Fenton. Embora o volume do reator nos experimentos sob irradiação solar seja maior que o volume nos experimentos sob irradiação com lâmpadas, o tempo de retirada das amostras foi calculado de acordo

com a equação 29, a fim de se ter o mesmo tempo de irradiação dos experimentos sob irradiação com lâmpadas e facilitar a comparação dos resultados. A dose de energia acumulada durante o tempo de irradiação e a irradiância solar foram medidas usando um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co) na região UVA (320-400 nm) com o sensor posicionado no mesmo ângulo do sistema. A irradiância solar média durante os experimentos variou entre 12 e 23 W m⁻².

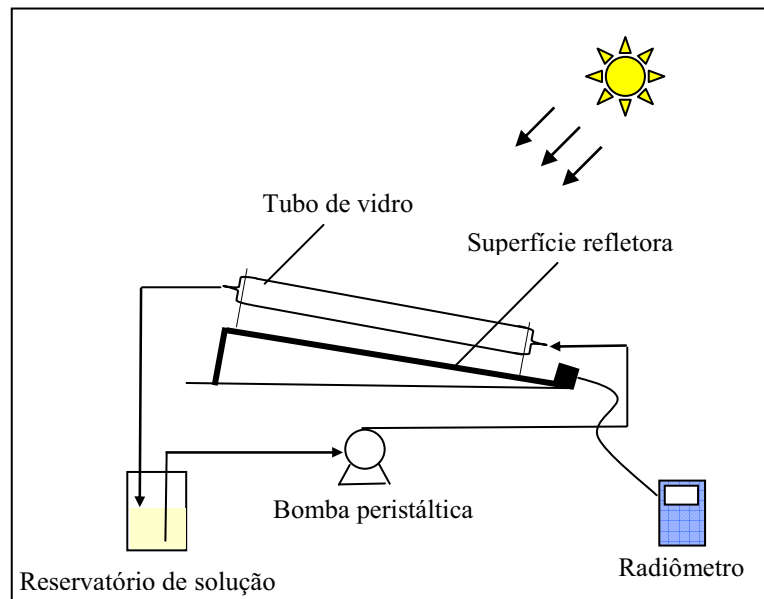


Figura 10. Representação esquemática do sistema de fotodegradação solar (vista lateral) (Brasil).

3.6.2. Planta-piloto

Os experimentos na planta-piloto foram feitos em um coletor parabólico composto (CPC) de 3,0 m² de superfície irradiada, e um volume total de 39 L, dos quais somente 22 L são irradiados (Figura 11) (MALATO et al., 2002a). São reatores estáticos com uma superfície refletora complexa ao redor de tubos cilíndricos de politetrafluoretileno. Nesta concepção, praticamente toda radiação é aproveitada (direta e difusa). Os reatores CPC são constituídos por 2 módulos idênticos, sendo cada módulo constituído por 12 tubos de 145

cm de comprimento e 3 cm de diâmetro interno. Os dois módulos estão ligados em série e a água recircula a uma vazão de 22,4 L min⁻¹ por meio de uma bomba (PAN World Company, NH-100PX) em tubulações que são conectadas ao tanque-reservatório, fazendo com que o sistema funcione por recirculação.

Foi adicionada massa adequada de sulfato ferroso dissolvida num pequeno volume de solução ácida ao reservatório (contendo a solução do composto-alvo) juntamente com adequado volume de ácido sulfúrico (POCH, SA) para resultar em pH entre 2,5 e 2,8. O sistema permaneceu então em recirculação por 15 min para homogeneização da solução. Durante este tempo, o reator permaneceu coberto para evitar a degradação de SMX por fotólise. Posteriormente foi adicionada quantidade apropriada de peróxido de hidrogênio e o sistema foi exposto à irradiação solar, sendo coletadas amostras em diferentes tempos de irradiação.

A irradiância solar foi medida usando um radiômetro global UV (KIPP&ZONEN, modelo CUV4), na região UVA e UVB (305-385 nm), no mesmo ângulo de inclinação do sistema do reator, 37° (latitude local), que fornece os dados em W m⁻². Isto fornece a energia que atinge o reator. Sendo assim, a comparação de experimentos realizados em dias diferentes é possível usando a equação 30, onde t_n é o tempo experimental para cada amostra, V_i é o volume irradiado, V_T o volume total, UV é a média da irradiância medida durante um intervalo de tempo Δt_n e t_{30W} é um tempo de irradiação normalizado. Neste caso, o tempo refere-se a uma constante UV solar de 30 W m⁻² (UV solar em um dia ensolarado por volta do meio dia).

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}, \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}. \quad (30)$$

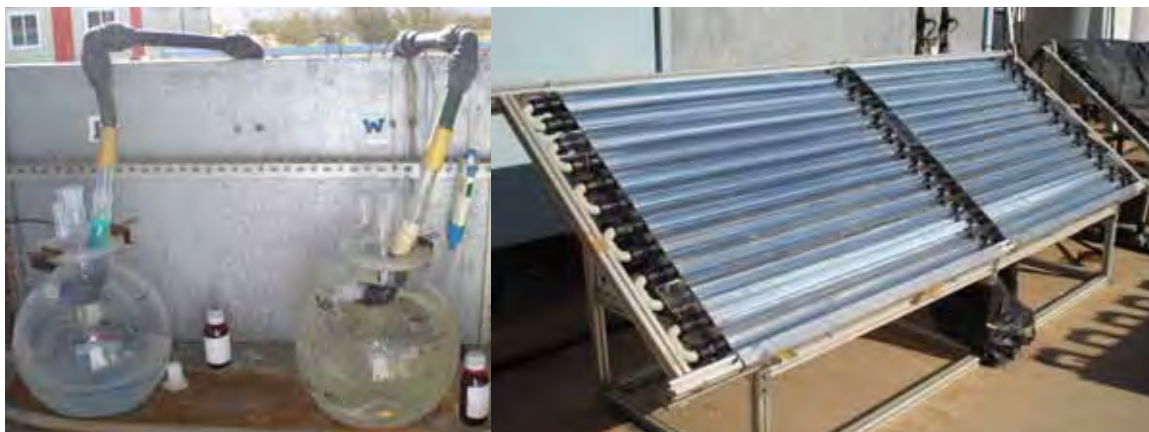


Figura 11. Foto do reservatório e do reator utilizados nos experimentos usando o processo foto-Fenton/solar em escala piloto (Espanha).

3.7. Análises Químicas

3.7.1. Carbono Orgânico Total

A mineralização, conversão do contaminante orgânico a dióxido de carbono e água, durante o processo de fotodegradação foi avaliada pela medida do decaimento da concentração de carbono orgânico total (COT), utilizando-se um analisador de carbono (TOC-5000A-SHIMADZU). O analisador de carbono faz medidas de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) em água. O COT é dado pela subtração de CT e CI. O carbono orgânico total não é proveniente apenas do composto-alvo. Produtos formados na sua degradação e outros excipientes que estão presentes nas formulações comerciais, bem como o oxalato do FeOx e o citrato do FecitNH_4 são fontes de carbono orgânico. No caso das amostras de efluente de tratamento de esgoto e água do mar, foi determinada a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), uma vez que as amostras foram filtradas previamente em membranas de $0,45 \mu\text{m}$.

A determinação de CT está baseada na combustão das amostras a 680 °C catalisada por platina suportada sobre esferas de alumina e posterior análise do gás resultante (CO₂) por absorção no infravermelho não dispersivo. O sinal analógico da saída do detector de infravermelho gera um pico e o processador de dados calcula sua área. A área deste pico é proporcional à concentração de CT.

Para a determinação de carbono inorgânico (CI), o sistema adiciona automaticamente ácido fosfórico 25% às amostras sob fluxo constante de ar sintético de alta pureza. Com a adição do ácido às amostras, o pH é reduzido e com o borbulhamento de ar, provoca-se a geração de CO₂ a partir de carbonatos e bicarbonatos, ou seja, proveniente do CI, ao qual é conduzido diretamente ao detector de infravermelho, sendo o princípio da medida o mesmo que CT.

O cálculo das concentrações é realizada mediante curvas analíticas feitas por diluição de soluções estoques de CT e CI. Em cada determinação (CT ou CI) são feitas duas injeções da amostra e uma terceira, no caso do coeficiente de variação ultrapassar 2% após as duas injeções.

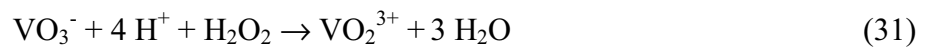
A mineralização para um determinado tempo foi calculada em relação à concentração de carbono orgânico inicial presente na amostra. As análises foram realizadas imediatamente após retirada da amostra para evitar reação térmica posterior.

3.7.2. Peróxido de hidrogênio

A quantificação de peróxido de hidrogênio residual durante a fotodegradação dos compostos-modelo por processos oxidativos avançados que envolvam a adição deste

oxidante 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 fotodegradação foi monitorada espectrofotometricamente (Shimadzu UV min-1240) pela geração de peroxovanádio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) formado pela reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio (Eq. 31), com o máximo de absorção em 450 nm.



A concentração de peróxido pode ser calculada pela equação 32:

$$\Delta A_{450} = \epsilon[\text{H}_2\text{O}_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (32)$$

Onde ΔA_{450} é o valor da absorbância lida descontada a absorbância do branco, V_1 é o volume da alíquota tomada para análise, V_2 é o volume final após a diluição e ϵ é a absorvidade do cátion peroxovanádio igual a $283 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, obtido pela curva analítica do peróxido de hidrogênio na faixa de 0,0250 a 6,00 mmol L⁻¹.

Para análise, foram adicionados de 0,50 a 2,0 mL de amostra em 1,0 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água deionizada para 10,00 mL.

3.7.3. Extração em fase sólida (EFS)

Para o monitoramento da concentração de AMX, DCF e PCT durante o processo de degradação foi necessário interromper a reação a fim de armazenar as amostras para posterior análise por CLAE, uma vez que não foi possível realizar a análise imediatamente após sua retirada. No caso da fotólise direta e com H₂O₂/UV, a ausência de irradiação,

cessa a degradação. No entanto, quando é utilizada a reação de Fenton, a ausência de irradiação não é suficiente para interromper a degradação, pois esta ocorre no escuro. Desta forma, é necessária a utilização de outros procedimentos. Para isso, foi avaliado o método de EFS, com testes de extração e recuperação de amoxicilina, diclofenaco e paracetamol.

Para estas extrações foram utilizados cartuchos Sep-Pak C-18 Waters (360 mg) que foram condicionados com 5 mL de metanol (Tedia) usando uma seringa de vidro a uma vazão de 5 mL min⁻¹, sugerida pelo fabricante. Cada amostra (5,00 mL) foi aplicada ao cartucho e a fase aquosa descartada. Em seguida, os compostos retidos (DCF e PCT) foram eluídos com 5,00 mL de metanol na mesma vazão de condicionamento e analisadas. No caso de AMX eluiu-se com 10,00 mL de água destilada.

A eficiência de recuperação dos fármacos durante extração em fase sólida foi também avaliada na ausência e presença de nitrato férrico e FeOx, já que os mesmos estão presentes nas amostras retiradas durante os experimentos foto-Fenton.

3.7.4. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A concentração dos fármacos estudados (AMX, DCF, PCT e SMX) foi monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa com detecção por absorção no ultravioleta. Foram utilizados dois cromatógrafos, sendo um Varian ProStar 230 com detector UV-Vis ProStar 310, coluna Luna 5 μ C-18 fase reversa (250 x 4,6 mm) (Phenomex) (Brasil) e um Agilent Technologies 1100 com detector UV equipado com uma coluna C-18 fase reversa (Luna 5 μ , 3 x 150 mm, Phenomenex) (Espanha).

Na cromatografia líquida de alta eficiência a fase móvel é bombeada sob alta pressão para uma coluna que contém as partículas da fase estacionária. Estas partículas são geralmente microporosas, esféricas e irregulares com uma superfície adsortiva ou uma fase líquida ligada. Em cromatografia de fase normal, a fase estacionária é mais polar que a fase móvel, os solutos menos polares eluem primeiro e a retenção do soluto aumenta diminuindo a polaridade da fase móvel. Em cromatografia de fase reversa (que foi a utilizada neste trabalho), a fase estacionária é menos polar que a fase móvel, os solutos mais polares eluem primeiro e a retenção do soluto diminui com o aumento da polaridade da fase móvel. A escolha do procedimento de separação é baseada no tamanho, polaridade e natureza iônica do soluto. Em cromatografia líquida de alta eficiência pode ser empregada eluição isocrática ou em gradiente. No presente trabalho foi utilizada a eluição isocrática.

A oxidação dos fármacos em um determinado tempo foi calculada em relação à concentração inicial dos fármacos.

As condições cromatográficas utilizadas para a determinação de amoxicilina, diclofenaco, paracetamol e sulfametoxazol foram:

- a. AMX: vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ de fase móvel: metanol (5%), acetato de sódio (10 mmol L^{-1} , pH = 4) (95%) e detecção em 228 nm;
- b. DCF: vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ de fase móvel: metanol (70%), fosfato de potássio monobásico (25 mmol L^{-1} , pH = 3,5) (30%) e detecção em 276 nm;
- c. PCT: vazão $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ de fase móvel: metanol (15%), solução aquosa de HCl (pH = 2,5) (85%) e detecção em 242 nm;

- d. SMX: vazão $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ de fase móvel: acetonitrila (25%), água (65%), solução aquosa de ácido fórmico 25 mmol L^{-1} (10%) e detecção em 270 nm.

3.7.5. Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas (CLAE-EM)

A CLAE-EM tem se destacado nos últimos anos como uma importante ferramenta para determinação de compostos desconhecidos e produtos de degradação em água. Apesar de oferecer menor resolução e limitada informação estrutural quando comparada com CG-EM, apresenta importantes vantagens como: (i) maior facilidade para analisar compostos polares, de baixa volatilidade e termicamente instáveis; (ii) possibilita análise direta das amostras, quando a sensibilidade requerida a permite, evitando assim perdas durante o processo de extração.

Antes das análises por CLAE-EM, o pH das amostras aquosas (25 mL) foi ajustado entre 6 e 8, sendo adicionado posteriormente 0,5 mL de solução de catalase ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) para garantir total decomposição de peróxido e conseqüentemente a interrupção da reação. Em seguida, as amostras foram filtradas em membrana $0,45 \mu\text{m}$ e injetadas diretamente no cromatógrafo.

A identificação dos intermediários formados durante a degradação dos fármacos foi feita por cromatografia líquida com um detector de tempo de voo e interface electrospray operando em modo positivo de ionização. A amostra foi separada utilizando um cromatógrafo Agilent Technologies Series 1100 equipado com uma coluna C_{18} (3 x 250 mm, fase reversa de $5 \mu\text{m}$) (Zorbax) (Espanha). A fase móvel utilizada foi uma mistura de (A) acetonitrila, (B) água com 0,1% de ácido fórmico numa vazão de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$. Foi

feito um gradiente linear de 10% de A até 100% de A em 50 min, sendo mantido em 100% por 3 min. Posteriormente ao final de cada análise, foi feita uma pós corrida de 15 min para voltar as condições iniciais da composição da fase móvel. O volume de injeção foi de 20 μL .

O detector de massas de tempo de voo utilizado foi um Agilent MSD TOF com interface electrospray, operando sob as seguintes condições: capilar, 4000 V; nebulizador, 40 psi; gás de arraste, 7,0 L min^{-1} ; temperatura do gás, 300 °C; voltagem do skimmer, 60 V; octapole dc1, 36,5 V; octapole rf, 250 V; fragmentador, 190 V. O registro da massa exata foi feito na faixa de 50 a 1000 m/z e os dados obtidos foram tratados através do software Analyst QS Applied Biosystems/MDS-SCIEX (Frankfurt, Alemanha).

O equipamento foi mantido calibrado usando uma mistura fornecida pelo fabricante na faixa de 50 a 3200 m/z. Um segundo spray, colocado de maneira ortogonal foi utilizado com uma solução de referência como uma contínua calibração, usando as seguintes massas de referência: 121,0509 e 922,0098.

3.7.6. Cromatografia iônica

Com a degradação de compostos orgânicos, estes se transformam em CO_2 e H_2O e nos ácidos ou sais minerais correspondentes provenientes dos heteroátomos contidos na molécula orgânica. Sendo assim, é possível analisar os seguintes ânions e cátions: Cl^- , Br^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , HPO_4^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , acetato, glicolato, propionato, formiato, piruvato, maleato e oxalato.

A determinação dos ácidos carboxílicos de baixa massa molar ajuda no estabelecimento da rota de degradação dos compostos degradados. Devido à alta polaridade destes compostos,

difícilmente são analisados mediante outras técnicas analíticas, tais como CG-EM ou CLAE-EM. Isto se deve ao fato de serem compostos muito simples, que têm pouca possibilidade de fragmentação e portanto geram poucos íons para confirmar inequivocadamente sua identificação. A técnica de cromatografia iônica têm sido amplamente utilizada na determinação destes compostos.

A determinação de NH_4^+ foi feita por meio de um cromatógrafo de íons Dionex DX-120 equipado com uma coluna Dionex Ionpac CS 12A (4 x 250 mm) a uma vazão de 1,2 mL de solução de H_2SO_4 10 mmol L^{-1} . A determinação de carboxilatos e NO_3^- foi feita em um cromatógrafo de íons Dionex DX-600 equipado com uma coluna Dionex Ionpac AS 11-HC 4 x 250 mm (Espanha). Foi utilizado o método de gradiente, com uma pré-corrida durante 5 min de solução aquosa de NaOH 20 mmol L^{-1} ; 8 min com solução aquosa de NaOH 20 mmol L^{-1} e 7 min com solução aquosa de NaOH 35 mmol L^{-1} a uma vazão de 1,5 mL min^{-1} . As análises foram realizadas imediatamente após a retirada da amostra para evitar reação térmica posterior.

3.7.7. Testes de toxicidade

Devido à ampla variedade de bioensaios que existem, estes podem ser classificados dependendo dos organismos utilizados, do tempo de exposição e da concentração do contaminante (CONNEL, 2005).

Na maioria dos casos, após a aplicação de POA, uma total eliminação do(s) composto(s)-alvo presente(s) nas águas é observada, contudo nem sempre é possível alcançar total mineralização num certo tempo e em determinadas condições. Sendo assim, intermediários são formados e em alguns casos podem ser mais impactantes que o composto original e

constituir um sério problema para o ambiente. Isso pode ser avaliado fazendo testes de toxicidade aguda e crônica.

No presente trabalho foram utilizados dois testes de toxicidade aguda (feitos na Espanha), com os crustáceos *Daphnia magna* usando o bioensaio Daphtoxkit™ e a bactéria *Vibrio fischeri* usando o bioensaio Microtox™.

Antes dos testes de toxicidade, o pH das amostras (25 mL) foi ajustado entre 6 e 8, com posterior adição de 0,5 mL de catalase bovina (0,1 g L⁻¹) para garantir a total decomposição de peróxido de hidrogênio, sendo posteriormente filtradas em membranas 0,45 µm.

3.7.7.1. *Vibrio fischeri*

Vibrio fischeri é um heterótrofo marinho, luminescente (Figura 12), gram-negativo, pertencente a família *Vibrionaceae*. Ele se encontra em todo o mundo em regiões temperadas e subtropicais (NEALSON; HASTINGS, 1991).

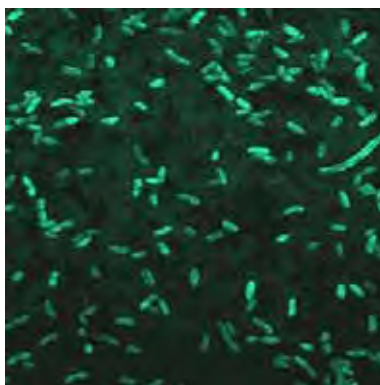


Figura 12. Fotografia de bactérias *Vibrio fischeri*.

A toxicidade das amostras antes e após a degradação dos fármacos foi baseada na inibição da luminescência emitida pela bactéria *Vibrio fischeri*. A alteração na luz foi medida após

30 min de exposição da bactéria à amostra. A bactéria foi adquirida da Macherey-Nagel (Düren, Alemanha), congelada e liofilizada, mantida a -20 °C, sendo ativada previamente antes das análises por hidratação com solução esterilizada de cloreto de sódio. Antes dos testes, foi adicionado às amostras provenientes dos experimentos feitos com água destilada, solução de cloreto de sódio para resultar em 2% (m/v). Nas amostras provenientes dos experimentos feitos com água do mar (100%), foi feita diluição 1:1 com água destilada, sendo o meio salino posteriormente corrigido para 2%. A diluição foi feita para minimizar o crescimento das bactérias, o qual é favorecido em água do mar. As amostras foram consideradas tóxicas, quando houve uma redução de 50% na luz medida por um luminômetro Macherey-Nagen Biofix® para uma certa concentração em comparação a um controle contendo somente a bactéria *Vibrio fischeri* no meio salino. Todas as amostras foram mantidas em um refrigerador termostaticado à temperatura de 15 °C.

3.7.7.2. *Daphnia magna*

Phylum Artrópoda é o grupo de animais mais extenso, que compreende mais de um milhão de espécies, sendo a maioria deles insetos. Os artrópodes podem ser encontrados em todos os ambientes, incluindo águas continentais e marinhas. Dois tipos de artrópodes são comumente utilizados em testes de toxicidade, os crustáceos e os insetos. No presente trabalho foi utilizada *Daphnia magna*, que é um pequeno crustáceo de água doce (Figura 13). A espécie *Daphnia magna* é um dos invertebrados mais utilizados nos testes de toxicidade, devido à sua elevada sensibilidade a determinados contaminantes tais como metais, detergentes, pesticidas, fármacos, dentre outros (ALBERDI et al., 1996; JUERGENSES et al., 2000; MOORE et al., 1998; SANKARAMANACHI; QASIM, 1999;

VANWIJNGAARDEN et al., 1996; VILLARROEL et al., 1999; KIM, Y. et al., 2007; GRUNG et al., 2008).



Figura 13. Fotografia de crustáceo *Daphnia magna*.

Foi feito tratamento das amostras semelhante aos testes de toxicidade com *Vibrio fischeri* para o ensaios com *Daphnia magna*. A toxicidade das amostras antes e após a degradação dos fármacos, foi avaliada pela imobilização dos crustáceos de *Daphnia magna* utilizando um kit comercial Daphtoxkit FTM magna, Creasel, Bélgica, seguindo o guia de normas européias “Methods for Determination of Ecotoxicity; Annex V, C.2, *Daphnia* Acute Immobilization Test” (Commission of the European Communities, 1992). Antes de usar os ovos de *Daphnia magna*, estes permaneceram armazenados a temperatura de -4 °C. Os ovos de *Daphnia magna* foram cultivados em um meio simulando água doce natural, previamente oxigenado por 15 min, a temperatura de 20 °C na presença de luz por um período entre 48 e 72 h. Após o cultivo dos crustáceos, e duas horas antes do contato com as amostras, eram adicionados nutrientes aos mesmos (espirulina – alga), a fim de garantir que sua imobilização ocorreu pela toxicidade da amostra e não por falta de nutrientes. Posteriormente, estes crustáceos foram transferidos para orifícios contendo a amostra e

incubados a temperatura de 20 °C durante 24-48 h no escuro. Para uma mesma amostra, eram feitos testes em quadruplicata, sendo transferido para cada orifício 5 crustáceos de *Daphnia magna*, totalizando 20 crustáceos. Paralelamente, era feito um controle contendo somente os crustáceos no meio simulando água doce natural. Os neonatos, são considerados imóveis, se após o período 48 h de incubação com a solução-alvo, permanecerem na parte inferior do recipiente do teste e não apresentarem nenhum movimento dentro do período de observação de 15 segundos. A solução apresenta toxicidade aguda se houver 50% de imobilização dos neonatos após o período de exposição de 48 h quando comparado com um controle contendo somente os crustáceos no meio simulando água doce natural, sendo aceitável uma imobilização de 10% dos neonatos para o controle.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

As condições cromatográficas para a determinação de AMX, DCF, PCT e SMX foram feitas com base em trabalhos anteriores (WANG et al., 2004; ARCELLONI et al., 2001; NAGARALLI et al., 2003; GÓNZALEZ; SANS; ESPLUGAS, 2007). Para a AMX, o método da literatura descreve a detecção no comprimento de onda de 210 nm. No presente trabalho, este monitoramento foi feito em 228 nm, devido à maior absorção de AMX neste comprimento de onda. No método de determinação de DCF, o metanol foi utilizado no lugar de acetonitrila na fase móvel, por apresentar propriedades eluotrópicas semelhantes e menor toxicidade. O metanol também foi utilizado para o PCT, além da detecção ser acompanhada em 242 nm e não em 230 nm devido à maior absorção do PCT neste comprimento de onda. A detecção do SMX foi acompanhada em 270 nm. Os espectros de absorção no UV-Vis dos fármacos estudados estão mostrados na Figura 14.

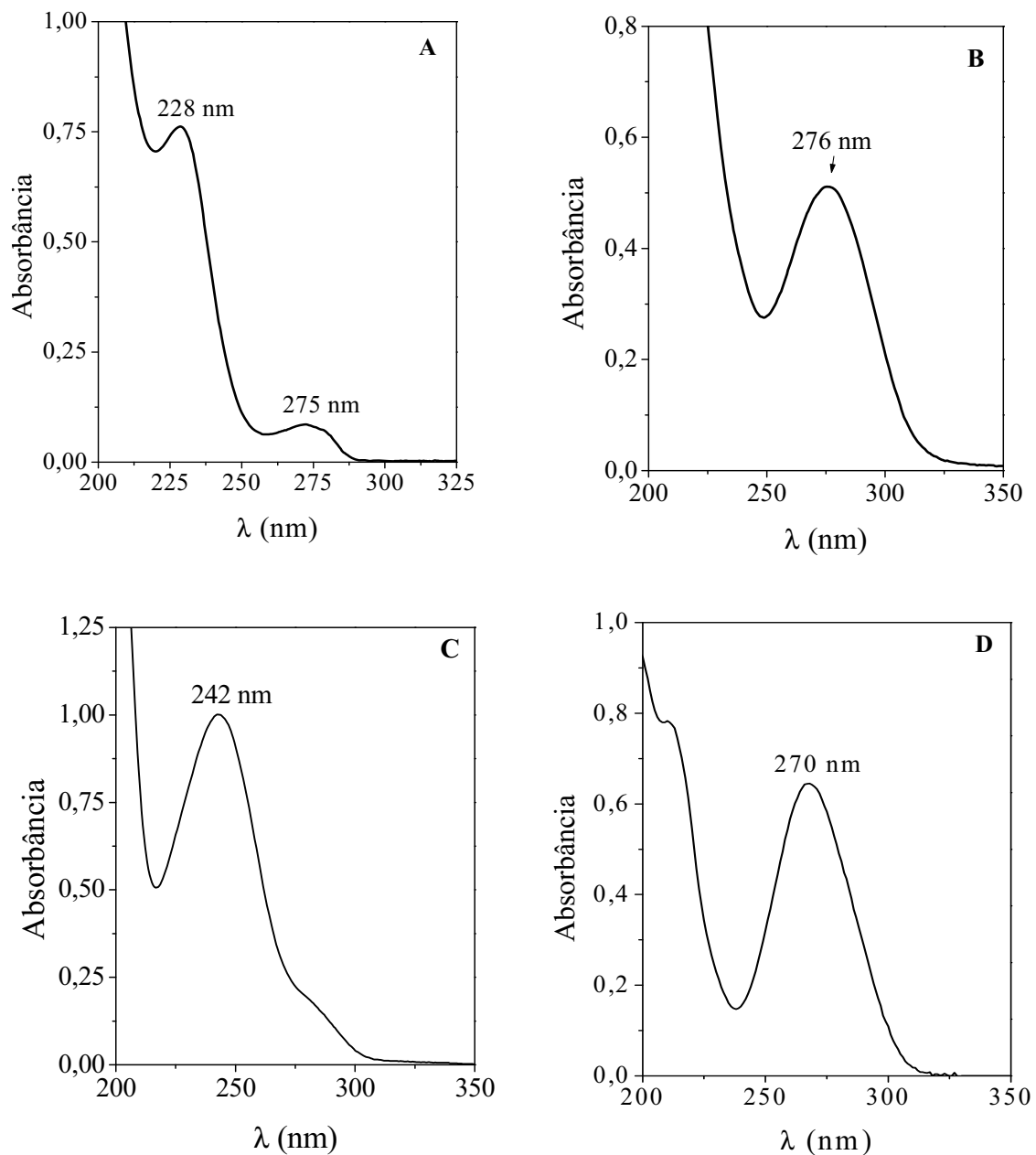


Figura 14. Espectros de absorção de (A) AMX, (B) DCF, (C) PCT e (D) SMX em água destilada. [AMX] = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 18,3 \text{ mg L}^{-1}$; [DCF] = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 16,7 \text{ mg L}^{-1}$; [PCT] = $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 1,51 \text{ mg L}^{-1}$; [SMX] = $9,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 25 \text{ mg L}^{-1}$.

O tempo de retenção do PCT de acordo com o trabalho da literatura foi de 3,5 min. Ao testar o método substituindo a acetonitrila pelo metanol, o tempo de retenção foi de 3,9 min, sendo muito próximo ao volume morto da coluna. Considerando que as amostras analisadas passaram por um processo de fotodegradação e apresentam produtos

intermediários de degradação, foi necessário deslocar o tempo de retenção do PCT para um valor maior a fim de separar os possíveis intermediários.

Para isso, foi variada a proporção da fase móvel metanol:água, que inicialmente era de 55:45 até 90:10 e vice-versa, mas não houve variação no tempo de retenção do PCT, provavelmente devido à sua grande solubilidade em água.

De acordo com a literatura (SNYDER; KIRKLAND; GLAJCH, 1997), há duas possibilidades para deslocar o tempo de retenção de compostos muito solúveis em água: uma possibilidade é trocar a coluna de fase reversa por uma de fase normal e outra é variar o pH, devido ao deslocamento do equilíbrio de dissociação do composto. A segunda possibilidade foi testada, ajustando o pH da água da fase móvel para 2,5 com ácido clorídrico.

Foi feita uma corrida com a proporção 20% de metanol e 80% de água (pH = 2,5), obtendo-se um tempo de retenção de 6,2 min. Esta proporção foi alterada para 15:85, e o tempo aumentou para 9,7 min. Aumentando ainda mais a proporção de água para 5:95, o tempo foi deslocado para 17,9 min. Das três proporções testadas, optou-se por utilizar a proporção de 15:85, que resulta numa boa retenção e curto tempo de corrida, economizando reagentes quando comparado à proporção de 5:95.

Posteriormente, foram feitas curvas analíticas para os fármacos, nas seguintes faixas de concentração: AMX entre 0,570 e 548 mg L⁻¹; DCF entre 0,124 e 478 mg L⁻¹; PCT entre 0,0369 e 227 mg L⁻¹ e SMX entre 0,100 e 50,0 mg L⁻¹. As curvas foram construídas com 10 pontos, sendo que para cada concentração foram feitas três injeções.

O cálculo dos limites de detecção (LD) do equipamento para cada composto foi feito com base em parâmetros da curva analítica (Eq. 33), que é a mínima concentração do analito que pode ser detectada pelo sistema, de acordo com as recomendações da IUPAC (CURRIE; HORTWITZ, 1994; CURRIE, 1999).

$$LD = 3x \frac{s}{S} \quad (33)$$

onde, 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, corresponde a 3,3 vezes o LD ($LQ = 3,3 \times LD$). Também foi verificado o intervalo de linearidade, em um gráfico da relação sinal analítico/concentração de cada composto *versus* log da concentração do mesmo para todos os níveis de concentração. Os valores estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Equações das curvas analíticas, intervalo de linearidade, coeficientes de correlação (R), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os fármacos estudados.

Substância	Curva analítica	Intervalo de linearidade (mg L ⁻¹)	R (n =7)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
AMX	$Y = 726 + 2,73 \times 10^3 \cdot X$	1,13 - 548	0,99996	0,375	1,24
DCF	$Y = 2018 + 4,06 \times 10^4 \cdot X$	0,372 - 478	0,99989	0,14	0,46
PCT	$Y = 369 + 8,22 \times 10^4 \cdot X$	0,0369 - 227	0,99999	0,019	0,063
SMX	$Y = -11 + 194 \cdot X$	0,250 - 50,0	0,99999	0,12	0,40

Pode ser observada excelente linearidade para todos os métodos testados obtendo-se valores de correlação com no mínimo três noes. Esta boa linearidade foi confirmada pelos resultados obtidos no gráfico da relação sinal analítico/concentração de cada composto

versus log da concentração do mesmo para todos os níveis de concentração (dados não mostrados), visto que se encontram entre 95 e 105% do intervalo permitido (RIBANI et al., 2004).

4.1.1. Extração em fase sólida (EFS)

A extração em fase sólida é uma técnica de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica e empregada no isolamento de um analito para posterior análise. O processo de extração em fase sólida envolve várias etapas como condicionamento do cartucho, adição da amostra, remoção de interferentes e eluição (LANÇAS, 2004).

É importante considerar como a eficiência do método varia em função da concentração da substância. Na maioria dos casos, a dispersão dos resultados aumenta com a diminuição da concentração e a recuperação pode diferir substancialmente a altas e baixas concentrações. Por esse motivo, a recuperação deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para cada composto-alvo. Isto pode ser feito adicionando a substância em pelo menos três diferentes concentrações, por exemplo, próximo ao limite de quantificação, próximo à concentração máxima permitida pelo método em teste e em uma concentração próxima à média da faixa do uso do método (RIBANI et al., 2004).

Testes preliminares de EFS usando cartuchos Sep-Pack C-18 (360 mg) foram feitos a fim de comparar a recuperação dos fármacos em valor de pH natural das respectivas soluções dos mesmos.

Para o PCT, foi feito um teste com o nível de concentração 0,375 mg L⁻¹ e pH natural da solução (pH 5,6), obtendo-se uma recuperação de 70%. Com o DCF, usando um nível de

1,0 mg L⁻¹ a recuperação foi de aproximadamente 30%. No caso da AMX, foi observada baixa eficiência de recuperação para uma solução de 36,5 mg L⁻¹ e pH natural 4,5. Isso ocorreu devido ao fato da AMX não ficar retida nos grupos silanóis do cartucho Sep-Pack C-18, visto que em análise da fase aquosa que passou pelo cartucho, foi observado um sinal analítico de alta intensidade referente à mesma. O PCT e DCF apresentaram comportamento semelhante.

De acordo com os métodos de extração/recuperação encontrados na literatura, antes da extração de fármacos ácidos, como no caso dos aqui estudados, há a necessidade de ajustar o pH para 2,0 (TERNES; BONERZ; SCHMIDT, 2001; LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005). No presente trabalho o pH foi ajustado para 2,5, visto que nos experimentos de Fenton e foto-Fenton, o pH inicial é de aproximadamente 2,5. Ao ajustar o pH em 2,5 foi observado que a AMX ficou totalmente adsorvida no cartucho, pois na fase aquosa que passou pelo cartucho, não foi observado sinal analítico perceptível da mesma.

Após extração das soluções dos fármacos usando 5,0 mL de amostra em pH 2,5, foi feita a eluição usando a mesma quantidade de metanol. No caso do PCT e DCF a porcentagem de recuperação ficou entre 80 e 100%. Para a AMX, foram testados três diferentes eluentes: água destilada, tampão de acetato de sódio (pH = 4,0) e metanol.

Este teste foi feito considerando que ajustando o pH da fase aquosa para 2,5, o qual está abaixo do pKa (2,65) da classe das penicilinas, da qual a AMX faz parte, a adsorção é completa no cartucho. Isso ocorre porque o composto está na forma não-ionizada. Com água destilada (pH 5-6) e tampão acetato de sódio (pH = 4,0) usado na fase móvel, pode

ocorrer a dissociação do composto e resultar numa boa recuperação (SNYDER; KIRKLAND; GLAJCH, 1997).

Ao eluir a AMX do cartucho, em que foi extraída uma amostra da mesma na concentração de 42 mg L^{-1} , com duas porções de 5,0 mL do tampão, 70 e 25% de recuperação foram obtidas com relação à primeira e segunda porção, totalizando assim uma recuperação de 95%. Com água destilada usando também o dobro de volume (10 mL) da amostra extraída, esta recuperação foi de aproximadamente 90% e com metanol foi obtido 100% de recuperação com somente 5,0 mL. Contudo, o cromatograma quando metanol foi usado como eluente demonstrou duplo pico para a AMX, devido à grande diferença entre a composição da fase móvel (5% metanol e 95% tampão de acetato) e a amostra.

Dois testes foram feitos a fim de contornar este problema. Primeiramente, a amostra em metanol foi diluída com água destilada na razão 1:1, e o segundo foi injetar somente 10 μL da amostra em metanol. Sob estas condições, somente um pico foi observado. Considerando que em todos os casos, o sinal foi reduzido pela metade, diluição da amostra 1:1 ou injeção de 10 μL da amostra e eluição com 10 mL de água destilada, nos experimentos posteriores, água destilada foi usada como eluente a fim de evitar a geração de resíduos de solventes orgânicos.

Para verificar a eficiência de recuperação dos fármacos em água destilada e efluente de ETE durante EFS e a possibilidade de utilizar o mesmo cartucho por mais de uma vez, foram feitos testes de recuperação das soluções comerciais dos respectivos fármacos após a EFS em 4 níveis de fortificação:

- PCT: 0,181; 9,06; 18,1 e 181 mg L⁻¹ que correspondem a 0,00120; 0,0600; 0,120 e 1,20 mmol L⁻¹;
- DCF: 1,00 mg L⁻¹ que corresponde a 0,00299 mmol L⁻¹;
- AMX: 2,19; 21,9; 43,8 e 438 mg L⁻¹ que correspondem a 0,00600; 0,0600; 0,120 e 1,20 mmol L⁻¹.

Os testes de recuperação para o menor nível de cada fármaco foi feito na ausência e presença de Fe(NO₃)₃ e FeOx. Foram feitas três extrações consecutivas com o mesmo cartucho e em triplicata.

A recuperação dos fármacos com cartucho Sep-Pack C-18 variou de 78,3 a 100,0% e de 98,7 a 110,7% para a AMX e PCT, respectivamente, para os 4 níveis de fortificação estudados, com exceção dos testes de recuperação na presença de nitrato férrico, o que demonstra boa porcentagem de recuperação e repetibilidade destes cartuchos (Tabela 8).

Os testes de recuperação para ambos os fármacos na ausência e presença de FeOx mostram que o cartucho pode ser utilizado pelo menos três vezes, sem que ocorra perda na eficiência de extração na faixa de concentração estudada. Já na presença de nitrato férrico o ideal é utilizar apenas uma vez o cartucho, visto que na segunda extração, para o nível mais baixo de concentração, a recuperação não ultrapassou 50,7 e 69,8% para a AMX e PCT, respectivamente (Tabela 8). De acordo com trabalho de Ribani et al. (2004) os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente devem estar entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$. Contudo, dependendo da complexidade analítica e da amostra, este valor pode ser de 50 a 120%, com precisão de $\pm 15\%$. A recuperação de AMX após extração em cartuchos Sep-Pack C-18 em diferentes níveis de concentração

(2,19 a 438,5 mg L⁻¹) também foi avaliada em efluente de ETE na presença e ausência de FeOx e Fe(NO₃)₃, uma vez que a eficiência do método pode variar em função da concentração da substância e da complexidade da matriz. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

A recuperação de AMX usando cartucho Sep-Pack C-18 variou de 84,0 a 99,1% para os quatro níveis estudados, demonstrando que este cartucho apresenta boa porcentagem de recuperação e repetibilidade. O efluente de ETE assim como a presença de FeOx e Fe(NO₃)₃ não prejudicam a eficiência de extração na faixa aqui estudada, podendo o cartucho ser utilizado até três vezes sem perder eficiência de recuperação. O coeficiente de variação foi calculado pelo desvio obtido das três recuperações dividido pela respectiva média.

A recuperação média do DCF no nível de concentração 1,0 mg L⁻¹ ficou entre 93,0 e 96,3% na ausência e presença de ambas as espécies de ferro. Ao contrário da AMX e PCT, o nitrato férrico não prejudica a eficiência de recuperação do DCF usando cartuchos Sep-Pack C-18, permitindo o uso dos cartuchos até pelo menos três vezes. Contudo ao fazer o teste para o próximo nível de concentração do DCF 17,7 mg L⁻¹, observou-se que ao ajustar o pH para 2,5 ocorre a precipitação do DCF, não sendo possível fazer os testes de recuperação para os demais níveis escolhidos. Este mesmo comportamento foi observado durante a degradação de DCF pelo processo foto-Fenton em trabalho de Pérez-Estrada et al. (2005). A explicação se deve ao fato do DCF ser pouco solúvel em meio neutro-alcálico (50 g L⁻¹) e praticamente insolúvel em pH abaixo de 4, ocorrendo deste modo sua precipitação abaixo deste valor de pH. Devido a esta limitação, um outro procedimento

para interrupção da reação foi testado. Para isso, foi utilizada a enzima catalase com o propósito de decompor o H₂O₂ promovendo então a interrupção da reação.

Tabela 8. Recuperação de AMX, DCF e PCT em água destilada e em matriz de ETE utilizando cartuchos Sep-Pack C-18 - 360 mg.

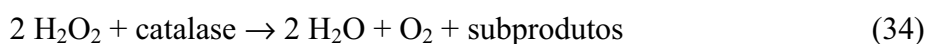
Substância	Níveis de fortificação (mg L ⁻¹)	Porcentagem de recuperação (%)			Média ± sd (n=3)	CV (%)
		Cartucho usado uma vez (n=3)	Cartucho usado duas vezes (n=3)	Cartucho usado três vezes (n=3)		
¹ AMX	2,19	87,0 ± 1,3	78,1 ± 8,1	69,9 ± 4,2	78,3 ± 8,6	11,0
¹ AMX + FeOx	2,19	98,9 ± 3,9	92,6 ± 0,8	91,2 ± 2,7	94,2 ± 4,1	4,4
¹ AMX + Fe(NO ₃) ₃	2,19	50,7 ± 1,8	48,2 ± 8,9	40,4 ± 3,2	46,4 ± 5,4	11,6
¹ AMX	21,9	89,9 ± 1,5	88,1 ± 3,0	86,8 ± 1,1	88,3 ± 1,6	1,8
¹ AMX	43,8	109,4 ± 2,2	93,6 ± 2,6	97,0 ± 5,2	100,0 ± 8,3	8,3
¹ AMX	438	96,6 ± 1,7	99,3 ± 2,2	101,8 ± 5,1	99,2 ± 2,6	2,6
² AMX	2,19	87,7 ± 9,8	81,3 ± 11,4	83,0 ± 9,2	84,0 ± 3,3	3,9
² AMX	2,19	95,0 ± 8,7	99,7 ± 6,1	95,0 ± 10,0	96,6 ± 2,7	2,8
² AMX	2,19	87,0 ± 4,4	94,3 ± 14,5	87,0 ± 11,5	89,4 ± 4,2	4,7
² AMX	21,9	93,0 ± 2,6	92,7 ± 2,1	93,7 ± 3,0	93,1 ± 0,5	0,5
² AMX	43,8	96,7 ± 2,1	99,0 ± 2,6	101,6 ± 2,5	99,1 ± 2,4	2,4
² AMX	438	91,7 ± 1,2	92,0 ± 1,0	90,0 ± 3,0	91,2 ± 1,1	1,2
¹ PCT	0,181	110,4 ± 10,5	109,4 ± 4,3	112,2 ± 2,1	110,7 ± 1,4	1,3
¹ PCT + FeOx	0,181	85,5 ± 12,8	102,4 ± 14,8	87,2 ± 10,7	91,7 ± 9,3	10,1
¹ PCT + Fe(NO ₃) ₃	0,181	69,8 ± 2,1	57,1 ± 2,2	47,1 ± 2,4	58,0 ± 11,4	19,6
¹ PCT	9,06	99,1 ± 2,7	100,1 ± 2,2	99,9 ± 0,7	99,7 ± 0,5	0,5
¹ PCT	18,1	97,4 ± 2,5	96,3 ± 2,6	104,7 ± 5,3	99,5 ± 4,6	4,6
¹ PCT	181	101,2 ± 4,2	97,8 ± 2,3	97,2 ± 4,0	98,7 ± 2,2	2,2
¹ DCF	1,00	95,8 ± 4,2	94,4 ± 7,3	88,7 ± 8,9	93,0 ± 3,8	4,1
¹ DCF + FeOx	1,00	97,9 ± 2,8	94,8 ± 2,5	93,2 ± 2,2	95,3 ± 2,4	2,5
¹ DCF + Fe(NO ₃) ₃	1,00	101,6 ± 4,5	95,6 ± 1,4	93,1 ± 2,0	96,8 ± 4,4	4,5

CV = coeficiente de variação; sd = desvio padrão; [FeOx] = [Fe(NO₃)₃] = 0,25 mmol L⁻¹; 1 (testes com água destilada) e 2 (testes com efluente de estação de tratamento de esgoto).

4.1.2. Eliminação de H₂O₂ mediada por catalase bovina

A adição de catalase tem sido utilizada para a eliminação da água oxigenada presente em amostras de processos oxidativos avançados que utilizam H₂O₂ (MALATO et al., 2002b; SIOI et al., 2006; ARSLAN-ALATON, 2007). Este procedimento foi utilizado no presente trabalho durante o preparo das amostras provenientes do processo foto-Fenton, para os ensaios toxicológicos com as amostras de AMX, PCT e SMX. Além disso, a eliminação do H₂O₂ interrompe a reação de Fenton que ocorreria no escuro. Sem esta interrupção, as amostras não seriam representativas do momento em que foram tomadas dos experimentos. Sendo assim, nas amostras de AMX, PCT e SMX que foram injetadas no cromatógrafo com detector de massas para a identificação dos intermediários foi feito o mesmo tratamento, assim como nas amostras de determinação de DCF.

A catalase usada para a realização deste método é de fígado bovino (Sigma-Aldrich), de 2.300 unidades mg⁻¹. Uma unidade decompõe 1 μmol de H₂O₂ por minuto, convertendo-o a água e oxigênio molecular (Eq. 34).



A catalase é uma enzima capaz de neutralizar formas tóxicas derivadas do oxigênio, como o H₂O₂, que se formam nos ambientes aquosos a partir do oxigênio dissolvido.

Por exemplo: no caso de uma amostra de 25 mL que contém 20 mmol L⁻¹ (680 mg L⁻¹) de H₂O₂, a quantidade de matéria de peróxido de hidrogênio que há na amostra é:

$$20 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \times 0,025 \text{ L} \times 1.000 \frac{\mu\text{mol}}{1\text{mmol}} = 500 \mu\text{mol H}_2\text{O}_2$$

Ao adicionar 0,5 mL de catalase 0,1 g L⁻¹, a quantidade em mg de catalase adicionada é:

$$0,5 \text{ mL catalase} \times 0,1 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1\text{L}}{1.000\text{mL}} \times \frac{1.000\text{mg}}{1\text{g}} = 0,05 \text{ mg catalase}$$

Considerando que a catalase usada possui 2.300 unidade por mg, então em 0,05 mg de catalase temos:

$$0,05 \text{ mg catalase} \times 2.300 \frac{\text{unidades}}{\text{mg}} = 115 \text{ unidades catalase}$$

Considerando que 1 unidade de catalase decompõe 1 μmol de H_2O_2 por minuto e neste método se espera 10 min, com as 115 unidades é possível decompor:

$$115 \text{ unidades catalase} \times 1 \frac{\mu\text{mol}}{\text{unidade}} \text{ de } \text{H}_2\text{O}_2 \times 10 \text{ min} = 1.150 \mu\text{mol de } \text{H}_2\text{O}_2$$

Portanto, é adicionado quase 3 vezes mais catalase que a quantidade necessária para eliminar a água oxigenada presente nas amostras.

As alíquotas foram retiradas dos experimentos sendo ajustado o pH da amostra entre 6-8 e adicionado 500 μL de catalase ($0,1 \text{ g L}^{-1}$). Para a avaliação do procedimento de interrupção da reação de Fenton utilizando catalase, foram retiradas alíquotas durante um experimento de fotodegradação e injetadas imediatamente no cromatógrafo. Em outra parte da alíquota foi adicionada catalase. Os dados de concentração de DCF foram comparados e verificou-se que a concentração do fármaco se manteve inalterada por até 23 dias após a adição da catalase, enquanto que na amostra sem adição de catalase a concentração de DCF diminuía rapidamente após algumas horas. Esses resultados indicam a eficácia desse procedimento o qual foi utilizado nos experimentos posteriores.

4.2. FOTODEGRADAÇÃO DE AMOXICILINA E PARACETAMOL

4.2.1. *Influência do pH e da concentração de H₂O₂ na degradação de AMX e PCT por processo H₂O₂/UV com lâmpada germicida em água destilada*

A concentração de peróxido de hidrogênio é um importante parâmetro durante o processo de fotodegradação. O excesso ou a falta deste reagente pode reduzir a eficiência do processo. Por outro lado, o uso de baixas concentrações, reduz os custos com o mesmo. Assim como a concentração de peróxido de hidrogênio, o valor de pH da solução pode aumentar ou diminuir a eficiência dependendo do processo de degradação utilizado. É importante ressaltar que a concentração inicial de ambos os fármacos utilizados nos experimentos foi escolhida com base nas baixas concentrações encontradas no ambiente. Embora os níveis de concentração descritos na literatura estejam na faixa de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, o nível escolhido para a AMX e PCT, foi de 36,5 e 15,1 e mg L⁻¹ respectivamente, que corresponde a uma concentração inicial de 0,1 mmol L⁻¹. Estes níveis foram escolhidos a fim de garantir uma degradação com 95% de confiança com base nos resultados do LQ do equipamento para cada fármaco e também devido às dificuldades analíticas de trabalhar com traços. Geralmente a tendência num processo de tratamento é que aumentando a concentração do composto diminua a eficiência de degradação. Visto que os níveis de concentração no ambiente estão abaixo do escolhido no presente estudo, o processo nos ambientes aquáticos provavelmente ocorrerá com maior eficiência.

Foram feitos experimentos com AMX e PCT em três diferentes valores de pH (2,5; 7,0 e 9,0). Foi observada uma pequena diferença na oxidação (símbolos fechados) e remoção de COT (símbolos abertos) dos fármacos pelo processo H₂O₂/UV, no intervalo de pH aqui estudado (2,5 a 9,0); contudo, a total oxidação de AMX e PCT foi alcançada após 5 e 10

min, respectivamente (Figura 15). Esta diferença é maior que o desvio típico, que está entre 6 e 10%. Vale ressaltar que ao falar em total oxidação, esta foi obtida considerando a porcentagem de recuperação para os diferentes níveis de concentração de cada fármaco e número de vezes de uso do cartucho, além do limite de quantificação do equipamento para cada fármaco.

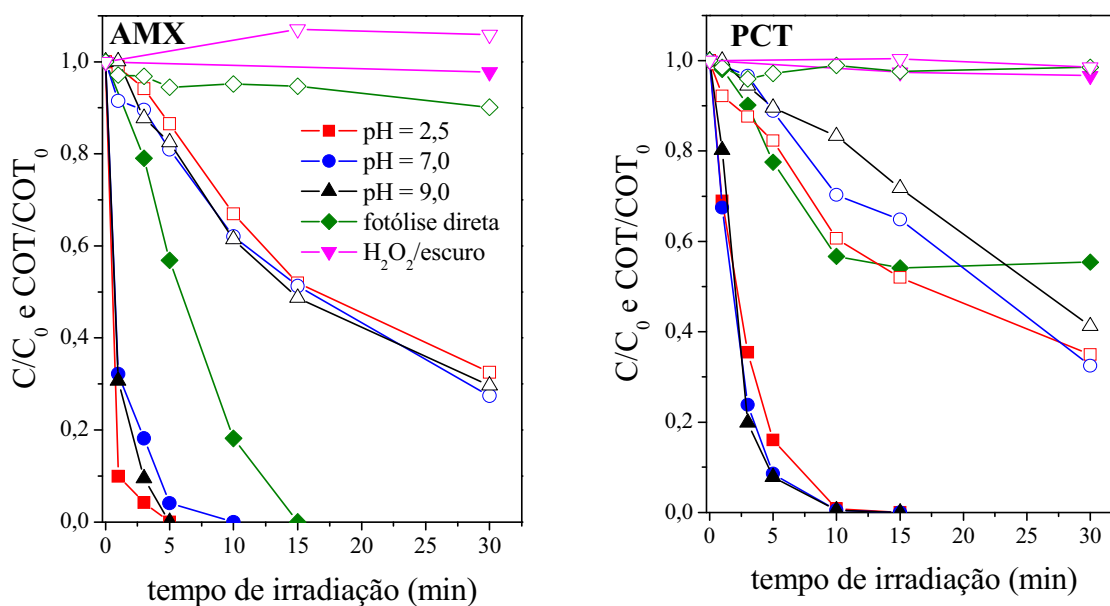


Figura 15. Influência do pH na oxidação (símbolos fechados) e mineralização (símbolos abertos) de AMX e PCT em água destilada por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com lâmpada germicida. Condições iniciais: $[\text{AMX}] = 36,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{PCT}] = 15,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 170 \text{ mg L}^{-1}$.

A explicação para a diferença na velocidade de oxidação de PCT com o aumento do valor de pH pode estar relacionado com a mudança da banda de máxima absorção do PCT quando o pH foi alterado de 2,5 para 9 (Figura 16). Ao alterar o pH de 2,5 para 9, a banda de máxima absorção mudou de 242 nm para 252 nm. Devido à emissão da lâmpada em 254 nm, há uma maior absorção da irradiação da solução em pH 9, quando comparada a pH 2,5 e 7, o que justifica a maior velocidade. O mesmo comportamento era de se esperar do fármaco AMX, pois também ocorre o deslocamento da banda de máxima absorção de

228 nm em pH 2,5 para 245 nm em pH 9,0 (Figura 16). Contudo, o oposto foi observado para o menor valor de pH estudado 2,5, em que uma maior velocidade de degradação foi obtida, seguida do maior valor de pH. Isto pode estar relacionado com sua hidrólise, pois em experimentos controle em pH 2,5 e 9,0 na ausência de peróxido e no escuro foi observada uma redução da concentração inicial de AMX ($36,5 \text{ mg L}^{-1}$) de 30 e 21%, respectivamente, após 5 min, permanecendo constante até 2 h sem que ocorresse posterior remoção de COT. Já o PCT não é hidrolisado durante 48 h.

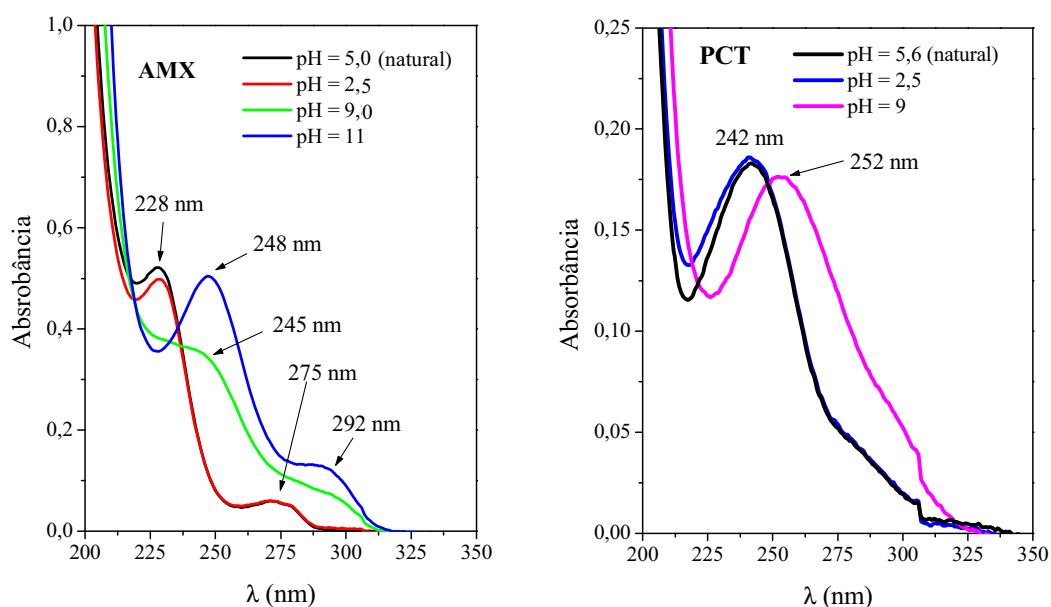


Figura 16. Espectros de AMX e PCT em água destilada em diferentes valores de pH. Condições: $[\text{AMX}] = 18,2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{PCT}] = 1,51 \text{ mg L}^{-1}$.

Comparando os resultados de oxidação de ambos os fármacos para os diferentes valores de pH, principalmente para pH 2,5 (AMX) e 9,0 (PCT), pode ser observado que a degradação da AMX ocorre mais rapidamente quando comparada ao PCT. A maior velocidade de oxidação da AMX é confirmada pelos resultados de sua fotólise direta, uma vez que em 10 min de irradiação, mais que 80% da AMX foi oxidada enquanto que um patamar de 45% foi obtido com PCT no mesmo tempo, permanecendo constante até 30 min. Na ausência de

irradiação e presença de 170 mg L^{-1} de H_2O_2 nenhuma oxidação ocorreu para os compostos-alvo, sendo necessária a irradiação para ocorrer a degradação (Figura 15). Devido à pequena influência do pH na eficiência de oxidação de ambos os fármacos quando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi empregado, a fotólise direta e o controle no escuro foram feitos em pH natural da solução (4,2-4,5), visto que o processo torna-se mais simples, devido à exclusão da etapa de ajuste de pH.

Considerando-se a remoção de COT, também foi observado uma pequena influência do pH das soluções de ambos os fármacos (Figura 15). É importante ressaltar que a fotólise direta, assim como o controle no escuro não promovem mineralização perceptível dos fármacos, com exceção da AMX em que foi obtido 10% de remoção de COT após 30 min.

Os resultados de H_2O_2 residual para os diferentes valores de pH demonstram que o consumo de H_2O_2 é igual em todos os valores (Figura 17), o que está de acordo com os resultados de CLAE e COT para AMX e PCT, já que estes são semelhantes. Além disso, pode ser observado que praticamente todo o peróxido é consumido ao final de 30 min de irradiação (Figura 17). Novas adições deste reagente são necessárias para alcançar a total remoção de COT num tempo maior, visto que nenhuma remoção de COT perceptível ocorreu durante a fotólise direta.

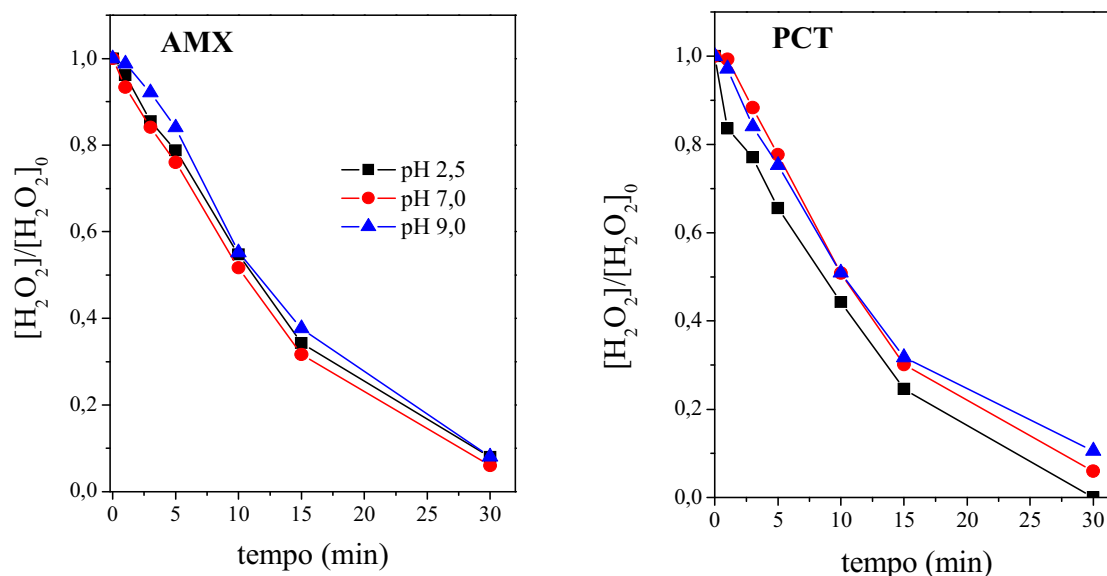


Figura 17. Consumo de H_2O_2 durante a fotodegradação de AMX e PCT em água destilada para diferentes valores de pH pelo processo H_2O_2/UV com lâmpada germicida. Condições iniciais: $[AMX] = 36,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[PCT] = 15,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 170 \text{ mg L}^{-1}$.

Posteriormente, foi avaliada a influência da concentração inicial de H_2O_2 na faixa de 170 a 3400 mg L^{-1} . Foram estudadas maiores concentrações de H_2O_2 , pois com 170 mg L^{-1} , total consumo ocorreu em 30 min (Figura 17) e na sua ausência nenhuma remoção de COT perceptível foi observada para os compostos-alvo (Figura 15). Também foram feitos experimentos com adições seqüenciais, pois vários trabalhos da literatura relatam a melhor eficiência de degradação de alguns compostos quando adições múltiplas são feitas em comparação à adição única (KONG; WATTS; CHOI, 1998; TEEL et al., 2001).

Foi observado que aumentando a concentração de H_2O_2 de 170 para 340, 680 e 3400 mg L^{-1} a concentração de AMX ficou abaixo do limite de quantificação com apenas 1 min, enquanto que na presença de 170 mg L^{-1} de H_2O_2 foram necessários 5 min (Figura 18). O mesmo comportamento não foi observado com relação à degradação de PCT, sendo sua

oxidação independente da concentração inicial de H_2O_2 (170 a 3400 mg L^{-1}) quando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi utilizado (Figura 18).

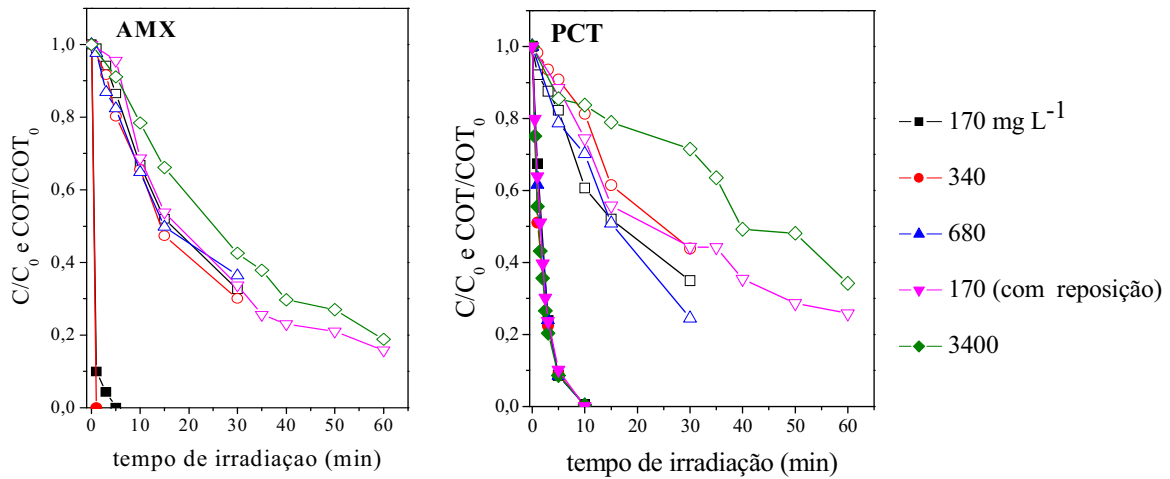


Figura 18. Influência da concentração de H_2O_2 na oxidação (símbolos fechados) e mineralização (símbolos abertos) de AMX e PCT em água destilada durante a fotodegradação pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com lâmpada germicida. Condições iniciais: $[\text{AMX}] = 36,5 \text{ mg L}^{-1} = 19,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ COT}$ e $[\text{PCT}] = 15,1 \text{ mg L}^{-1} = 9,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ COT}$; pH natural da solução = 4,3-4,5.

Comportamento semelhante para ambos os fármacos foi observado com relação aos resultados de remoção de COT (Figura 18). Comparando a mais alta concentração de H_2O_2 (3400 mg L^{-1}) com a menor (170 mg L^{-1}), mesma eficiência de remoção de COT foi alcançada após 60 min usando apenas 5% da quantidade do oxidante, reduzindo assim os custos com H_2O_2 (Figura 18). Isso pode estar relacionado ao fato de que em excesso o H_2O_2 pode atuar com sequestrador de radicais OH^\bullet , (Eq. 12) ou ainda, reação radical-radical (Eq. 35) (NOGUEIRA et al., 2007).

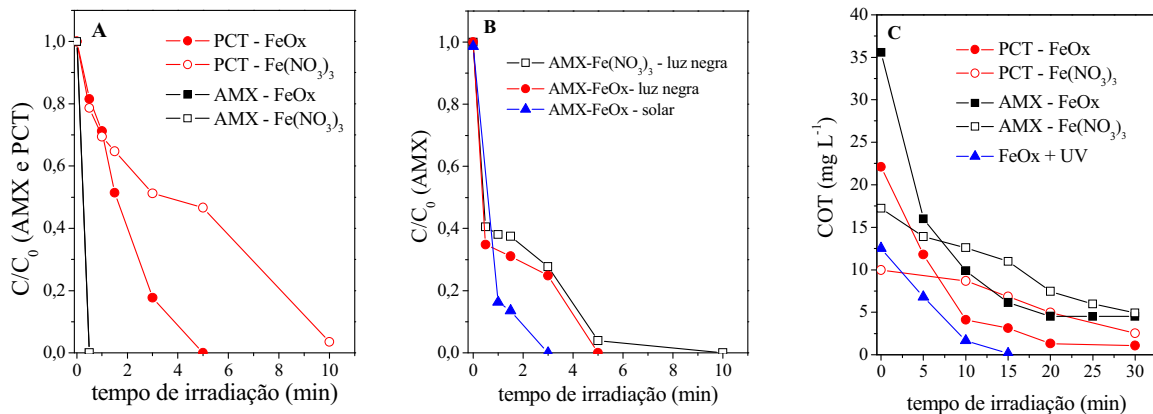


4.2.2. Influência da espécie de ferro e concentração de H₂O₂ na degradação de AMX e PCT em água destilada por processo foto-Fenton com lâmpada de luz negra

A espécie de ferro pode influenciar fortemente a degradação de diferentes compostos, principalmente sob irradiação solar como observado em trabalho anterior (NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). Deste modo foram feitos alguns experimentos na presença dos compostos-alvo usando FeOx e nitrato férrico como espécies de ferro durante o processo foto-Fenton irradiado com lâmpada de luz negra. É importante ressaltar que a concentração de ferro não foi estudada para estes fármacos, pois vários trabalhos relatam que a eficiência de degradação de compostos orgânicos aumenta com a concentração de ferro. Deste modo, os experimentos foram feitos na concentração inicial de 10,4 mg L⁻¹ de ferro (0,2 mmol L⁻¹), considerando que o limite máximo permitido de descarte pela legislação brasileira é de 15 mg L⁻¹ (0,27 mmol L⁻¹).

Como pode ser observado na Figura 19A, a degradação de PCT é fortemente influenciada pela espécie de ferro, sendo mais rápida na presença de FeOx. Usando FeOx, a concentração de PCT ficou abaixo do limite de quantificação após 5 min de irradiação com lâmpada de luz negra enquanto 53% foi obtido na presença de Fe(NO₃)₃ para o mesmo tempo de irradiação. Também foi observado menor consumo de H₂O₂ na presença de Fe(NO₃)₃ quando comparado ao FeOx. Comparando a velocidade inicial de consumo de H₂O₂ durante os primeiros 15 min, pode ser observado que com Fe(NO₃)₃ a velocidade foi de 4,18 mg L⁻¹ min⁻¹, enquanto que para FeOx foi de 9,15 mg L⁻¹ min⁻¹. Com o FeOx, a velocidade inicial de degradação de PCT nos 5 primeiros minutos foi de 3,41 mg L⁻¹ min⁻¹, enquanto que para Fe(NO₃)₃ foi de 1,63 mg L⁻¹ min⁻¹. Com relação à AMX, nenhuma diferença é observada considerando sua oxidação, provavelmente devido à alta

concentração de H_2O_2 utilizada (170 mg L^{-1}), estando sua concentração abaixo do limite de quantificação após 0,5 min de irradiação com lâmpada de luz negra para ambas espécies de ferro avaliadas. Contudo, este experimento foi repetido aumentando a concentração de AMX para $182,7 \text{ mg L}^{-1}$, mantendo a concentração de nitrato férrico/ FeOx em $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ e H_2O_2 em 170 mg L^{-1} , sob irradiação solar e com lâmpada de luz negra. Nestas condições, foi observado que na presença de FeOx , a AMX é mais rapidamente degradada (Figura 19B), alcançando 84% de oxidação após 1 min de irradiação solar enquanto que 62% foi observado usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sob irradiação com lâmpada de luz negra. Isso pode ser melhor observado comparando a velocidade inicial no primeiro minuto de experimento na presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeOx sob irradiação solar e com lâmpada de luz negra. As velocidades iniciais de degradação foram 113 e $150 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente na presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeOx . As velocidades de consumo de H_2O_2 foram $9,69$ e $14,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente na presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeOx para os 10 primeiros minutos.

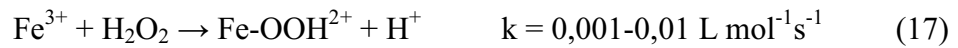


Embora as soluções dos experimentos em que FeOx foi utilizado apresentem uma maior concentração de carbono orgânico devido à contribuição de 14,4 mg L⁻¹ do oxalato, para ambos os fármacos, a mineralização inicial é mais rápida na presença de FeOx, devido à fotólise do FeOx somada à mineralização do composto-alvo (Figura 19C). Em experimento controle pode ser observado que o FeOx é totalmente mineralizado após 15 min de irradiação (Figura 19C). Contudo não é possível diferenciar a remoção de COT proveniente somente do fármaco e do FeOx. Considerando os resultados obtidos após 15 min na presença do complexo FeOx, ainda pode ser observada uma mais rápida mineralização de ambos compostos em comparação aos resultados obtidos quando Fe(NO₃)₃ foi utilizado (Figura 19C), como já confirmado anteriormente pelas análises de CLAE de cada composto (Figura 19A,B). A mesma eficiência de remoção de COT na presença de ambas as espécies de ferro utilizadas, somente foi obtida após 30 min de irradiação (Figura 19C).

A maior eficiência de degradação dos fármacos na presença de FeOx pode ser atribuída ao maior rendimento quântico de geração de íons Fe²⁺ (Eq. 16). Zhou, Wu e Deng (2004) observaram o mesmo comportamento durante a fotooxidação do estrógeno sintético dietilestilbestrol e observaram que a razão da produção de radicais hidroxila pela fotólise do complexo Fe(III)-oxalato é maior que a do complexo Fe(III)-OH.

Em experimentos-controle usando lâmpada de luz negra (AMX/UV e AMX/UV/H₂O₂ – pH natural da solução 4,2-4,3), não houve oxidação e remoção de COT de AMX após 10 min de irradiação. Isso se deve ao fato de que a AMX possui bandas de absorção em 228 e 275 nm e a lâmpada aqui utilizada apresenta emissão máxima de 365 nm. Em contrapartida, 67% de degradação de AMX foi observada na presença de Fe(NO₃)₃ e H₂O₂

em pH 2,5 na ausência de irradiação após 10 min. Isso é atribuído aos íons férricos que também podem decompor cataliticamente o H₂O₂ formando íons ferrosos e radicais de acordo com as reações 17 e 18, além da sua hidrólise como já relatado anteriormente. Com relação ao PCT, menor degradação foi observada nestes controles experimentais, o que demonstra uma maior dificuldade de sua degradação em comparação à AMX.



A influência da concentração inicial de H₂O₂ na degradação de AMX e PCT foi posteriormente estudada na presença de FeOx sob irradiação com lâmpada de luz negra, uma vez que esta espécie de ferro apresentou os melhores resultados. A concentração de H₂O₂ variou de 34 a 170 mg L⁻¹, pois em excesso, o peróxido de hidrogênio pode atuar como seqüestrador de radicais (Eq. 12) ou ainda, os radicais hidroxila podem sofrer recombinação (Eq. 35) e na sua ausência cessa a reação de Fenton.

Os resultados demonstram que aumentando a concentração inicial de H₂O₂, a AMX é mais rapidamente degradada (Figura 20A). Com apenas 0,5 min de irradiação, a concentração de AMX ficou abaixo do limite de quantificação na presença de 170 mg L⁻¹ de H₂O₂, enquanto que com 34 mg L⁻¹ de H₂O₂ foram necessários 5 min. Considerando a remoção de COT, com o aumento da concentração inicial de H₂O₂ de 34 para 68 mg L⁻¹, a eficiência de mineralização aumentou de 67% para 85% após 30 min (Figura 20B). Aumentando para 170 mg L⁻¹, um pequeno aumento foi obtido, alcançando 87% de remoção de COT após 30 min de irradiação, o que sugere que 34 mg L⁻¹ não é o suficiente para promover a mesma mineralização que com 68 mg L⁻¹ devido ao total consumo de H₂O₂ em 5 min, enquanto que usando 68 mg L⁻¹, total consumo de H₂O₂ foi obtido somente após 15 min.

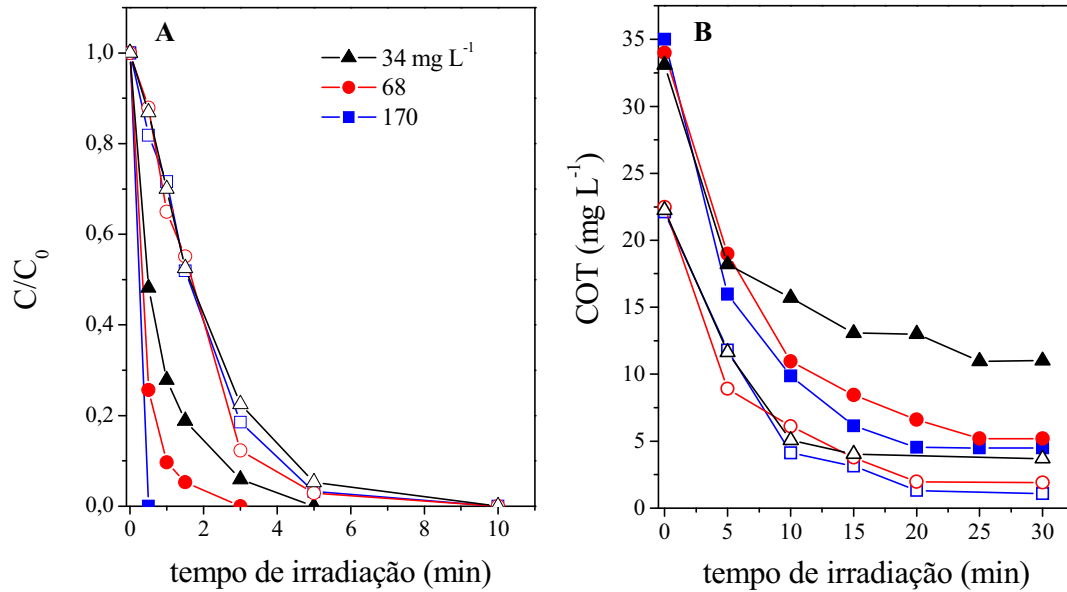


Figura 20. Influência da concentração inicial de H_2O_2 na (A) oxidação e (B) mineralização de AMX (símbolos fechados) e PCT (símbolos abertos) em água destilada pelo processo foto-Fenton durante irradiação com lâmpada de luz negra. Concentrações iniciais: $[AMX] = 36,5 mg L^{-1} = 19,2 mg L^{-1} COT$; $[PCT] = 15,1 mg L^{-1} = 9,6 mg L^{-1} COT$; $[FeOx] = 0,2 mmol L^{-1}$ e $pH = 2,5$.

No caso do PCT, os resultados demonstram que a oxidação e mineralização são independentes da concentração inicial de H_2O_2 na faixa aqui estudada de 34 a 170 $mg L^{-1}$ (Figura 20A). Além disso, é necessário um maior tempo de irradiação (10 min) para obter total degradação do PCT quando comparado com a AMX. Visto que na concentração de 68 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 a eficiência de degradação e mineralização foi praticamente igual à maior concentração de H_2O_2 utilizada (170 $mg L^{-1}$), esta foi definida como ótima e utilizada nos experimentos seguintes. Nestas condições, ou seja, usando 68 $mg L^{-1}$ de H_2O_2 e alterando a fonte de ferro para sulfato ferroso (0,2 $mmol L^{-1}$), foram feitos dois experimentos a fim de comparar a eficiência de degradação durante o processo Fenton e foto-Fenton para AMX e PCT. Total degradação de AMX e 75% de degradação de PCT foi alcançado após 10 e 5 min, respectivamente, enquanto 18 e 7% de remoção de COT foram obtidos respectivamente para a AMX e PCT após 30 min de experimento na ausência de

irradiação. Sob estas mesmas condições, contudo na presença de irradiação, com apenas 3 e 5 min foi possível obter 100 e 97% de degradação de AMX e PCT, respectivamente. Considerando a remoção de COT, 85 e 90% de remoção de COT foram atingidas após 30 min (Figura 20).

Comparando os dois processos (Fenton e foto-Fenton) e pensando numa possível aplicação na degradação destes fármacos, em um tempo de 10 e 5 min, respectivamente, seria possível tratar uma massa de 3,3 vezes maior de AMX e 1,3 vezes maior de PCT, nesta concentração estudada, usando o processo foto-Fenton em comparação ao Fenton. Em termos de remoção de COT não se pode fazer a mesma estimativa, uma vez que não é possível diferenciar entre o carbono do composto e o proveniente do FeOx. Contudo, pode ser observado uma grande diferença entre os valores de porcentagem de remoção COT quando ambos processos são empregados e ainda que neste cálculo de porcentagem de remoção de COT esteja incluído o carbono do FeOx, a quantidade de carbono orgânico total da solução final após a aplicação de ambos processos é bem menor usando o processo foto-Fenton.

4.2.3. Efeitos da matriz na degradação de AMX e PCT usando os processos H_2O_2/UV e foto-Fenton sob irradiação solar e com lâmpadas de luz negra e germicida

A eficiência de degradação de AMX e PCT em efluente de ETE pelo processo foto-Fenton foi avaliada sob irradiação solar e com lâmpada de luz negra e os resultados foram comparados com os obtidos em água destilada (Figura 21). Esta comparação foi feita, pois vários trabalhos da literatura demonstram a baixa eficiência das ETE na remoção da maioria dos fármacos, sendo amplamente descartados nos corpos d'água diariamente. Visto que já se tem relatado na literatura alguns possíveis efeitos adversos ao ambiente e à

saúde humana principalmente dos antibióticos e hormônios, a avaliação da eficiência destes processos em efluente de ETE contendo o composto-alvo é de suma importância, já que este é o meio em que se encontram, e a complexidade da matriz pode influenciar a taxa de degradação dos poluentes. De um modo geral, a matéria orgânica e as espécies inorgânicas presentes (ZWIENER; FRIMMEL, 2000; VOGNA et al., 2004a) podem contribuir para o consumo de $\cdot\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de degradação dos fármacos.

É importante ressaltar que o efluente da ETE contém 78 mg C L^{-1} de carbono total, dos quais 50 mg C L^{-1} são carbono inorgânico e 28 mg C L^{-1} de carbono orgânico. Entretanto, para os experimentos do processo foto-Fenton, com o ajuste do pH para 2,5, a interferência de carbonatos e bicarbonatos foi praticamente eliminada, pois a quantidade de carbono inorgânico foi reduzida para aproximadamente 3 mg C L^{-1} .

Avaliando os resultados obtidos pelo processo foto-Fenton, podemos observar que a degradação de AMX é afetada pela matriz assim como pela fonte de irradiação (Figura 21A). Sob irradiação com lâmpada de luz negra, total degradação de AMX ocorreu em água destilada após 3 min e em efluente de ETE após 10 min, enquanto que sob irradiação solar foi necessário metade do tempo. Bautitz e Nogueira (2007) também observaram uma menor eficiência de degradação de tetraciclina em efluente de ETE sob irradiação com lâmpada de luz negra, indicando a interferência dos constituintes da amostra na eficiência do processo. Por outro lado, sob irradiação solar e usando o complexo FeOx , nenhuma influência da matriz foi observada, alcançando total degradação de tetraciclina após 1,5 min de irradiação.

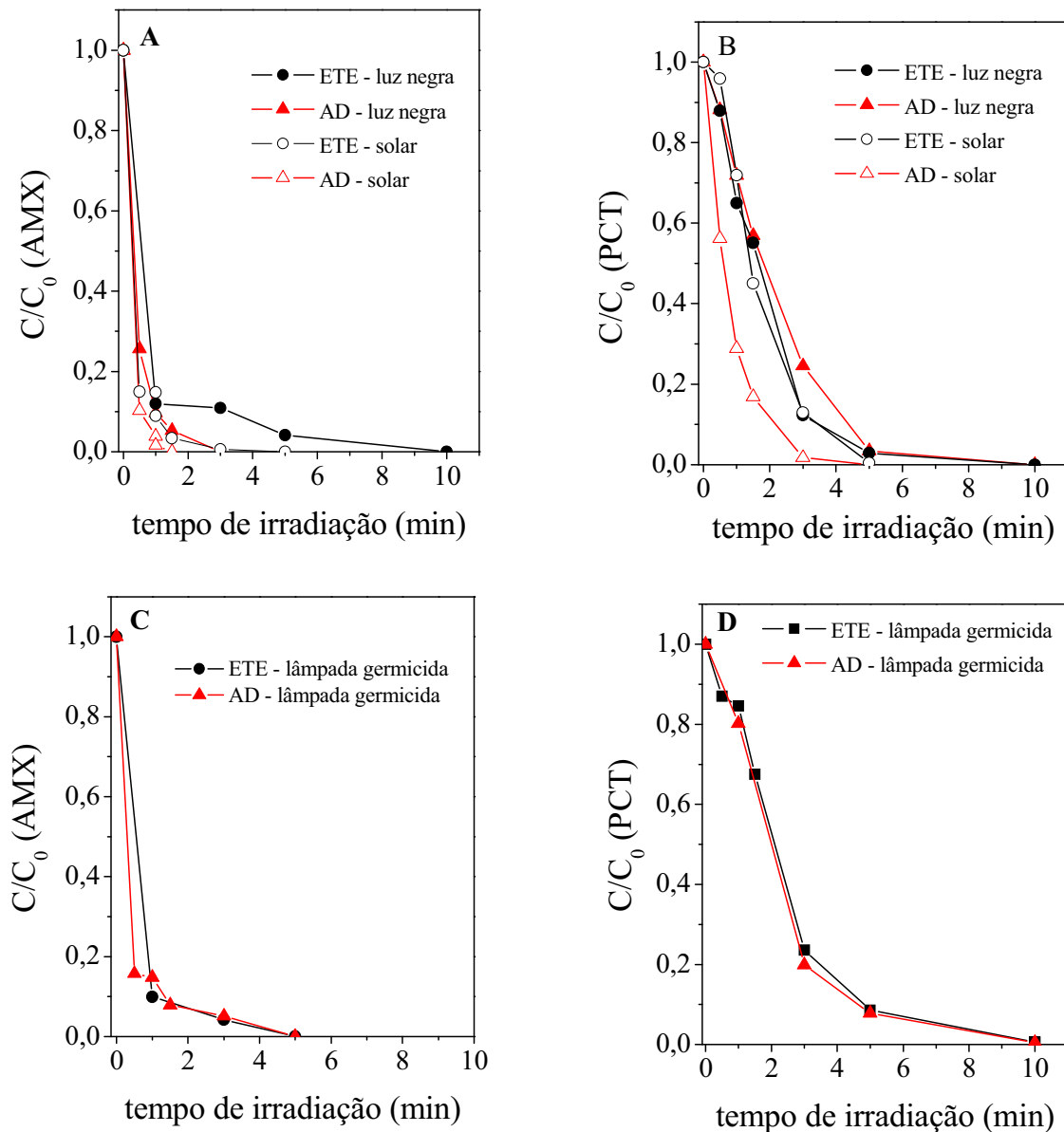


Figura 21. Influência da matriz na oxidação de AMX (A,C) e PCT (B,D) durante irradiação com lâmpada de luz negra e luz solar por processo foto-Fenton (A,B) e por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ usando lâmpada germicida (C,D). Concentrações iniciais: $[\text{AMX}] = 36,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{PCT}] = 15,1 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 68 \text{ mg L}^{-1}$ (foto-Fenton) e 170 mg L^{-1} ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$); $\text{pH} = 2,5$ (foto-Fenton) e pH inicial da solução $7,0$ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$); $[\text{FeOx}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; AD = água destilada e ETE = efluente de estação de tratamento de esgoto.

Utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com lâmpada germicida, nenhuma influência da matriz foi observada, mesmo sendo este experimento feito na presença de alta concentração de carbonatos e bicarbonatos, uma vez que foi feito em pH natural da solução ($\text{pH} = 7,0$), sem

ajuste do pH. A explicação pode ser atribuída à fonte de irradiação utilizada que é mais energética ($\lambda = 254 \text{ nm}$) (Figura 21C). Provavelmente, a matéria orgânica deve estar sendo fotolisada, resultando em mesma eficiência de degradação do composto em efluente de ETE quando comparado aos resultados obtidos nos experimento com água destilada.

Com relação à degradação de PCT, houve influência da matriz na velocidade de degradação de PCT, principalmente para o experimento usando radiação solar, contudo a mesma eficiência de degradação de PCT foi obtida nos diferentes meios quando ambos os processos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton) foram empregados (Figura 21B,D). A radiação solar também favoreceu o processo de degradação de PCT quando o processo foto-Fenton foi utilizado. Sob irradiação com lâmpada de luz negra são necessários 10 min de irradiação para obter total degradação de PCT, enquanto que metade do tempo foi necessário sob irradiação solar (Figura 21B).

4.2.4. Comparação da degradação de AMX e PCT pelos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton com lâmpadas de luz negra e germicida

Os parâmetros disponíveis para comparar vários processos de degradação incluem estimativa de custos, velocidade de degradação e demanda de energia. No presente trabalho, dois processos foram avaliados na fotodegradação dos fármacos AMX e PCT.

Os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton demonstraram alta eficiência de oxidação e mineralização dos compostos-alvo em condições otimizadas (Figura 22). Praticamente não há diferença significativa com relação à oxidação de ambos compostos empregando os dois processos. Contudo utilizando o processo foto-Fenton com apenas 68 mg L^{-1} de H_2O_2 foi possível obter a mesma eficiência de degradação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em que são necessários 170 mg L^{-1} de H_2O_2 . Considerando a remoção de COT, maior eficiência de

mineralização foi alcançada quando o processo foto-Fenton foi empregado em comparação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Figura 22B).

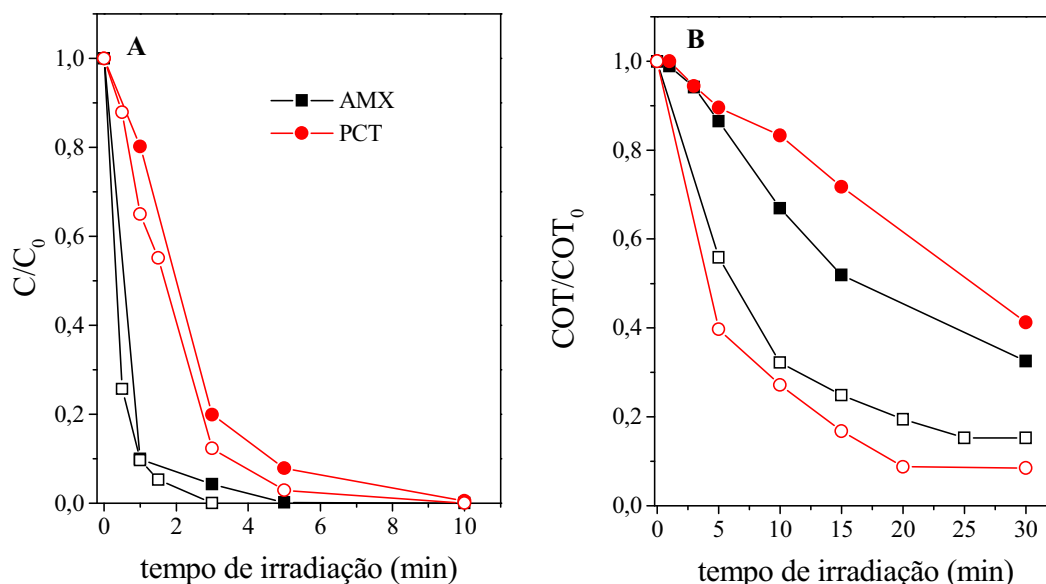


Figura 22. Comparação dos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (símbolos fechados) e foto-Fenton (símbolos abertos) na (A) oxidação e (B) mineralização de AMX e PCT em água destilada durante irradiação com lâmpadas de luz negra e germicida. Concentrações iniciais: $[\text{AMX}] = 36,5 \text{ mg L}^{-1} = 19,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ COT}$; $[\text{PCT}] = 15,1 \text{ mg L}^{-1} = 9,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ COT}$. Experimentos com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: pH = 2,5 para AMX e 9,0 para PCT; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 170 \text{ mg L}^{-1}$. Experimentos com o processo foto-Fenton: pH = 2,5; $[\text{FeOx}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 68 \text{ mg L}^{-1}$.

Usando o processo foto-Fenton com lâmpada de luz negra, 75% de mineralização de AMX foi obtida após 15 min de irradiação enquanto que 50% foi observado na presença do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com lâmpada germicida para este mesmo tempo. Com relação ao PCT, 83% de remoção de COT foi alcançado empregando o processo foto-Fenton contra 28% usando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ após 15 min de irradiação (Figura 22B).

Uma outra vantagem do processo foto-Fenton é a possibilidade de utilizar energia solar como fonte de irradiação, reduzindo os custos com energia, principalmente em países tropicais como o Brasil. Em contrapartida, um baixo valor de pH (2,5) é necessário para

que a reação de Fenton ocorra quando se utiliza sais de ferro. No entanto, é possível se trabalhar em valores de pH mais elevados usando complexos de ferro como por exemplo o citrato de amônio e ferro (III). Já o processo H_2O_2/UV pode ser utilizado eficientemente na degradação de AMX e PCT numa ampla faixa de pH (2,5 a 9,0) como apresentado anteriormente para os experimentos em água destilada e em efluente de ETE.

4.2.5. Degradação de AMX e PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar

A fim de avaliar o mecanismo de degradação dos fármacos AMX e PCT pelo processo foto-Fenton, foram feitos experimentos de degradação em condições não-otimizadas. A AMX, como já observado em experimento anterior, é hidrolisada em meio ácido, o que não foi observado para o PCT. Sendo assim, foi feito um novo experimento na concentração inicial de AMX 10 mg L^{-1} em pH 2,5 a fim de acompanhar a hidrólise de AMX e os intermediários formados. Como pode ser observado na Figura 23, 64% de hidrólise de AMX foi obtido após 90 min, atingindo 74% após 330 min. Em contrapartida, nenhuma mineralização foi obtida, o que demonstra a formação de intermediários. Isso pode ser melhor visualizado no cromatograma de íons totais (Figura 24).

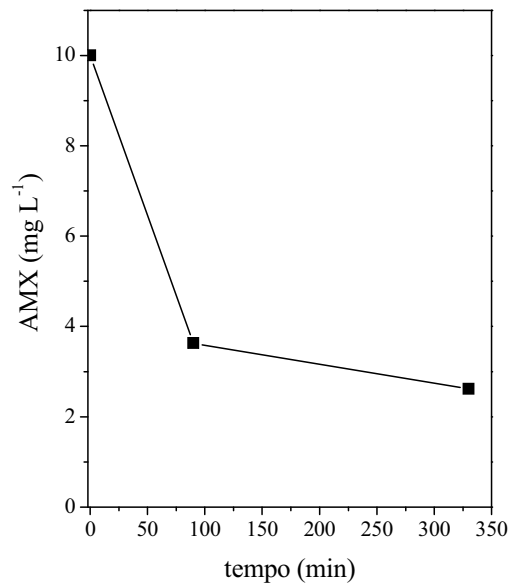


Figura 23. Decaimento da concentração de AMX em água destilada durante hidrólise. Condições iniciais: [AMX] = 10 mg L⁻¹; pH = 2,5.

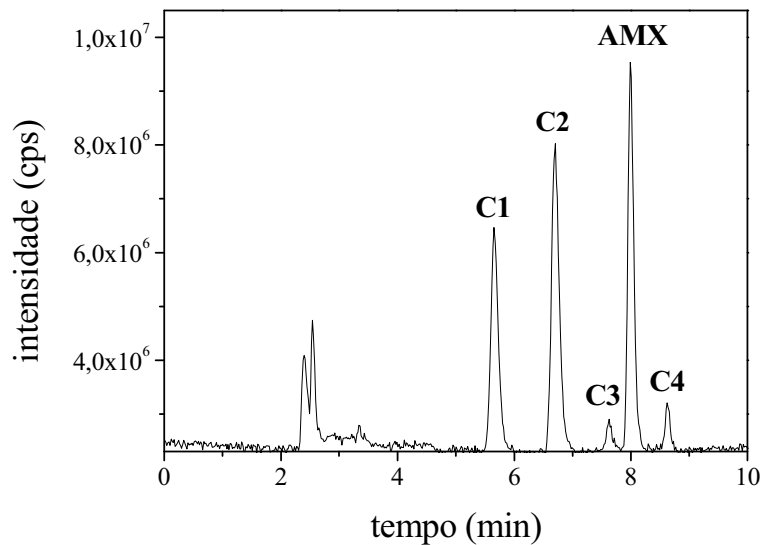


Figura 24. Cromatograma CLAE-EM-TOF obtido da solução de AMX (10 mg L⁻¹) em água destilada após 90 min em pH 2,5 no escuro.

O espectro de massas do padrão de AMX (Figura 25) apresenta o íon protonado [M+H]⁺ de m/z 366 e três picos base de relação m/z 114, 208 e 349. O pico de relação m/z 349 é obtido pela perda de amônia e o de m/z 208 pela cisão das ligações entre C-C e C-N

(Figura 25). O pico de $m/z = 114$ é obtido pela perda de COOH , a partir do fragmento de relação $m/z = 160$.

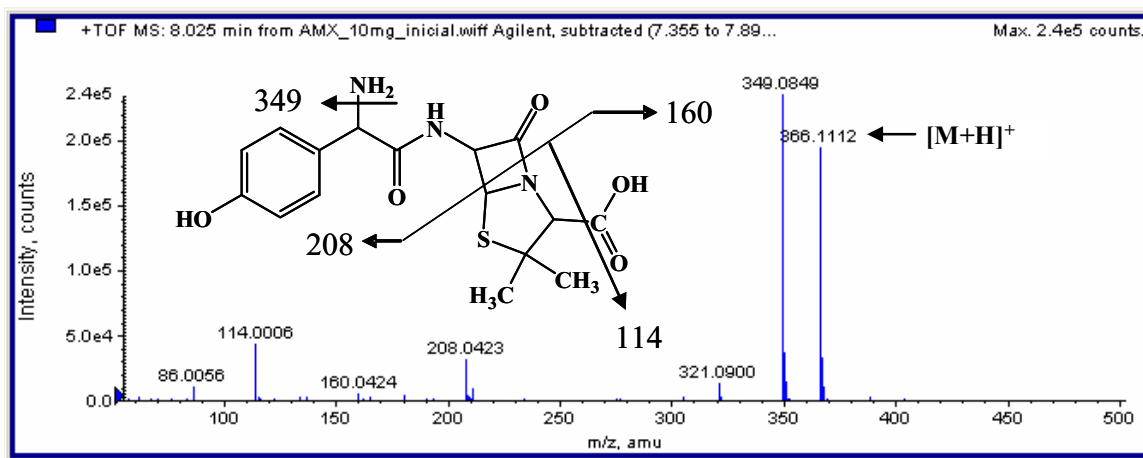


Figura 25. Espectro de massas do padrão de AMX ($\text{MM} = 365 \text{ g mol}^{-1}$) e sua respectiva estrutura molecular.

Como pode ser visualizado na Figura 24 e na Tabela 9, foram formados pelo menos 4 intermediários durante a hidrólise. Destes 4 produtos formados, 2 contêm m/z de 340 e 2 m/z de 384. A formação dos intermediários de m/z 384 ocorre pela abertura do anel central e adição de um átomo de oxigênio. Posteriormente, ocorre a perda de um grupo carboxílico, proveniente da abertura do anel central, gerando o intermediário de m/z 340 (Figura 26). Este resultado está de acordo com trabalho de Nagele e Moritz (2005).

Contudo, estes produtos formados são estereoisômeros, o que é demonstrado pela mesma fragmentação para os dois diferentes tempos de retenção (Tabela 9). Há um trabalho na literatura que relata um método cromatográfico para a detecção e determinação destes estereoisômeros (VALVO et al., 1998). A formação destes estereoisômeros ocorre com abertura do anel central, uma vez que o carbono do anel tiazolidínico que está entre o nitrogênio e o enxofre passa a ficar ligado a quatro átomos diferentes, tornando-se um carbono quiral. Deste modo, durante a hidrólise ocorre a formação dos respectivos estereoisômeros que no caso dos produtos de m/z 340 são o ácido amoxilóico (5S) e o

ácido amoxicilóico (5R) e para os produtos de m/z 384 são o ácido amoxicilóico (5S,6R) e o ácido amoxicilóico (5R,6R).

Tabela 9. Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos da hidrólise de AMX em água destilada.

composto	tempo de retenção (min)	fórmula	massa calculada (m/z)	massa teórica (m/z)	erro ppm	*LDE
C1	5,563	C₁₆H₂₂N₃O₆S	384,1222	384,1223	-0,48	7,5
		C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₆ NaS	406,1007	406,1043	-8,9	7,5
		C ₁₆ H ₁₉ N ₂ O ₆ S	367,0952	367,0958	-1,7	8,5
		C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₄ S	340,1317	340,1325	2,5	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1057	323,106	-0,94	7,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0687	189,0692	-2,8	2,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0420	160,0426	-4,2	2,5
		C ₄ H ₇ N ₂	83,0607	83,0603	3,9	2,5
C2	6,613	C₁₆H₂₂N₃O₆S	384,1229	384,1223	1,3	7,5
		C ₁₆ H ₁₉ N ₂ O ₆ S	367,0964	367,0958	1,5	8,5
		C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₄ S	340,1323	340,1325	-0,75	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1063	323,106	0,91	7,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0694	189,0692	0,92	2,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0435	160,0426	5,1	2,5
		C3	7,572	C₁₅H₂₂N₃O₄S	340,1325	340,1325
		C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₄ NaS	362,1158	362,1444	3,6	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1057	323,106	-0,94	7,5
		C ₁₄ H ₁₉ N ₂ O ₃ S	295,1105	295,111	-2,0	6,5
		C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₃ S	229,0642	229,0641	0,26	4,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0687	189,0692	-2,8	2,5
		C ₉ H ₁₁ N ₂ O	163,0861	163,0865	-3,0	5,5
		C ₇ H ₇ O	107,0491	107,0491	-0,39	4,5
AMX	7,897	C₁₆H₂₀N₃O₅S	366,1114	366,1118	-1,1	8,5
		C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ NaS	388,0919	388,0937	-4,8	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₅ S	349,0849	349,0852	-1,1	9,5
		C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₄ S	321,0894	321,0903	3,0	8,5
		C ₁₀ H ₁₀ NO ₂ S	208,0420	208,0426	-3,2	6,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0433	160,0426	3,9	2,5
		C ₄ H ₄ NOS	114,0006	114,0008	1,8	3,5
C4	8,675	C₁₅H₂₂N₃O₄S	340,1331	340,1325	1,6	6,5
		C ₁₅ H ₂₁ N ₃ O ₄ NaS	362,1149	362,1144	1,1	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1065	323,106	1,5	7,5
		C ₁₄ H ₁₉ N ₂ O ₃ S	295,1112	295,111	0,37	6,5
		C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₃ S	229,0623	229,0641	-8,0	4,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0700	189,0692	4,1	2,5
		C ₉ H ₁₁ N ₂ O	163,0869	163,0865	1,9	5,5
		C ₇ H ₇ O	107,0502	107,0491	9,9	4,5

*LDE = ligação dupla equivalente

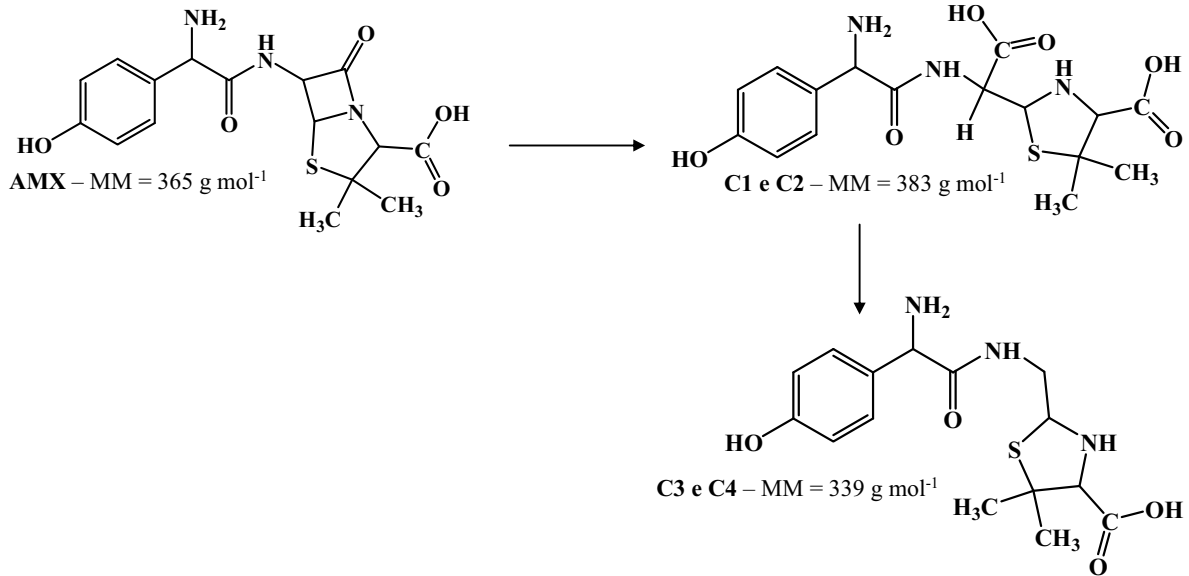


Figura 26. Proposta da rota de hidrólise de AMX em água destilada.

Avaliando a evolução dos intermediários durante a hidrólise de AMX, pode ser observado que os produtos C1 e C2 (baseados nos valores de suas áreas com o tempo) são os principais intermediários formados (Figura 27).

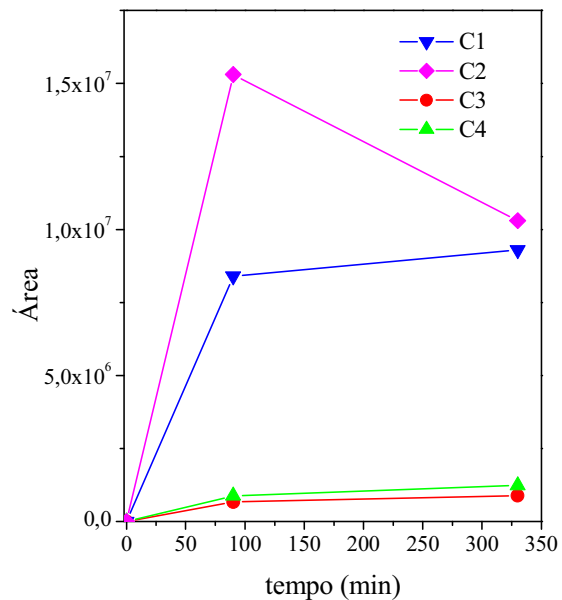


Figura 27. Evolução dos intermediários da hidrólise de AMX em água destilada.

Posteriormente foram feitos experimentos foto-Fenton usando diferentes espécies de ferro para avaliar a rota de degradação de ambos os fármacos AMX e PCT. Estes experimentos foram feitos na concentração inicial de 50 mg L^{-1} de cada composto, $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferro e 120 mg L^{-1} de H_2O_2 , sendo feitas adições posteriores de H_2O_2 . Como espécies de ferro, foram usados FeOx e FeSO_4 . Como já observado anteriormente, o FeOx apresenta melhor eficiência de oxidação e mineralização de AMX. No caso do PCT, uma melhor eficiência foi observada na presença de FeSO_4 em comparação ao FeOx.

Isso pode estar relacionado com as estruturas dos respectivos fármacos. Ambos compostos têm um grupo fenólico. Na literatura tem sido relatado que a degradação de compostos fenólicos na presença de sais de ferro envolve um mecanismo específico com formação de intermediários que catalisam a reação de Fenton, resultando em maior eficiência de degradação (DUFEK et al., 1982; CHEN; PIGNATELLO, 1997; NOGUEIRA; SILVA; TROVÓ, 2005). Contudo, o mesmo comportamento não foi observado para a AMX, devido ao fato de possuir uma estrutura bem mais complexa. Uma provável explicação é a possibilidade da forte complexação dos íons ferro pela AMX, já que contém em sua estrutura átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre que contêm pares de elétrons não compartilhados. Estes pares de elétrons presentes nos átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre da AMX provavelmente fazem ligação com $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ formando um complexo, reduzindo a reação destes íons com peróxido, e conseqüentemente, impedindo a geração de radicais hidroxila pela reação de Fenton.

Por outro lado, na presença FeOx, algumas espécies como $\text{Fe}^{\text{II}}\text{C}_2\text{O}_4$ e ou $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ são altamente fotossensíveis e proporcionam um alto rendimento quântico de geração de íons

Fe^{2+} em comparação aos sais de ferro, os quais reagem rapidamente com H_2O_2 gerando radicais hidroxila, resultando em alta eficiência de degradação de AMX.

Na presença de FeOx, total oxidação de AMX foi atingida em 15 min enquanto que o dobro do tempo foi necessário na presença de FeSO_4 . Por outro lado, o PCT foi totalmente oxidado em 120 min de irradiação usando FeSO_4 contra 180 min na presença de FeOx (Figura 28). Comportamento semelhante foi observado considerando a remoção de COT de ambos compostos, contudo não foi atingida total mineralização. Para a AMX, 73 e 81% de remoção de COT foi alcançado após 240 min, enquanto 78 e 58% de mineralização de PCT foram obtidos após 300 min na presença de FeSO_4 e FeOx, respectivamente (Figura 29).

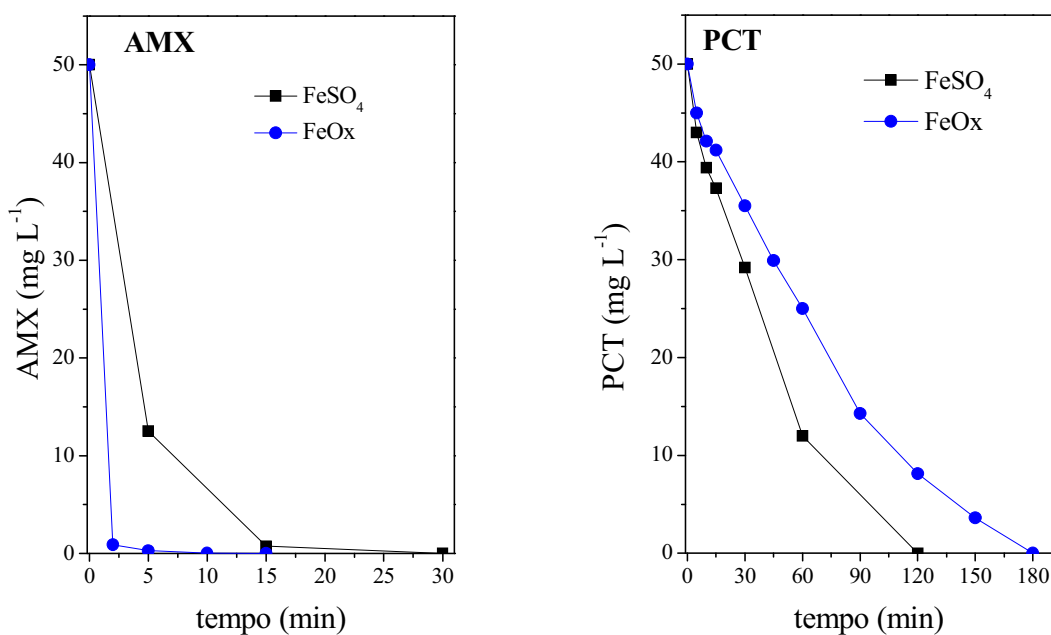


Figura 28. Influência da espécie de ferro na oxidação de AMX e PCT em água destilada durante processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: $[\text{AMX e PCT}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx e FeSO}_4] = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 120 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 2,5$.

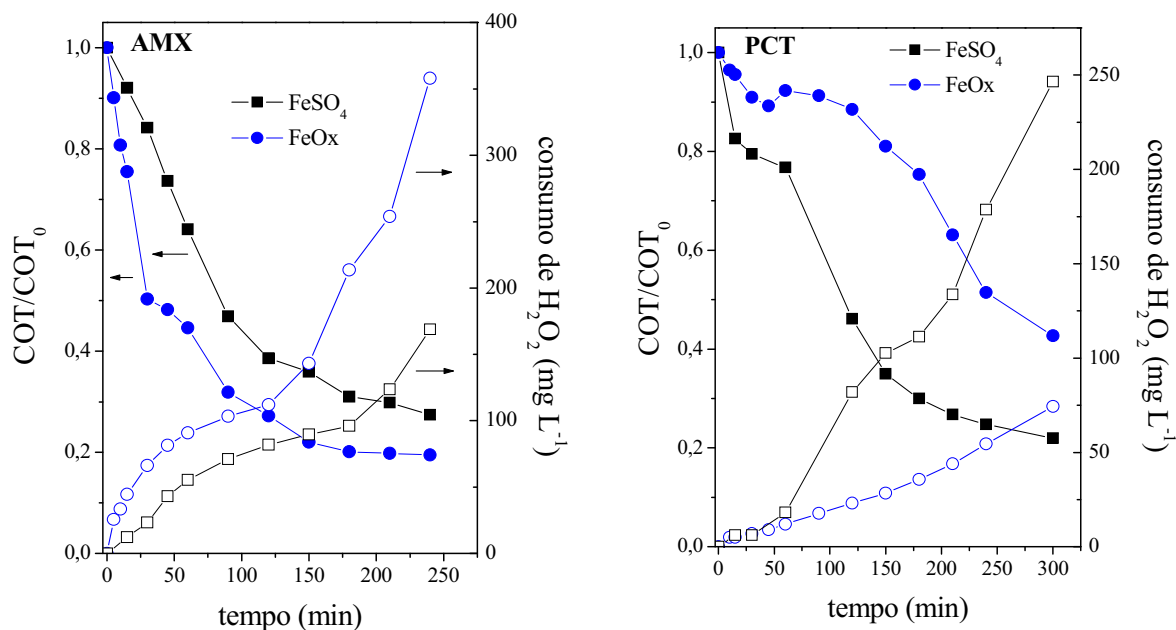


Figura 29. Influência da espécie de ferro na remoção de COT de AMX e PCT em água destilada durante processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: [AMX] = 26 mg L⁻¹ COT e [PCT] = 32 mg L⁻¹ COT; [FeOx e FeSO₄] = 0,05 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 120 mg L⁻¹ (posteriores adições); pH = 2,5.

O nitrogênio total liberado da degradação destes fármacos foi calculado como a soma das concentrações de nitrogênio proveniente da geração de amônio e nitrato (Figura 30). Como pode ser observado, o nitrogênio contido na estrutura dos compostos-alvo foi convertido principalmente em amônio, como relatado em trabalhos da literatura para outros compostos (KRYSOVA et al., 1998). Gonzáles e Braun (1996) estudaram a fotólise de uma solução aquosa de nitrato na presença de fenol e observaram que o nitrato degrada o fenol e ao mesmo tempo é reduzido em maior extensão a amônio e em menor extensão a nitrito. Somente ocorreu a formação de nitrato ou nitrito quando as soluções estiveram saturadas de oxigênio. Contudo, estes autores concluem que maiores estudos são necessários, visto que a redução de nitrato a amônio e a oxidação de amônio a nitrato envolve uma série de intermediários comuns inter-relacionados por reações redox e reações de equilíbrio em que o pH, a disponibilidade de elétrons e a presença de prótons ou doadores de hidrogênio e

oxigênio molecular determinam a razão e a probabilidade dos mesmos. No caso da AMX, não houve diferença significativa nas concentrações de amônio quando diferentes espécies de ferro foram utilizadas. Entretanto, para o PCT, houve uma grande diferença na presença de FeSO_4 e FeOx , o que está de acordo com os resultados de oxidação e mineralização, uma vez que maior eficiência de degradação foi atingida na presença de FeSO_4 e conseqüentemente, maior liberação de nitrogênio, como demonstrado pelos resultados obtidos. Para ambos os compostos, a concentração de nitrogênio total atingiu praticamente a concentração teórica esperada, exceto a solução de PCT na presença de FeOx , que ficou bem abaixo do valor teórico esperado devido à menor mineralização de PCT (Figura 30).

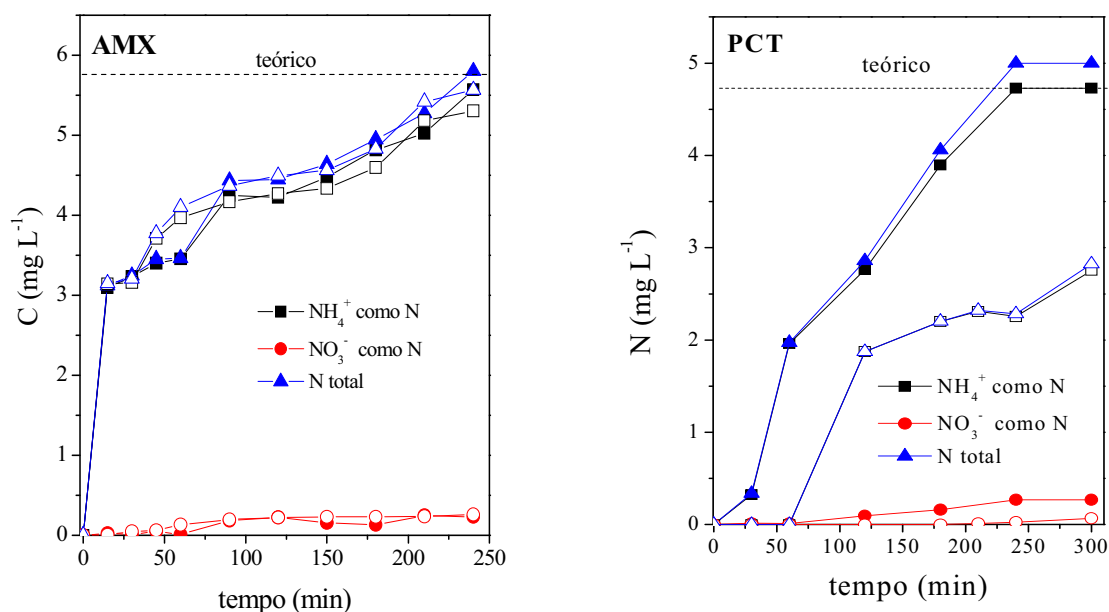


Figura 30. Influência das diferentes espécies de ferro na geração de nitrato e amônio durante a degradação de AMX e PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: $[\text{AMX e PCT}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 120 \text{ mg L}^{-1}$ (com posteriores adições); $\text{pH} = 2,5$; FeSO_4 (símbolos fechados) e FeOx (símbolos abertos).

Também foi feito o monitoramento dos ácidos carboxílicos formados durante a degradação destes fármacos na presença de diferentes espécies de ferro. Os ácidos carboxílicos formados durante a degradação de AMX e PCT foram: acético, fórmico, oxálico e

propiónico. Para ambos os compostos e as espécies de ferro pode ser observado um máximo com o decorrer da irradiação (Figura 31).

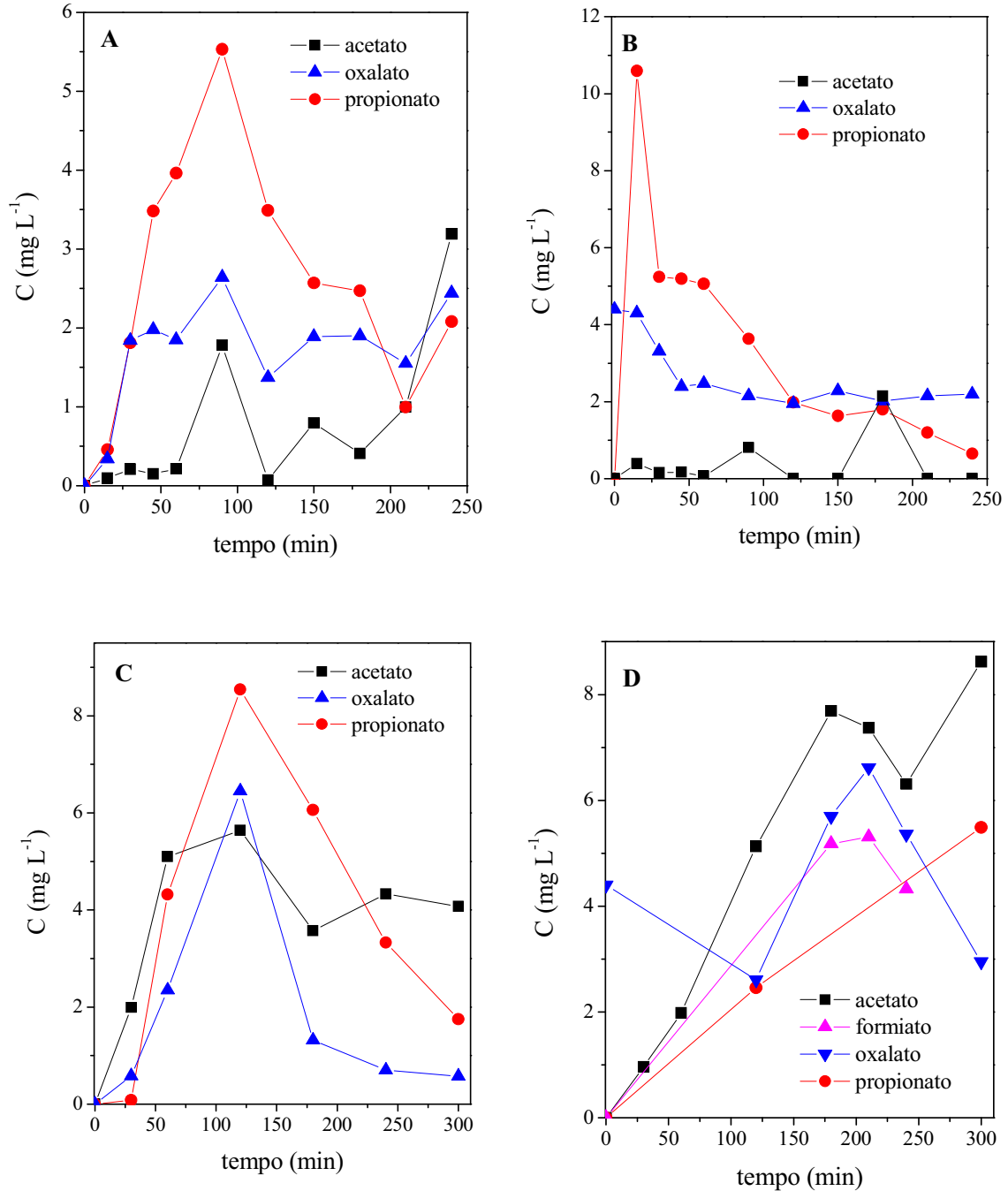


Figura 31. Influência de sulfato ferroso (A,C) e FeOx (B,D) na geração de ácidos carboxílicos durante a degradação de (A,B) AMX e (C,D) PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar. Concentrações iniciais: [AMX e PCT] = 50 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 0,05 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 120 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 2,5; FeSO₄ (símbolos fechados) e FeOx (símbolos abertos).

4.2.5.1. Identificação dos intermediários de AMX e PCT em água destilada e sua rota de degradação por processo foto-Fenton com simulador solar

Durante a degradação de AMX pelo processo foto-Fenton foi possível propor 19 intermediários dos 20 detectados. Na Tabela 10 estão apresentadas as massas medidas e teóricas dos íons protonados, o erro entre elas e a fórmula empírica proposta correspondente ao composto identificado. Para alguns compostos, também pode ser observada a presença de adutos com sódio e a massa exata dos fragmentos formados (o que reforça a identidade do íon molecular).

Avaliando os resultados obtidos, pode ser observada boa concordância entre as medidas da massa exata experimental e da fórmula proposta, onde um erro $< 3,9$ ppm para a molécula protonada foi obtido para todos os intermediários propostos.

Tabela 10. Massas exatas obtidas dos produtos protonados de AMX e seus fragmentos durante o processo foto-Fenton com simulador solar em água destilada usando FeSO₄ como espécie de ferro.

composto	tempo de retenção (min)	fórmula	massa calculada (m/z)	massa teórica (m/z)	erro (ppm)	*LDE
C5	3,952	C₁₆H₂₂N₃O₁₀S	448,1015	448,102	-1,2	7,5
		C ₁₆ H ₂₀ N ₃ O ₇ S	398,1009	398,1016	-1,9	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₇ S	381,0745	381,075	-1,6	9,5
		C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₅ S	356,1265	356,1274	-2,7	6,5
		C ₁₅ H ₂₀ N ₃ O ₄ S	338,1162	338,1169	-2,1	7,5
		C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₄ S	321,0919	321,0903	-4,8	8,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0683	189,0692	-4,9	2,5
C6	4,187	C₁₆H₂₀N₃O₆S	382,1069	382,1067	0,43	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₆ S	365,0808	365,0801	1,7	9,5
		C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₅ S	337,0857	337,0852	1,3	8,5
		C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₄	247,0715	247,0713	0,67	8,5
C7	4,513	C₁₆H₂₂N₃O₇S	400,1170	400,1172	-0,75	7,5
		C ₁₆ H ₁₉ N ₂ O ₇ S	383,0916	383,0907	2,2	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₆ S	365,0792	365,0801	-2,7	9,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₅ S	339,1013	339,1009	1,1	7,5
		C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₄ S	235,0754	235,0747	2,9	2,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0431	160,0426	2,6	2,5
		C ₇ H ₈ NO	122,0598	122,06	-2,0	4,5
C8	5,906	C₁₆H₂₀N₃O₆S	382,1066	382,1067	-0,35	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₆ S	365,0794	365,0801	-2,1	9,5
		C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₄ S	340,1302	340,1325	-6,9	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1056	323,106	-1,2	7,5
		C ₁₀ H ₁₀ NO ₃ S	224,0370	224,0375	-2,6	6,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0686	189,0692	-3,3	2,5
		C ₆ H ₁₀ N O ₂ S	160,0422	160,0426	-3,0	2,5
		C ₄ H ₄ NOS	114,0011	114,0008	2,5	3,5
C2	7,010	C₁₆H₂₂N₃O₆S	384,1223	384,1223	-0,22	7,5
		C ₁₆ H ₁₉ N ₂ O ₆ S	367,0958	367,0958	-0,095	8,5
		C ₁₅ H ₂₂ N ₃ O ₄ S	340,1317	340,1325	-2,5	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1063	323,106	0,91	7,5
		C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₃	217,0610	217,0607	1,1	8,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0682	189,0692	-5,4	2,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0425	160,0426	-1,1	2,5
		C ₅ H ₈ NS	114,0369	114,0371	-2,6	2,5
C ₄ H ₁₀ NO	88,0755	88,0756	-2,2	0,5		
C3	7,969	C₁₅H₂₂N₃O₄S	340,1321	340,1325	-1,3	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1049	323,106	-3,4	7,5
		C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	189,0693	189,0692	0,39	2,5
		C ₉ H ₁₁ N ₂ O	163,0866	163,0865	0,064	5,5
AMX	8,204	C₁₆H₂₀N₃O₅S	366,1119	366,1118	0,22	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₅ S	349,0856	349,0852	0,94	9,5
		C ₁₀ H ₁₀ NO ₂ S	208,0430	208,0426	1,6	6,5
		C ₄ H ₄ NOS	114,0008	114,0008	-0,10	3,5
C4	8,909	C₁₅H₂₂N₃O₄S	340,1324	340,1325	-0,45	6,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₄ S	323,1063	323,106	0,91	7,5
		C ₁₄ H ₁₉ N ₂ O ₃ S	295,1100	295,111	-3,7	6,5
		C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂ S	189,0667	189,0658	4,5	7,5
		C ₉ H ₁₁ N ₂ OS	163,0880	163,0865	8,6	5,5
C9	9,941	C₁₅H₂₀N₃O₅S	354,1132	354,1118	3,9	7,5

		C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₅ S	337,0855	337,0852	0,68	8,5
		C ₁₅ H ₁₅ N ₂ O ₄ S	319,0744	319,0747	-0,96	9,5
		C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₃ S	293,0957	293,0954	0,88	7,5
		C ₉ H ₉ N ₂ O ₃	193,0611	193,0607	1,7	6,5
		C ₆ H ₁₁ N ₂ OS	159,0586	159,0586	-0,38	2,5
		C ₅ H ₈ NOS	130,0322	130,0321	0,68	2,5
		C ₇ H ₇ O	107,0493	107,0491	1,5	4,5
C10	10,2-10,3	C₁₄H₂₀N₃O₃S	310,1225	310,1219	1,6	6,5
		C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₃ S	293,0953	293,0954	-0,48	7,5
		C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₅ S	263,0702	263,0696	2,2	3,5
		C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₄ S	245,0583	245,059	-3,1	4,5
		C ₁₀ H ₁₆ N ₃	178,1337	178,1338	-0,98	4,5
C11	10,701	C₈H₁₁N₂O₄S	231,0435	231,0434	0,41	4,5
		C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄ NaS	253,0262	253,0253	3,4	4,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0429	160,0426	1,4	2,5
		C ₅ H ₁₂ NO	102,0909	102,0913	-4,3	0,5
C12	11,135	C₁₀H₁₅N₂O₆S	291,0654	291,0645	3,0	4,5
		C ₁₀ H ₁₃ N ₂ O ₅ S	273,0538	273,0539	-0,62	5,5
		C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₂ S	201,0693	201,0692	0,37	3,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0433	160,0426	3,9	2,5
C13	11,515	C₁₅H₂₀N₃O₄S	338,1173	338,1169	1,2	7,5
		C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₄ S	321,0907	321,0903	1,1	8,5
		C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₂ S	294,1274	294,127	1,1	6,5
		C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₂ S	277,1011	277,1005	2,1	7,5
C14	11,89-11,93	C₁₆H₁₈N₃O₉S	428,0754	428,0758	-1,0	9,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₉ NaS	450,0581	450,0577	0,73	9,5
		C ₁₆ H ₁₆ N ₃ O ₈ S	410,0660	410,0652	1,8	10,5
		C ₁₅ H ₁₈ N ₃ O ₇ S	384,0852	384,0859	-2,1	8,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0429	160,0426	1,4	2,5
		C ₄ H ₄ N ₃	94,0401	94,0399	1,3	4,5
C15	12,238	C₁₄H₂₀N₃O₂S	294,1273	294,127	0,76	6,5
		C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₂ S	277,1008	277,1005	0,99	7,5
		C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂	189,0663	189,0658	2,4	7,5
		C ₁₀ H ₇ N ₂ O	171,0549	171,0552	-2,3	8,5
C16	12,71-12-80	C₆H₁₀NO₃S	176,0374	176,0375	-1,1	2,5
		C ₆ H ₈ NO ₂ S	158,0266	158,027	-2,7	3,5
		C ₅ H ₈ NOS	130,0320	130,0321	-0,86	2,5
		C ₄ H ₈ NS	102,0375	102,0371	3,0	1,5
C17	13,704	C₁₆H₂₀N₃O₅S	366,1116	366,1118	0,60	8,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₃	207,0760	207,0764	-2,0	6,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0426	160,0426	-0,48	2,5
		C ₅ H ₈ NS	114,0369	114,0371	-2,6	2,5
C18	15,86-15,97	C₁₆H₁₈N₃O₈S	412,0811	412,0809	0,45	9,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₈ NaS	434,0630	434,0628	3,3	9,5
		C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₆	348,1192	348,119	0,54	9,5
		C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₂	189,0670	189,0658	6,1	7,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0426	160,0426	-0,48	2,5
C19	16,382	C₁₆H₁₉N₂O₇S	383,0911	383,0907	0,91	8,5
		C ₁₆ H ₁₇ N ₂ O ₆ S	365,0795	365,0801	-1,9	9,5
		C ₁₅ H ₁₉ N ₂ O ₅ S	339,1011	339,1009	0,53	7,5
		C ₆ H ₁₀ NO ₂ S	160,0431	160,0426	2,6	2,5
C20	17,612	C₁₆H₁₇N₂O₇S	381,0755	381,075	1,0	9,5
		C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₇ NaS	403,0569	403,057	-0,36	9,5

*LDE = ligação dupla equivalente

A rota de degradação de AMX ocorre por 2 vias: a primeira via inicia-se com a adição de um átomo de oxigênio na metila da AMX formando os compostos C6 e C8, que são isômeros (Figura 32). Estes compostos geraram m/z 382,1069 e 382,1066, com erro de 0,43 e 0,35 ppm, respectivamente, cuja fórmula proposta é $C_{16}H_{20}N_3O_6S$ (molécula protonada). Em seguida ocorre a adição de mais um átomo de oxigênio a outra metila, seguida pela perda de um grupo amino, gerando o intermediário C19 de m/z 383,0911 com erro de 0,91 ppm, cuja fórmula proposta é $C_{16}H_{19}N_2O_7S$ (molécula protonada). Paralelamente, também ocorre a quebra da ligação entre o nitrogênio, que está ligado ao anel central e o carbono da carbonila, gerando o subproduto C11 de m/z 231,0435 e erro de 0,41 ppm cuja fórmula proposta é $C_8H_{11}N_2O_4S$ (molécula protonada). Com a quebra desta ligação, o valor da ligação dupla equivalente (LDE) (que é a contagem de ligações duplas presentes na estrutura de um determinado composto, com exceção das ligações duplas com enxofre e a cada anel contido na estrutura do composto é somado mais um ao valor de ligações duplas), foi reduzida de 8,5 para 4,5 que refere-se à perda do anel benzênico e à ligação dupla da carbonila. O próximo intermediário formado (C20) apresenta uma diferença de 2 unidades de massa com relação ao subproduto C19, que ocorreu devido à oxidação de um dos grupos alcoólicos a aldeído, apresentando uma relação m/z de 381,0755 e erro de 1,0 ppm, cuja fórmula proposta é $C_{16}H_{17}N_2O_7S$ (molécula protonada). A estrutura proposta para este composto é reforçada pelo aumento do valor da LDE de 8,5 para 9,5, devido à formação de um grupo aldeído.

A segunda via inicia-se com a abertura do anel central e adição de uma molécula de água, gerando os intermediários C1 e C2 que são estereoisômeros. Estes intermediários são produtos da hidrólise de AMX. A partir dos intermediários C1 e C2, a rota de degradação pode seguir-se em duas vias, com a geração dos intermediários C7, C3 e C4.

A formação do intermediário C7 cuja m/z 400,1170 se deve à diferença de 16 unidades de massa com relação ao intermediários C1 e C2, que é a hidroxilação que ocorre em uma das metilas. A partir do composto C7, a rota de degradação pode ocorrer de três maneiras: a primeira pela hidroxilação da outra metila seguida da oxidação de ambos grupos a aldeído, formando o intermediário C18 de m/z 412,0809, cuja fórmula proposta é $C_{16}H_{18}N_3O_8S$ (molécula protonada). Com a oxidação de ambos grupos alcoólicos a aldeído houve um aumento no valor de LDE de 7,5 para 9,5, o que reforça a estrutura proposta. A seguir ocorre a oxidação de um dos grupos aldeídos a ácido carboxílico, em que é adicionado um átomo de oxigênio e conseqüentemente são adicionadas 16 unidades de massa, gerando o intermediário C14 de m/z 428,0758 com erro de -1,0 ppm, cuja fórmula proposta é $C_{16}H_{18}N_3O_9S$ (molécula protonada). A segunda via a partir do composto C7 ocorre com a hidroxilação do anel benzênico e da outra metila, somando 48 unidades de massa e gerando o composto C5 de m/z 448,1020 e erro de 1,2 ppm. A terceira via ocorre com cisão das ligações entre o carbono do anel benzênico e o carbono que contém o grupo amino, gerando o intermediário C12. A partir de C12, é gerado o intermediário C16 de m/z 176,0374 e erro de -1,1 ppm, com a ruptura das ligações entre carbono-carbono do composto C12, cuja fórmula proposta é $C_6H_{10}NO_3S$ (molécula protonada). Com esta ruptura, o valor da LDE do novo intermediário foi reduzido de 4,5 para 2,5, devido à perda de dois grupos carbonila.

Com a perda do grupo COOH a partir dos intermediários C1 e C2, ocorre a formação dos intermediários C3 e C4 de m/z 340. A fórmula proposta para estes compostos é $C_{15}H_{22}N_3O_4S$ que é reforçada pela redução do valor da LDE de 7,5 para 6,5 devido à perda do grupo carbonila. Em seguida ocorre a oxidação de uma das metilas a aldeído formando o intermediário C9 de m/z 354,1118 e erro de 3,9 ppm. Com a oxidação a aldeído houve

um aumento do valor da LDE de 6,5 para 7,5. Em seguida, ocorre a perda de um grupo CO, gerando o intermediário C10. Também é formado o composto C13 de m/z 338,1173 e erro de 1,2 ppm, cuja fórmula proposta é $C_{15}H_{20}N_3O_4S$. Para este composto não foi possível propor uma estrutura. Comparando aos intermediários de m/z 340, este apresenta uma diferença de 2 átomos de hidrogênio. Também pode ser observada a formação de um isômero de AMX (C17). É importante ressaltar que na solução inicial de AMX não foi observada a presença deste composto, o que elimina a possibilidade de este estar presente como impureza.

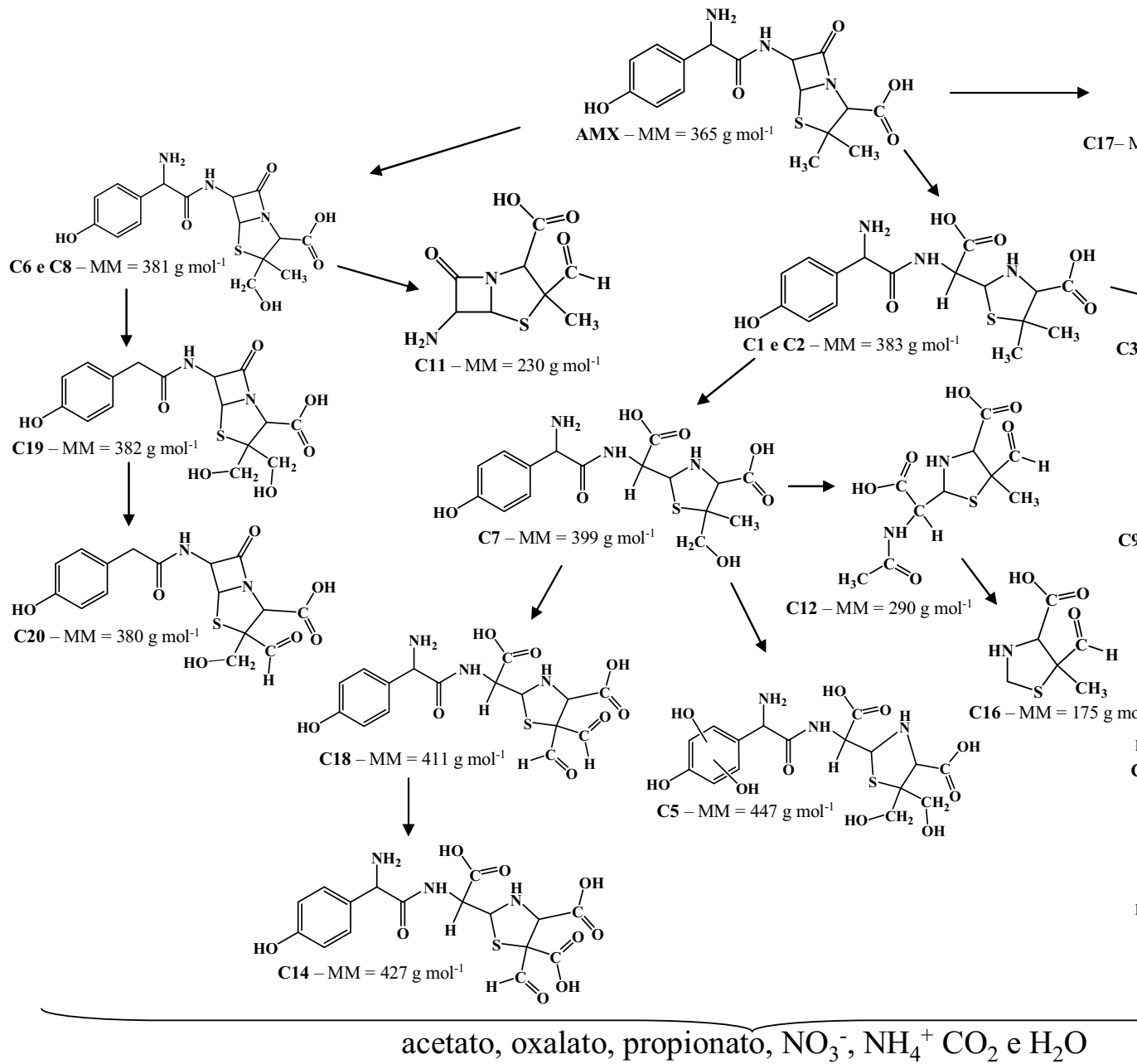


Figura 32. Proposta das rotas iniciais de degradação de AMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar.

A degradação de AMX na presença de FeSO_4 como espécie de ferro apresenta uma maior quantidade de intermediários, assim como maior concentração dos mesmos quando comparado ao FeOx . Também pode ser observado que na presença de FeOx a degradação dos intermediários ocorre mais rapidamente (10 min), com exceção do composto C16 em que 45 min foram necessários para sua degradação, enquanto que na presença de FeSO_4 o tempo variou entre 15 e 60 min. Além disso, todos os intermediários formados foram degradados (Figura 33).

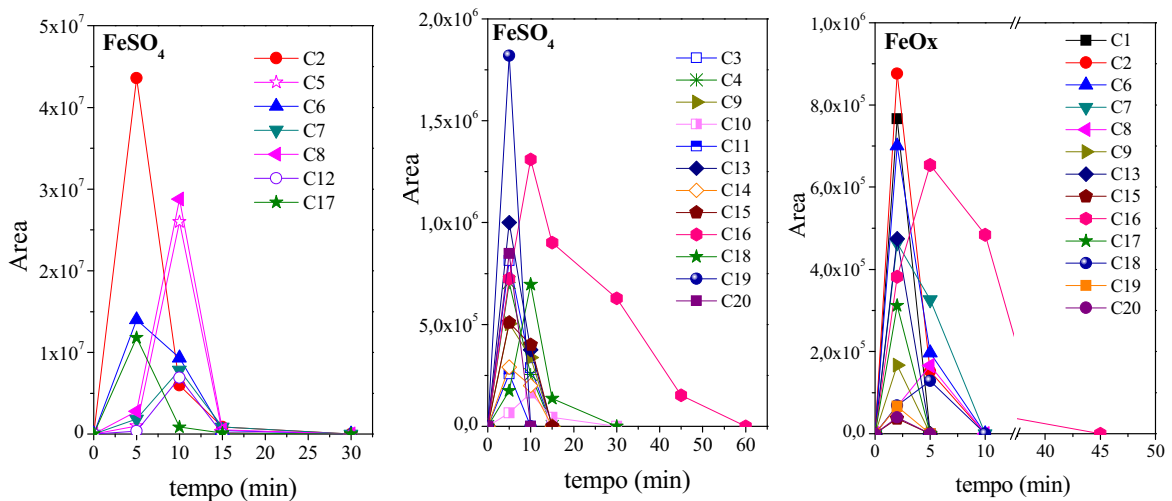


Figura 33. Evolução dos intermediários da degradação de AMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar usando diferentes espécies de ferro.

Também foram avaliados os intermediários formados durante a degradação de PCT. Primeiramente foi injetado o padrão de PCT para ver as possíveis fragmentações do mesmo. Espectro de massas do padrão de PCT (Figura 34) apresenta o íon protonado $[\text{M}+\text{H}]^+$ de m/z 152, o respectivo aduto com sódio $[\text{M}+\text{Na}]^+$ de m/z 174 e um pico de relação m/z 110. Este pico é obtido pela cisão das ligações entre o nitrogênio e o carbono da carbonila (Figura 34).

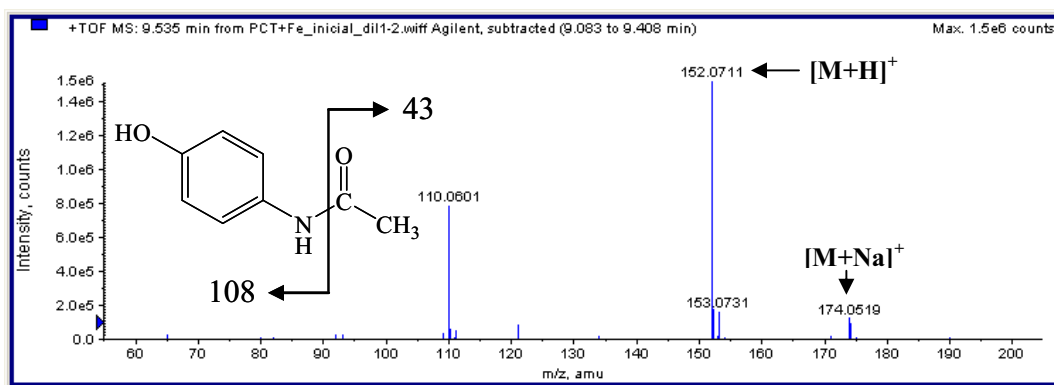


Figura 34. Espectro de massas do padrão de PCT ($MM = 151 \text{ g mol}^{-1}$) e sua respectiva estrutura molecular.

Durante a degradação de PCT usando ambas espécies de ferro foi possível identificar 5 intermediários (Tabela 11).

A rota de degradação de PCT inicia-se com o ataque do radical hidroxila ao anel benzênico formando os isômeros de posição *orto* e *para* C1 e C2 de m/z 168,0656 e 168,0658 e erro 0,48 e 1,7 ppm, respectivamente, cuja fórmula proposta é $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3$. Posteriormente ocorre a adição de mais um radical hidroxila ao anel benzênico, formando o intermediário C3 de m/z 184,0604 e erro de 0,19 ppm. Em seguida, ocorre a cisão entre as ligações do carbono do anel benzênico e o nitrogênio, e entre o nitrogênio e o carbono da carbonila, gerando os intermediários C4 e C5, de m/z 140,0341 e 60,0443 e erro de 0,85 e 1,5 ppm, respectivamente, cujas fórmulas propostas são $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_3$ e $\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}$ (Figura 35). Estes intermediários foram identificados em outros trabalhos usando diferentes POA (VOGNA et al., 2002; SKOUMAL et al., 2006; DALMÁZIO; ALVES; AUGUSTI, 2008; YANG; YU; RAY, 2008). Também pode ser observado que estes intermediários foram degradados (Figura 36) usando ambas espécies de ferro, com exceção do composto C5. A presença do intermediário C5 juntamente com os ácidos carboxílicos (Figura 31) monitorados durante a

degradação de PCT justificam os resultados de COT, uma vez que não foi obtida total mineralização após 300 min de irradiação usando ambas espécies de ferro (Figura 29).

Tabela 11. Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos de PCT durante o processo foto-Fenton com simulador solar em água destilada usando ambas as espécies de ferro.

composto	tempo de retenção (min)	fórmula	massa calculada (m/z)	massa teórica (m/z)	erro (ppm)	*LDE
C5	3,324	C ₂ H ₆ NO	60,0443	60,0443	-1,5	0,5
C4	5,135	C ₆ H ₆ NO ₃	140,0341	140,0342	-0,85	4,5
		C ₅ H ₆ NO ₂	112,0392	112,0393	0,94	3,5
C3	6,852-6,925	C ₈ H ₁₀ NO ₄	184,0604	184,0604	-0,19	4,5
		C ₈ H ₉ NO ₄ Na	206,0421	206,0423	-1,4	4,5
		C ₈ H ₈ NO ₃	166,0496	166,0498	-1,6	5,5
		C ₆ H ₈ NO ₃	142,0494	142,0498	-3,3	3,5
		C ₆ H ₆ NO ₂	124,0392	124,0393	-0,85	4,5
		C ₅ H ₆ NO	96,0446	96,0443	2,2	3,5
		C ₄ H ₆ N	68,0497	68,0494	3,3	2,5
C1	7,196	C ₈ H ₁₀ NO ₃	168,0656	168,0655	0,48	4,5
		C ₈ H ₉ NO ₃ Na	190,0473	190,0474	-0,86	4,5
		C ₆ H ₈ NO ₂	126,0547	126,0549	-2,0	3,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0444	108,0443	0,090	4,5
		C ₅ H ₆ NO	96,0450	96,0443	6,3	3,5
		C ₅ H ₆ N	80,0499	80,0494	5,3	3,5
C2	7,829	C ₈ H ₁₀ NO ₃	168,0658	168,0655	1,7	4,5
		C ₆ H ₈ NO ₂	126,0550	126,0549	0,36	3,5
		C ₅ H ₈ NO ₂	114,0549	114,0549	-0,48	2,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0441	108,0443	-2,7	4,5
PCT	9,499	C ₈ H ₁₀ NO ₂	152,0706	152,0706	-0,034	4,5
		C ₈ H ₉ NO ₂ Na	174,0525	174,0525	-0,28	4,5
		C ₆ H ₈ NO	110,0604	110,0600	3,3	3,5

*LDE = ligação dupla equivalente

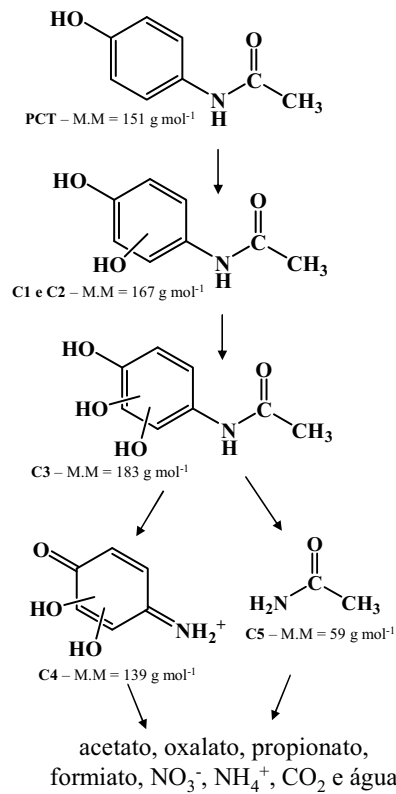


Figura 35. Proposta das rotas iniciais de degradação de PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar.

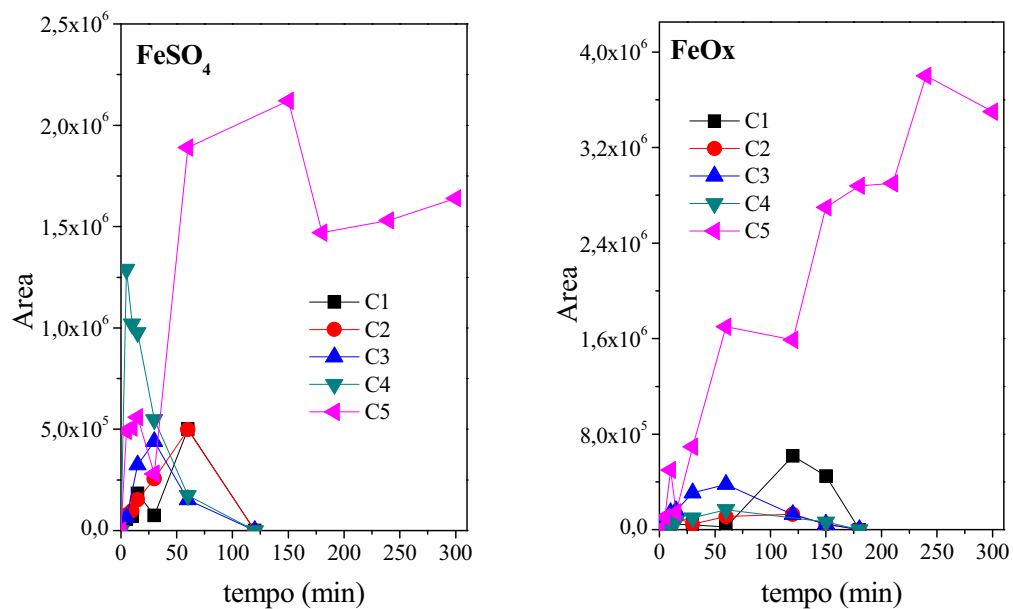


Figura 36. Evolução dos intermediários da degradação de PCT em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar usando diferentes espécies de ferro.

4.2.5.2. Avaliação da toxicidade

A avaliação da toxicidade da solução durante o tratamento é muito importante, uma vez que produtos mais tóxicos que o composto inicial podem ser formados. Um exemplo recente foi relatado na literatura, em que foi observado o aumento da toxicidade da solução de 4-metilaminoantipirina para o crustáceo *Daphnia magna* após aplicação do processo fotolítico, como conseqüência da formação de intermediários mais tóxicos que o composto original (GÓMEZ et al., 2008). O mesmo comportamento foi observado durante a degradação dos herbicidas ácido 2,4-diclorofenoxiacético e diuron e inseticida propoxur por fotocatalise heterogênea (LU; CHEN, 1997; MUNEER; THEURICH; BAHNEMANN, 1999).

Sendo assim, neste trabalho, a toxicidade das soluções de AMX e PCT (50 mg L^{-1}) foi avaliada antes e após a aplicação do processo foto-Fenton com os bioensaios de *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*.

A amostra inicial da solução de AMX na presença de FeSO_4 e FeOx não apresentou significativa toxicidade aguda para o bioensaio com a bactéria *Vibrio fischeri*, resultando numa inibição da luminescência da bactéria de 30% depois de 30 min de exposição da bactéria à solução e permanecendo praticamente constante com o decorrer da degradação de AMX para ambas espécies de ferro utilizadas (Figura 37). O mesmo resultado não foi observado quando foi empregado o bioensaio com os crustáceos de *Daphnia magna*. Nestas condições, a solução inicial de AMX na presença de FeSO_4 e FeOx apresentou inibição da mobilidade de 67 e 90% dos crustáceos após 48 h de exposição. Após aplicação do processo foto-Fenton (90 min), a toxicidade da solução na presença de FeSO_4 foi reduzida de 67 para 5% após 90 min. Contudo, irradiando a solução até 150 min a

toxicidade atingiu 100%, devido provavelmente à formação de intermediários mais tóxicos. Após 150 min de irradiação, a toxicidade voltou a diminuir, ficando abaixo de 50% após 240 min. Na presença de FeOx, comportamento diferente foi observado, havendo sempre uma oscilação entre 70 e 95%. Isso se deve à presença de oxalato proveniente do FeOx, o qual é tóxico para os neonatos, uma vez que controle somente na presença de uma solução de FeOx 0,05 mmol L⁻¹ apresentou uma inibição de 100% da mobilidade dos crustáceos de *Daphnia magna* após 48 h. Também pode ser observada a maior toxicidade da solução inicial de AMX na presença de FeOx quando comparada à solução na presença de FeSO₄.

Ao contrário da AMX, a solução de PCT tanto na presença de FeSO₄ e FeOx apresentou uma toxicidade inicial de 100% para ambos testes de toxicidade (Figura 37). Durante a aplicação do processo foto-Fenton a toxicidade da solução foi sendo reduzida com o decorrer do tempo de irradiação. No caso dos bioensaios com *Daphnia magna* a toxicidade da solução de PCT na presença de FeSO₄ como espécie de ferro diminuiu de 100 para 25% após 120 min de irradiação, permanecendo abaixo de 50% após 300 min de irradiação. Em contrapartida, usando FeOx como espécie de ferro, a toxicidade da solução de PCT foi reduzida somente após 150 min, ficando acima de 50% até 300 min de irradiação. Isso provavelmente se deve à menor degradação de PCT na presença FeOx em comparação ao FeSO₄ e à presença de oxalato proveniente do FeOx, que é tóxico ao neonatos. Os bioensaios com *Vibrio fischeri* reforçam os resultados obtidos com *Daphnia magna* em que FeSO₄ foi utilizado como espécie de ferro, em que após 120 min de irradiação a toxicidade da solução de PCT foi reduzida ficando abaixo de 50%. O mesmo comportamento foi observado quando FeOx foi utilizado como espécie de ferro (Figura 37).

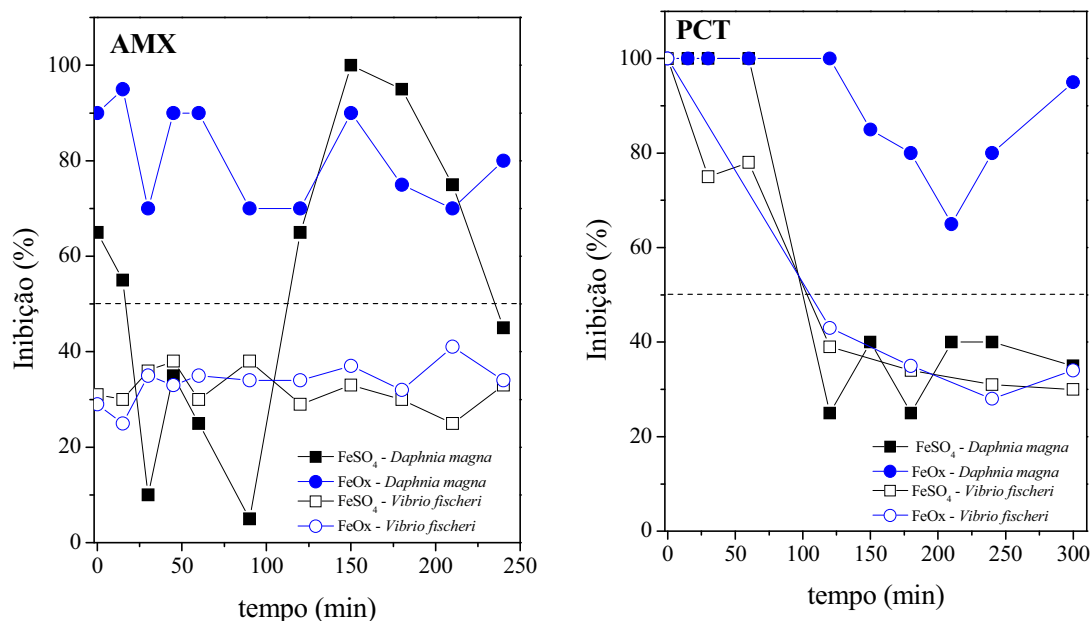


Figura 37. Evolução da toxicidade da solução de AMX e PCT em água destilada durante aplicação do processo foto-Fenton com simulador solar na presença de diferentes espécies de ferro usando os bioensaios *Daphnia magna* (48 h) e *Vibrio fischeri* (30 min).

4.3. FOTODEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO POR PROCESSO FOTO-FENTON/SOLAR USANDO FecitNH₄ COMO ESPÉCIE DE FERRO

4.3.1. Influência do pH

A degradação de DCF pelo processo foto-Fenton foi estudada previamente em meio neutro e em pH 2,8 por Pérez-Estrada et al. (2005). Em ambos os meios, ocorreu precipitação e uma elevada concentração de H₂O₂ (entre 1360 e 3740 mg L⁻¹) foi necessária para obter total degradação de DCF. Acima de pH 3,0, ocorreu a precipitação de ferro e para valor de pH 2,8, precipitou diclofenaco, visto que torna-se praticamente insolúvel abaixo de pH 4 (pK_a = 4,15). Considerando que a degradação do herbicida tebuthiuron em pH perto da neutralidade foi mais eficiente usando o processo foto-Fenton e o complexo Fe:citrato gerado *in situ*, em comparação com o experimento usando somente Fe(NO₃)₃ (SILVA;

TROVÓ; NOGUEIRA, 2007a), a degradação de DCF foi avaliada em valores mais altos de pH usando FecitNH₄, considerando sua insolubilidade em pH menor que 4.

Foram feitos experimentos entre pH 5 e 8 para avaliar a influência do pH durante a degradação de uma solução de DCF 33,4 mg L⁻¹ em água destilada na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de FecitNH₄ e 68 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Pode ser observado que o pH inicial afeta fortemente a degradação e mineralização da solução de DCF (Figura 38). Embora a eficiência de degradação diminua com o aumento do pH, a concentração de DCF ficou abaixo do limite de quantificação em pH 5 após 10 min de irradiação, enquanto aproximadamente 80 e 60% de oxidação foram obtidos para os valores de pH 6 e 7, respectivamente (Figura 38A). Por outro lado, apenas 10% foi observado para o experimento foto-Fenton em pH inicial 8. Quando o valor de pH aumenta, o Fe(OH)(Cit)⁻ é a espécie dominante presente na solução, a qual exibe baixa foto-atividade e menor rendimento quântico de geração de íons Fe(II). Assim, consome menos H₂O₂ (Figura 38B), gera menos radicais hidroxila e conseqüentemente resulta em menor eficiência de degradação de DCF (FAUST; ZEEP, 1993; ABRAHAMSON; REZZANI; BRUSHNILLER, 1994; HUG et al., 2001).

Em experimento-controle (fotólise direta de DCF na ausência de FecitNH₄ em pH natural da solução 4,2), aproximadamente 35% de degradação de DCF foi obtida após 15 min de irradiação solar, enquanto 17% foi observado para experimento na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de FecitNH₄ em pH 6, ausência de H₂O₂ e presença de irradiação solar.

Também foi observado comportamento semelhante na remoção de COT com relação ao pH inicial (Figura 38B). Uma maior mineralização foi obtida para o menor valor de pH avaliado alcançando aproximadamente 50% de remoção de COT após 30 min de

irradiação, enquanto 32, 28 e 10% foram obtidos para os valores de pH 6, 7 e 8, respectivamente. No caso do pH inicial 5, um patamar foi alcançado após 20 min de irradiação devido ao total consumo de H_2O_2 (Figura 38B).

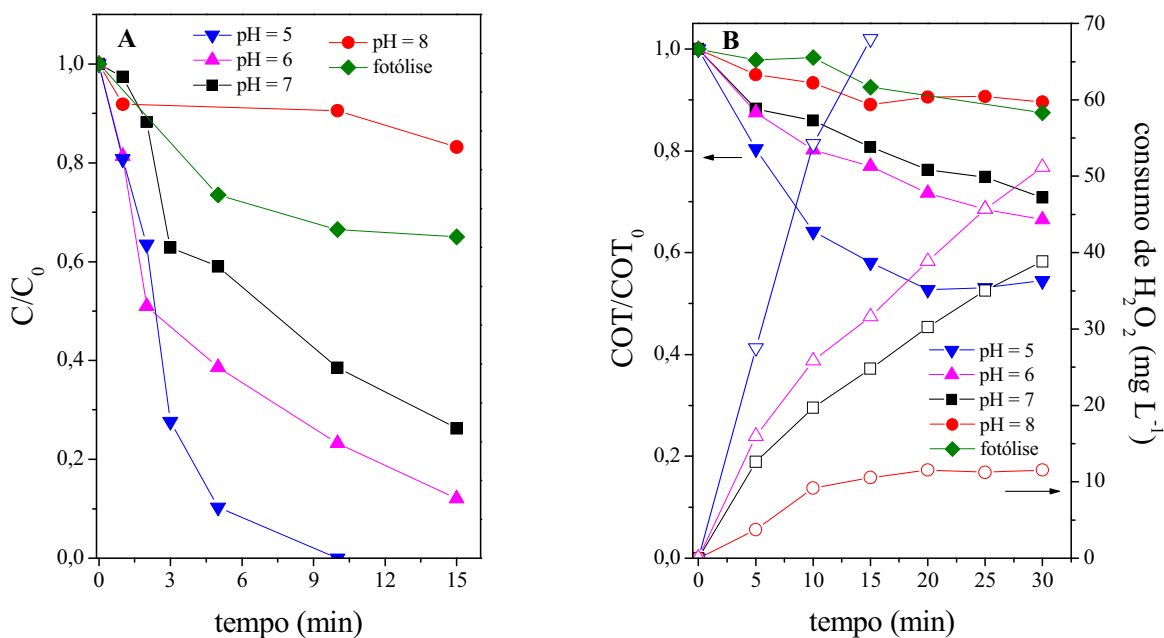


Figura 38. Influência do pH na (A) oxidação de DCF (B) remoção de COT (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: $[\text{DCF}] = 33,4 \text{ mg L}^{-1}$ – $\text{COT} = 16,8 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FecitNH}_4] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 68 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.2. Influência da concentração de FecitNH_4

Embora o valor de pH 5 tenha resultado numa maior eficiência de oxidação e mineralização de DCF, os experimentos para avaliar o efeito da concentração de ferro e peróxido foram feitos em valor de pH 7, visto que o efluente de ETE coletado para aplicação deste processo possui este valor de pH e para uma real aplicação, o ajuste do pH seria desnecessário. Isso seria uma vantagem, já que reduziria os custos com reagentes.

Foram feitos experimentos de degradação de DCF em três diferentes concentrações de FecitNH₄ (0,05; 0,1 e 0,2 mmol L⁻¹) na presença de 68 mg L⁻¹ de H₂O₂ e pH 7. Construindo-se um gráfico de *ln* da concentração de DCF pelo tempo de irradiação, foi observada uma elevada linearidade ($R \geq 0,994$), como pode ser visto pelas retas obtidas, indicando uma reação de primeira ordem com relação à oxidação de DCF para as diferentes concentrações de FecitNH₄ (Figura 39A). Também pode ser observado que a velocidade de oxidação de DCF aumentou 2,2 e 4,7 vezes quando a concentração de FecitNH₄ aumentou de 0,05 para 0,1 e 0,2 mmol L⁻¹, respectivamente. Conseqüentemente, o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) (calculado usando a equação $t_{1/2} = \ln 2/k$) diminuiu de 37 para 17 e 8 min, respectivamente para as diferentes concentrações de FecitNH₄ 0,05; 0,1 e 0,2 mmol L⁻¹. Comparando estes resultados, pode ser observado que dobrando a concentração de FecitNH₄, o tempo de meia-vida é reduzido pela metade.

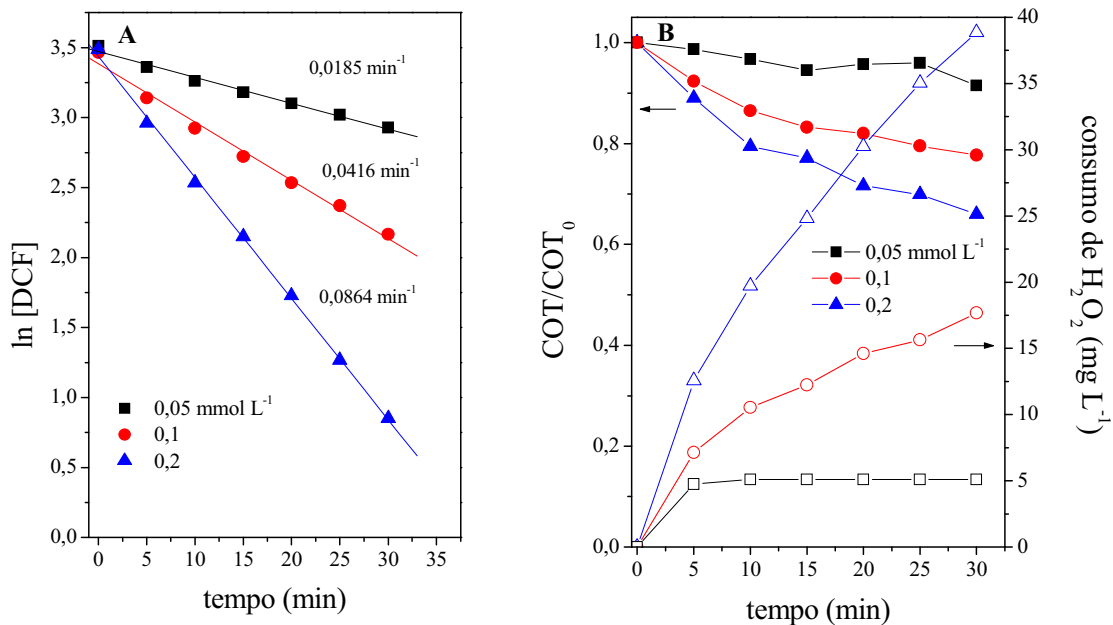


Figura 39. Influência da concentração de FecitNH₄ na (A) velocidade de degradação de DCF (B) remoção de COT (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹; pH = 7.

O mesmo comportamento foi observado na remoção de COT com relação à concentração de FecitNH₄ usada, sendo obtida maior remoção de COT para a maior concentração de FecitNH₄. Quando 0,2 mmol L⁻¹ de FecitNH₄ foi empregado, aproximadamente 35% de mineralização e um consumo de 39 mg L⁻¹ de H₂O₂ foram obtidos. Em contrapartida, 22% de mineralização e consumo de 18 mg L⁻¹ de H₂O₂ foram observados quando 0,1 mmol L⁻¹ de FecitNH₄ foi usado. Diminuindo a concentração de FecitNH₄ para 0,05 mmol L⁻¹ somente 10% de mineralização e consumo de 5 mg L⁻¹ de H₂O₂ foram observados (Figura 39B).

4.3.3. Influência da concentração de H₂O₂

A influência da concentração inicial de H₂O₂ (34 a 170 mg L⁻¹) na degradação de DCF foi estudada na presença de 0,2 mmol L⁻¹ de FecitNH₄ e pH 7 sob irradiação solar. Reação de primeira ordem com relação à oxidação de DCF foi observada para todas as concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas (Figura 40A). O aumento da concentração de H₂O₂ de 34 para 68 mg L⁻¹ aumentou a velocidade de degradação de DCF 2,6 vezes e reduziu o tempo de meia-vida de 21 para 8 min. Por outro lado, um pequeno aumento na degradação de DCF foi observado quando a concentração passou de 68 para 170 mg L⁻¹, aumentando a velocidade de degradação somente 1,1 vez e reduzindo o tempo de meia-vida de 8 para 7,5 min. Com relação à remoção de COT, o aumento da concentração inicial de H₂O₂ de 34 para 68 mg L⁻¹ proporcionou um aumento na remoção de COT de 14 para 30% após 30 min de irradiação. Entretanto, o aumento da concentração de H₂O₂ para 170 mg L⁻¹, não resultou em nenhuma melhora na mineralização da solução de DCF.

Comparando os resultados da influência das concentrações de FecitNH₄ e H₂O₂, pode ser observado que a concentração de FecitNH₄ apresentou uma maior influência na

degradação de DCF quando comparado com a concentração de H_2O_2 . O aumento da concentração de Fecit NH_4 proporcionou maior eficiência de degradação de DCF enquanto o mesmo não foi observado com relação a concentração de H_2O_2 .

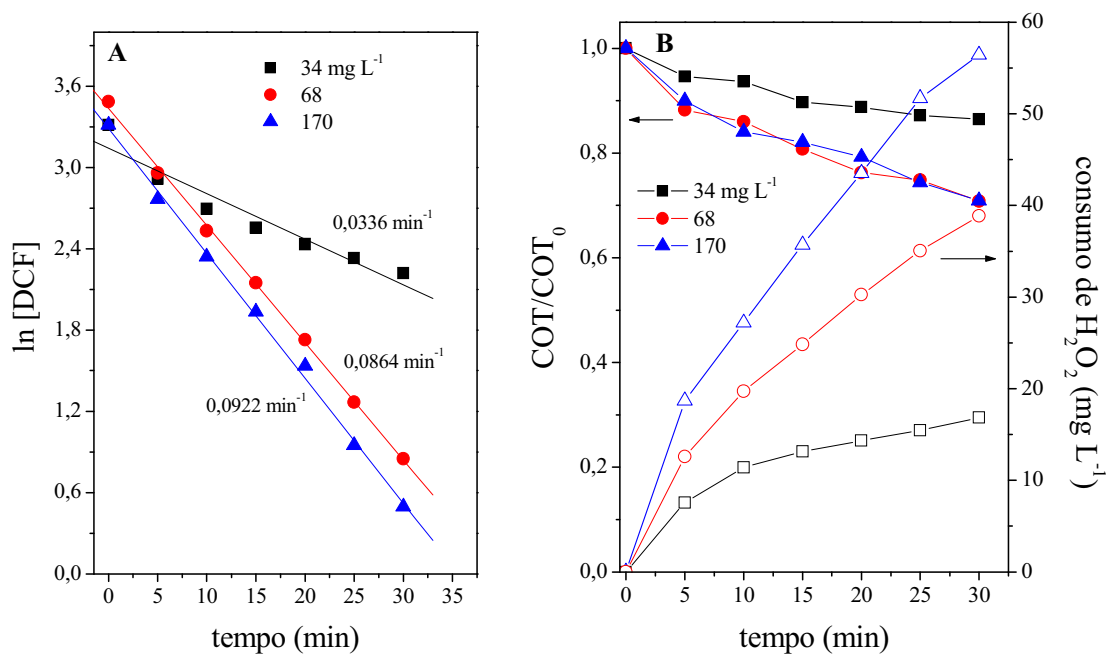


Figura 40. Influência da concentração de H_2O_2 na (A) velocidade de degradação de DCF (B) remoção de COT (símbolos fechados) e consumo de H_2O_2 (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: $[\text{DCF}] = 33,4 \text{ mg L}^{-1}$ – $\text{COT} = 16,8 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FecitNH}_4] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 7$.

4.3.4. Comparação do processo foto-Fenton/solar na degradação de DCF em água destilada e em efluente de ETE

Os efluentes de ETE têm sido apontados como a principal fonte de fármacos no ambiente, uma vez que os processos convencionais não conseguem eliminar eficientemente os mesmos (HERNANDO et al., 2006; QUINN et al., 2008; CONKLE; WHITE; METCALFE, 2008). Dentre os fármacos, o DCF é freqüentemente detectado em efluentes e águas superficiais em níveis de concentração de $\text{ng a } \mu\text{g L}^{-1}$ (KIM, S. et al., 2007;

STÜLTEN et al., 2008). Portanto, o processo foto-Fenton foi empregado na degradação de DCF em água destilada e em efluente de ETE para avaliar os efeitos desta matriz em um possível tratamento de águas residuárias contendo este composto.

Primeiramente, foi feito um experimento em água destilada usando $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de FecitNH_4 , 68 mg L^{-1} de H_2O_2 (com posteriores adições após verificar total consumo) em pH inicial 7 (sem ajuste de pH). Sob estas condições, a concentração de DCF ficou abaixo do limite de quantificação após 45 min (Figura 41A) enquanto um patamar de aproximadamente 75% de mineralização foi alcançado após 90 min de irradiação, devido à precipitação de ferro (Figura 41B). Mesmo com a precipitação de ferro, houve a mineralização e consumo de peróxido de hidrogênio após 90 min de irradiação, contudo a mineralização e o consumo de peróxido são bem menores quando comparados aos resultados antes de 90 min. Sendo assim, um novo experimento foi feito (com ajuste de pH) sob as mesmas condições; contudo, após 90 min de irradiação o pH foi ajustado para 2,5. Foi observado um aumento na remoção de COT e no consumo de H_2O_2 , alcançando quase total remoção de COT após 150 min de irradiação (Figura 41B).

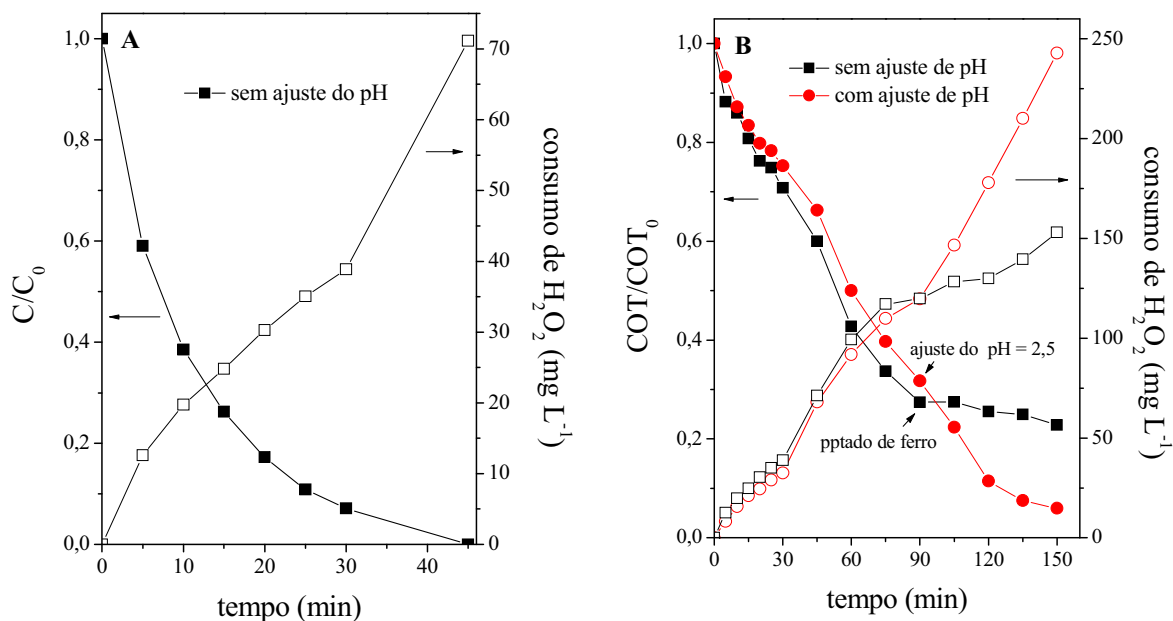


Figura 41. Decaimento da (A) concentração de DCF (símbolos fechados) e (B) remoção de COT (símbolos fechados) e consumo de H₂O₂ (símbolos abertos) durante o processo foto-Fenton/solar em água destilada. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [FecitNH₄] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 7.

Posteriormente, foram feitos experimentos em efluente de ETE usando as mesmas condições que em água destilada, obtendo-se somente 35% de degradação após o mesmo tempo, devido os efeitos da matriz (Figura 42).

Sendo assim, um novo experimento com efluente de ETE foi feito diluindo o mesmo com água destilada na proporção de 1:1 com o objetivo de avaliar os efeitos da matriz. A diluição favoreceu a degradação de DCF com relação ao experimento na presença de 100% de efluente ETE. É importante ressaltar que o efluente de ETE continha inicialmente 58 mg C L⁻¹ de carbono inorgânico. Com a diluição, este valor foi reduzido pela metade. Este resultado sugere a influência de carbonatos e bicarbonatos.

Deste modo, para avaliar a matriz de ETE e os efeitos da presença de carbonatos e bicarbonatos, foi feito um outro experimento usando efluente de ETE em pH 5. Com o

ajuste do pH para 5, houve redução da concentração de carbonatos e bicarbonatos de 60 para 3 mg C L⁻¹. Nestas condições, a concentração de DCF ficou abaixo do limite de quantificação após 75 min de irradiação (Figura 42), o que demonstra a forte influência de carbonatos e bicarbonatos. Provavelmente para o experimento em pH 7 ocorreu o seqüestro dos radicais hidroxila pelos íons carbonatos e bicarbonatos (Eq. 36 e 37) durante o processo foto-Fenton, reduzindo a eficiência do processo.

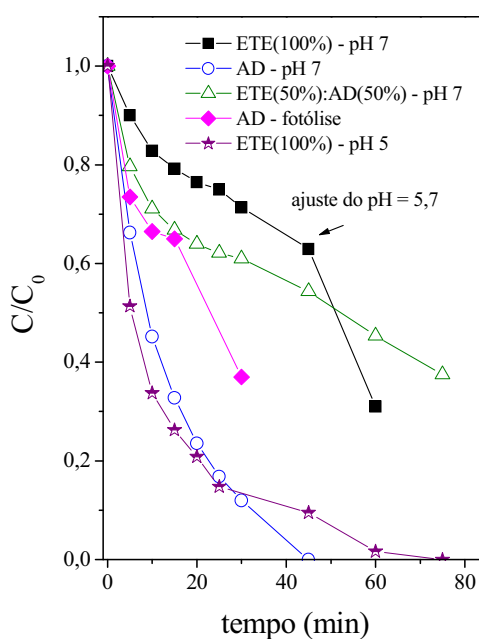
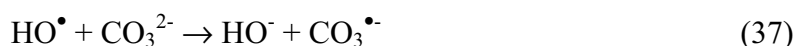
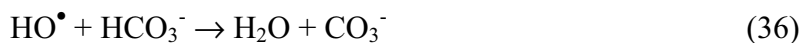


Figura 42. Decaimento da concentração de DCF em água destilada e em efluente de ETE durante o processo foto-Fenton/solar. Condições iniciais: [DCF] = 33,4 mg L⁻¹ – COT = 16,8 mg L⁻¹; [FecitNH₄] = 0,2 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 68 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 5 e 7; AD = água destilada e ETE = efluente de estação de tratamento de esgoto.



Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os resultados de Pérez-Estrada et al. (2005), em que o processo foto-Fenton foi empregado usando sulfato férrico como espécie de ferro (pH 2,8, 4 e 7), pode ser observado que na presença de FecitNH₄, um menor

tempo de irradiação e menores concentrações de H_2O_2 são necessárias para obter total degradação de DCF. Isso é vantajoso, uma vez que reduz os custos e aumenta o volume de efluente que pode ser tratado para um mesmo tempo quando comparado com o processo foto-Fenton usando sulfato férrico como espécie de ferro.

4.4. FOTODEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR FOTÓLISE DIRETA UTILIZANDO SIMULADOR SOLAR E PELO PROCESSO FOTO-FENTON/SOLAR EM PLANTA-PILOTO

4.4.1. Hidrólise em água destilada

Primeiramente foram feitos controles experimentais de SMX na concentração inicial de 10 mg L^{-1} em diferentes valores de pH (2,5; 4,8 e 9,0) a fim de avaliar se a degradação se dá via fotólise direta ou pelo emprego do processo foto-Fenton e não por hidrólise. Foi observado que após 48 h, não ocorre nenhuma degradação de SMX.

4.4.2. Fotólise em água destilada e em água do mar com simulador solar

Inicialmente foi obtido um espectro de uma solução de SMX e comparou-se com o espectro UV solar na região de Almería (latitude 37° N , longitude $2,4^\circ \text{ W}$) a fim de se avaliar se ocorre alguma absorção de luz UV pela solução de SMX. Como pode ser observado na Figura 43A, a máxima absorção de SMX ocorre em 266 nm se estendendo até 320 nm e sobrepondo com o espectro solar na região entre 305 e 320 nm, o que demonstra que SMX pode ser degradado pela absorção de fótons, como já foi demonstrado anteriormente em alguns trabalhos da literatura (ZHOU; MOORE, 1994; BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2004; LAM; MABURY, 2005).

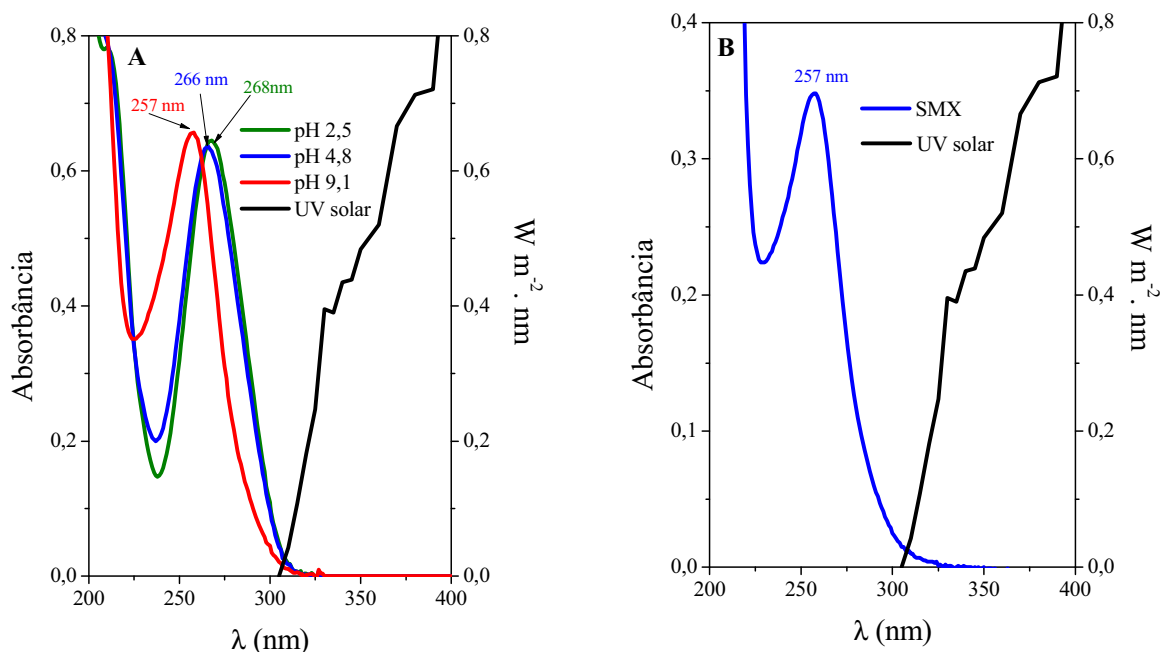


Figura 43. Espectro de absorção da solução de SMX em (A) água destilada (pH = 4,8) e (B) água do mar (pH = 8,1) e de emissão da radiação solar de Almería-Espanha.

Os experimentos de fotólise foram feitos em pH natural da solução de SMX ($pK_{a1} = 1,6 \pm 0,2$ e $pK_{a2} = 5,7 \pm 0,2$), sendo os valores de pH da solução de SMX em água destilada 4,8 e em água do mar 8,1. Como pode ser observado na Figura 44, um rápido decaimento de 40% da concentração inicial de SMX (10 mg L^{-1}) foi alcançado após 45 min de irradiação em água destilada (AD). Posteriormente a degradação ocorre com menor velocidade, entretanto após 7 e 30 h de irradiação 76 e 98% de degradação de SMX foram atingidos em AD. Por outro lado, nenhuma mineralização foi observada para o mesmo tempo. Isto demonstra a formação de intermediários, os quais são mais resistentes à degradação que o SMX. Para o experimento em água do mar (AM), uma redução de somente 14% foi alcançada depois de 7 h quando comparada com o experimento em água destilada (Figura 44). Isso está relacionado com o pH da solução, visto que na literatura está relatado que o SMX degrada mais rapidamente na forma neutra (pH 5,3) quando comparado com sua forma aniônica (pH entre 6,9 e 10,8) ou catiônica (pH entre 2,6 e 4,1) (BOREEN;

ARNOLD; MCNEILL, 2004). Estes autores obtiveram uma constante de $6 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ para uma solução de SMX na forma neutra (pH 5,3) enquanto para suas formas aniônica e catiônica estes valores foram bem inferiores, $0,8 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$ e $\leq 0,3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. É importante ressaltar que nenhuma mudança no espectro de SMX foi observado em água do mar quando comparado com o espectro em água destilada antes da irradiação (Figura 43).

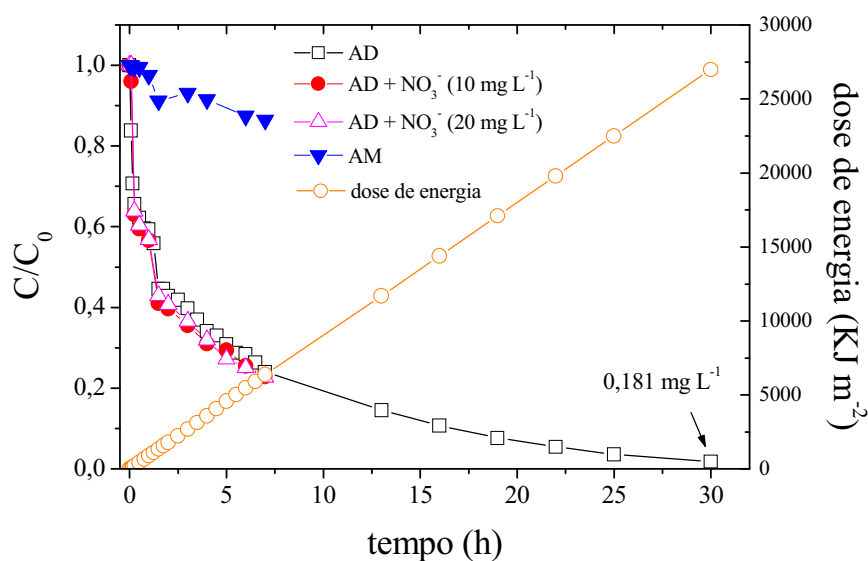
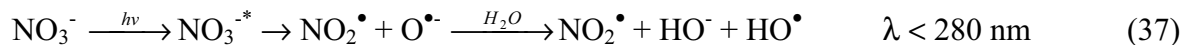


Figura 44. Degradação de SMX por fotólise em água destilada e em água do mar durante irradiação com simulador solar. $[\text{SMX}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^-] = 10$ e 20 mg L^{-1} . AD = água destilada e AM = água do mar.

Também foram feitos experimentos de degradação de SMX em água destilada na presença de nitrato, visto que este pode aumentar a eficiência da degradação do composto alvo, uma vez que este constituinte sob irradiação solar pode gerar espécies oxidantes fortes tais como radicais hidroxila e oxigênio singlete (Eq. 37), como já relatado em trabalho da literatura (ZEPP; BAUGHMAN; SCHLOTZHAUER, 1981). Um exemplo deste efeito foi observado durante a fotólise do anticonvulsivante carbamazepina na presença de nitrato quando comparado à ausência de nitrato (VOGNA et al., 2004a). A fim de avaliar o

comportamento de nitrato durante a fotólise do SMX, foram feitos dois experimentos em concentrações de nitrato de 10 e 20 mg L⁻¹. Foi observado que a degradação de SMX não foi influenciada pela presença de nitrato durante irradiação. Resultado semelhante foi obtido em trabalho de Lam e Mabury (2005). A explicação para isso, se deve ao fato de que a fotólise de NO₃⁻ pode ser significativamente reduzida quando o substrato ou intermediários absorvem fortemente no mesmo intervalo de comprimento de onda ou região do espectro que os íons nitrato. Portanto, o efeito exercido pela adição de nitrato na razão da foto-transformação é estritamente dependente de cada substância, além do simulador solar utilizado nestes experimentos restringir radiação com comprimento de onda inferior a 290 nm, a qual é necessária para a geração dos radicais hidroxila e oxigênio singlete por via da fotólise do nitrato (Eq. 37).



4.4.2.1. Identificação dos intermediários de fotólise de SMX em água destilada e sua rota de degradação

Apesar de 98% de degradação de SMX serem atingidos somente com irradiação, o carbono orgânico dissolvido permaneceu constante mesmo após 30 h de irradiação. Este fato demonstra a formação de produtos de fotólise de SMX. Na Figura 45 está apresentado o cromatograma dos produtos obtidos depois de 7 h de irradiação da solução de SMX.

Durante a degradação de SMX por fotólise foi possível identificar 9 intermediários (Figura 45), seis dos quais não foram relatados na literatura (C1, C4, C5, C6, C7 e C9). Na Tabela 12 estão apresentadas as massas medidas e teóricas dos íons protonados, o erro entre elas e a fórmula empírica proposta correspondente ao composto identificado. Para alguns

compostos, também pode ser observada a presença de adutos com sódio e a massa exata dos fragmentos formados (o que reforça a identidade do íon molecular).

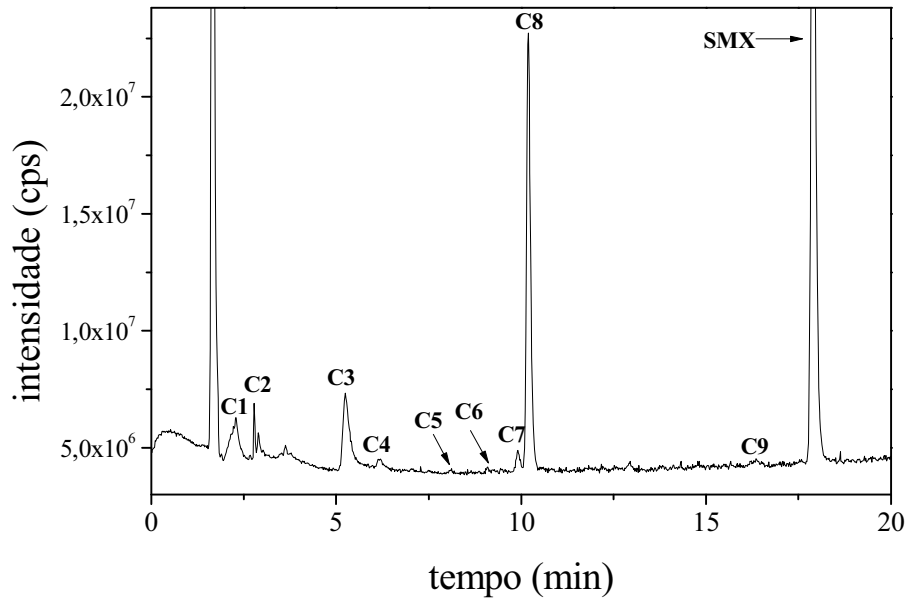


Figura 45. Cromatograma CLAE-EM-TOF obtido depois de 7 h de irradiação (com simulador solar) da solução de SMX em água destilada.

Espectro de massas do padrão de SMX apresenta os picos do íon protonado $[M+H]^+$ de m/z 254, o respectivo aduto com sódio $[M+Na]^+$ de m/z 276 e um pico de relação m/z 156. Este pico é obtido pela cisão das ligações entre nitrogênio e o enxofre (Figura 46). O outro pico de m/z 108 se refere à quebra da ligação entre o carbono do anel benzênico e o enxofre, além da adição de um átomo de oxigênio.

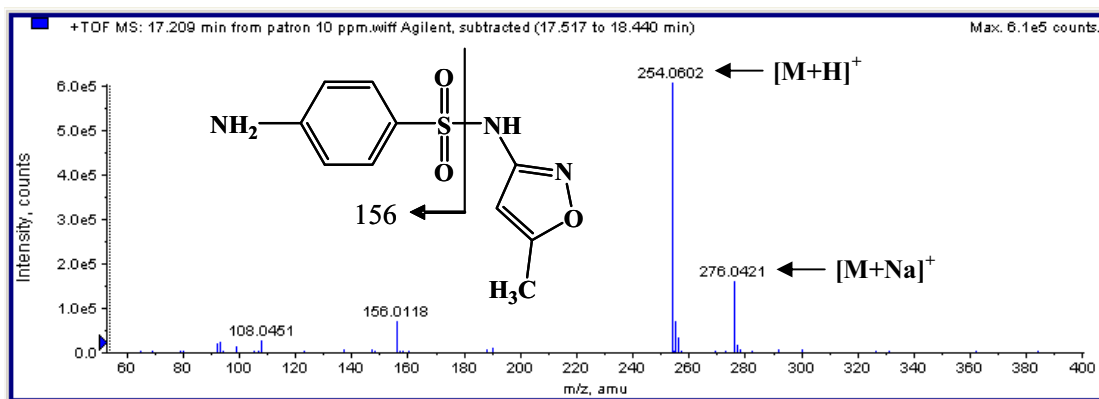


Figura 46. Espectro de massas do padrão de SMX ($MM = 253 \text{ g mol}^{-1}$) e sua respectiva estrutura molecular.

Boa concordância entre as medidas da massa exata experimental e da fórmula proposta com erro $< 2,4 \text{ ppm}$ para a molécula protonada foi obtida para todos os intermediários propostos. Os compostos C6 e C9, geraram m/z 270,0543 e 270,0544, com erro de 0,016 e 0,35, respectivamente, cuja fórmula proposta é $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (molécula protonada). Estes compostos foram obtidos pela adição de um grupo hidroxila ao anel benzênico da molécula de SMX, que consiste na formação de derivados monohidratados. Os mesmos fragmentos foram obtidos para ambos produtos propostos, o que sugere que são isômeros de posição, *orto* e *para* (Tabela 12 e Figura 47).

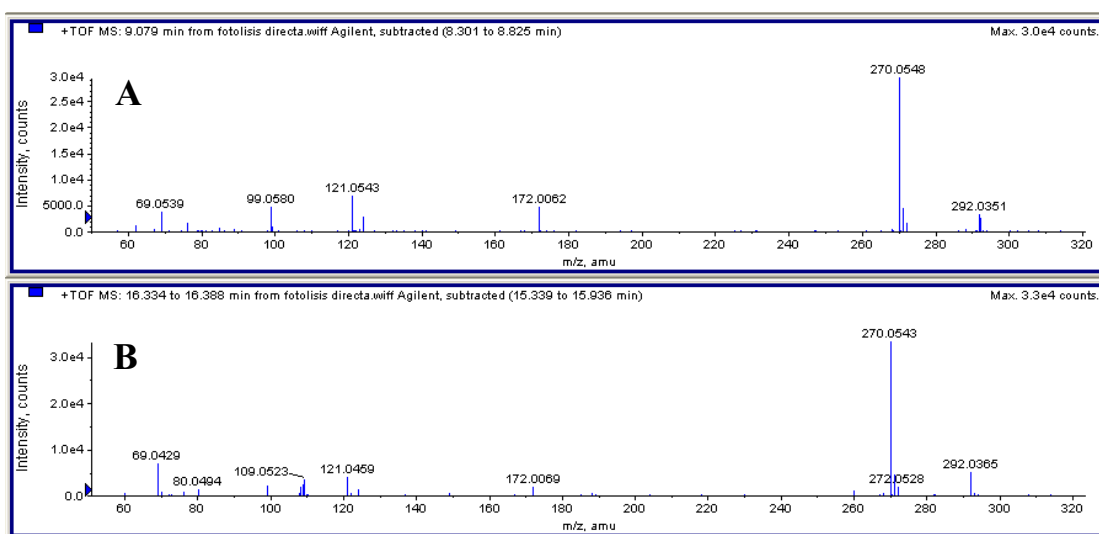


Figure 47. Espectros das massas exatas dos compostos C6 (A) e C9 (B) obtidos durante fotólise de SMX.

Tabela 12. Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos da fotólise de SMX em água destilada.

composto	tempo de retenção (min)	fórmula	massa calculada (m/z)	massa teórica (m/z)	erro ppm	*LDE
C1	2,004	C₆H₈NO₄S	190,0169	190,0168	0,23	3,5
		C ₆ H ₈ NO ₃ S	174,0217	174,0219	-1,4	3,5
C2	2,203	C₆H₈NO₃S	174,0220	174,0219	0,34	3,5
		C ₆ H ₇ N	93,0578	93,0578	-0,53	4
C3	5,749	C₄H₇N₂O	99,0554	99,0552	1,1	2,5
		C ₃ H ₆ NO	72,0450	72,0443	8,5	1,5
C4	6,202	C₇H₁₀N₃O₃S	216,0442	216,0437	2,1	4,5
		C ₇ H ₉ N ₃ O ₃ NaS	238,0263	238,0256	2,6	4,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0116	156,0113	1,4	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0452	108,0443	7,5	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0505	92,0494	11,1	4,5
C5	8,101	C₆H₆NO₂S	156,0112	156,0113	-1,1	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0441	108,0443	-2,7	4,5
C6	9,097	C₁₀H₁₂N₃O₄S	270,0543	270,0543	-0,016	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	292,0358	292,0362	-1,5	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₃ S	172,0060	172,0062	-1,7	4,5
		C ₄ H ₇ N ₂ O	99,0560	99,0552	7,2	2,5
C7	9,857	C₁₀H₁₄N₃O₄S	272,0700	272,0699	0,17	5,5
		C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₄ NaS	294,0518	294,0518	-0,34	5,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0117	156,0113	2,1	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0447	108,0443	2,9	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0501	92,0494	6,8	4,5
C8	10,309	C₁₀H₁₂N₃O₃S	254,0588	254,0593	-2,3	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	276,0408	276,0413	-1,9	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0107	156,0113	-4,3	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0438	108,0443	-5,5	4,5
C9	16,334	C₁₀H₁₂N₃O₄S	270,0544	270,0543	0,35	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	292,0365	292,0362	0,86	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₃ S	172,0071	172,0062	4,7	4,5
SMX	17,782	C₁₀H₁₂N₃O₃S	254,0598	254,0593	1,6	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	276,0408	276,0413	-1,9	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0114	156,0113	0,15	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0449	108,0443	4,7	4,5

*LDE = ligação dupla equivalente

Caso os fragmentos obtidos fossem diferentes, isso indicaria a substituição ou adição de um átomo de oxigênio em posições diferentes (no anel benzênico ou isoxazólico). Neste caso, por exemplo, analisando a estrutura da molécula de SMX, o fragmento de m/z 172,0060 e 172,0071 para os produtos C6 e C9, respectivamente, indica que a adição ocorreu no anel benzênico. Por outro lado, um fragmento com m/z de 156, sugere que a reação ocorreria no anel isoxazólico. Neste contexto, no software do programa, foi feita

uma busca fixando a relação m/z entre 156,0 e 156,5, buscando todos os compostos que têm este fragmento, porém para seus respectivos tempos de retenção (9,1 e 16,3 min) nenhum pico foi obtido. Por outro lado, ao fazer o mesmo procedimento, no entanto, fixando a relação m/z entre 172,0 e 172,5, dois picos referentes a estas moléculas foram observados para os respectivos tempos de retenção como apresentado na Tabela 12 e Figura 47, o que confirma que a reação ocorreu no anel benzênico. A obtenção do mesmo LDE confirma a substituição e não a adição de um átomo de oxigênio. Um outro intermediário (C1) foi proposto, quando a relação m/z foi fixada entre 172,0 e 172,5. Neste caso, a molécula protonada obtida apresentou uma massa exata de m/z 190,0169 com um erro de 0,76, sugerindo a fórmula $C_6H_8NO_4S$ (molécula protonada), obtida pela quebra da ligação entre o enxofre e o nitrogênio (C6 e C9) e posterior adição de um átomo de oxigênio.

Fixando a relação m/z entre 156,0 e 156,5, foi possível identificar os compostos C2, C4, C5, C7, C8 e SMX. Dentre estes, os compostos C2 e C8 já foram identificados anteriormente durante fotólise (ZHOU; MOORE, 1994). O composto C3 apresentou um m/z de 99,0554, 1,1 ppm de erro e uma LDE de 2,5. O composto C4 demonstrou uma massa exata de m/z 216,0442, 2,1 ppm de erro e uma LDE de 4,5. A formação deste intermediário indicou a abertura do anel isoxazólico.

Com base nos resultados obtidos, foi proposta uma rota de degradação de SMX em água destilada por fotólise (Figura 48). Como pode ser observado, a degradação pode ocorrer por diferentes caminhos, que envolvem a quebra da ligação entre o nitrogênio e o enxofre da molécula de SMX, gerando os intermediários C3 e C5 ou derivados dos mesmos pela substituição de um átomo de oxigênio (C2). Também pode ser observada a formação de

um isômero de SMX (C8). É importante ressaltar que na solução inicial de SMX não foi observada a presença deste composto, o que elimina a possibilidade de este estar presente como impureza. A degradação de SMX também pode ocorrer pela substituição ou adição de um átomo de oxigênio no anel benzênico ou isoxazólico (C6, C7 e C9). Posteriormente, o intermediário C1 pode ser formado a partir dos compostos C6 e C9. Finalmente a formação do composto C4 envolve a abertura do anel isoxazólico.

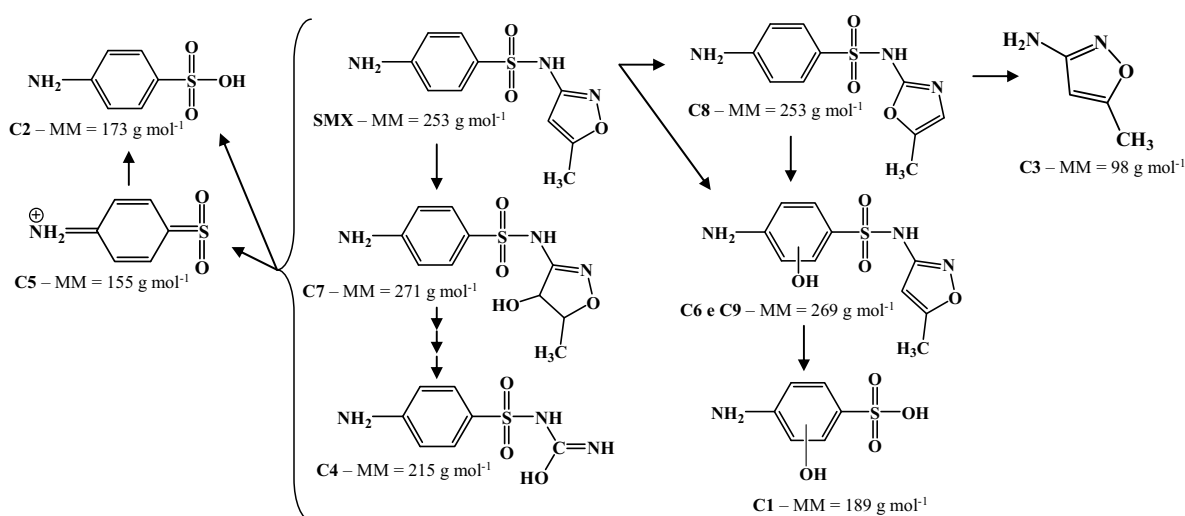


Figura 48. Proposta das rotas iniciais de degradação de SMX em água destilada por fotólise com simulador solar.

Avaliando a evolução dos intermediários durante a fotólise pode ser observado que os intermediários C2, C3 e C8 (baseados nos valores de suas áreas com o tempo de irradiação) são os principais intermediários formados durante os primeiros estágios da fotólise de SMX (Figura 49) e com exceção do composto C2, a concentração dos demais intermediários diminui como o tempo de irradiação.

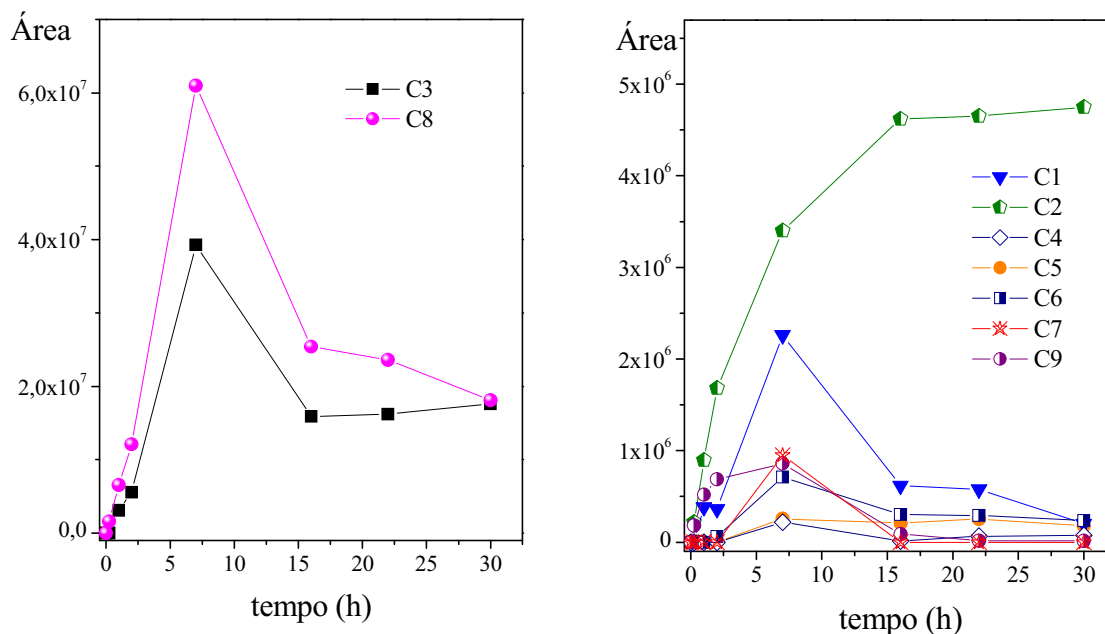


Figura 49. Evolução dos intermediários da degradação de SMX em água destilada durante fotólise com simulador solar.

4.4.2.2. Avaliação da toxicidade

A toxicidade da solução de SMX (10 mg L^{-1}) foi avaliada antes e após a fotólise com os bioensaios de *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*. Como pode ser observado na Figura 50, a amostra inicial da solução de SMX não apresenta significativa toxicidade aguda para o bioensaio com a bactéria *Vibrio fischeri*, resultando numa inibição de 38% da luminescência da bactéria após 30 min de exposição à solução. O mesmo resultado não foi observado quando foi utilizado o bioensaio com os crustáceos de *Daphnia magna*. Nestas condições, a solução inicial de SMX apresentou inibição da mobilidade dos crustáceos de 60% após 48 h de exposição. Após fotólise (30 h), houve um pequeno aumento da porcentagem de inibição da bactéria *Vibrio fischeri* para 49% enquanto que para o bioensaio com *Daphnia magna* 100% de imobilização foi atingida. Vale ressaltar que apesar da redução de 98% da concentração inicial de SMX, houve um aumento na

toxicidade aguda das soluções após a fotólise devido à formação de intermediários mais tóxicos.

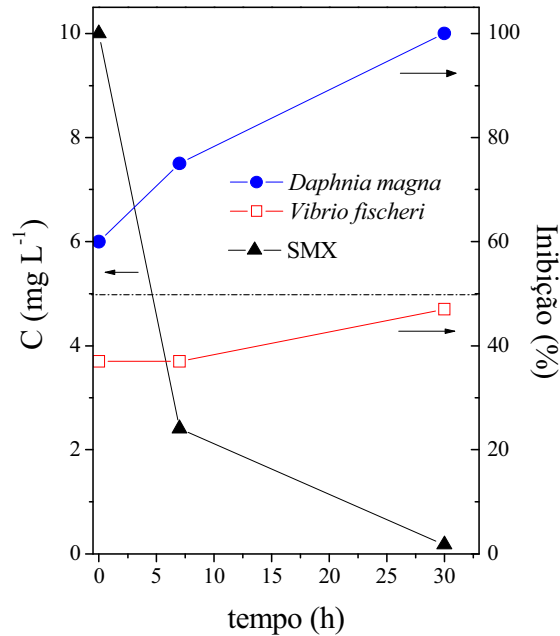


Figura 50. Evolução da toxicidade da solução de SMX em água destilada antes e após fotólise com simulador solar usando os bioensaios de *Daphnia magna* (48 h) e *Vibrio fischeri* (30 min).

4.4.3. Degradação de SMX em água destilada e em água do mar pelo processo foto-Fenton com simulador solar e em planta-piloto/solar

4.4.3.1. Influência da concentração de H₂O₂

A avaliação de diferentes concentrações de H₂O₂ (entre 30 e 210 mg L⁻¹) durante a aplicação do processo foto-Fenton na degradação de 50 mg L⁻¹ de solução de SMX foi feita em água destilada (AD) e água do mar (AM) (Figura 51A). É importante ressaltar que este antibiótico tem sido introduzido em práticas de piscicultura e um estudo em água do mar foi realizado, uma vez que esta água necessita de um posterior tratamento para a

eliminação deste composto e o processo foto-Fenton pode ser utilizado como uma possível alternativa.

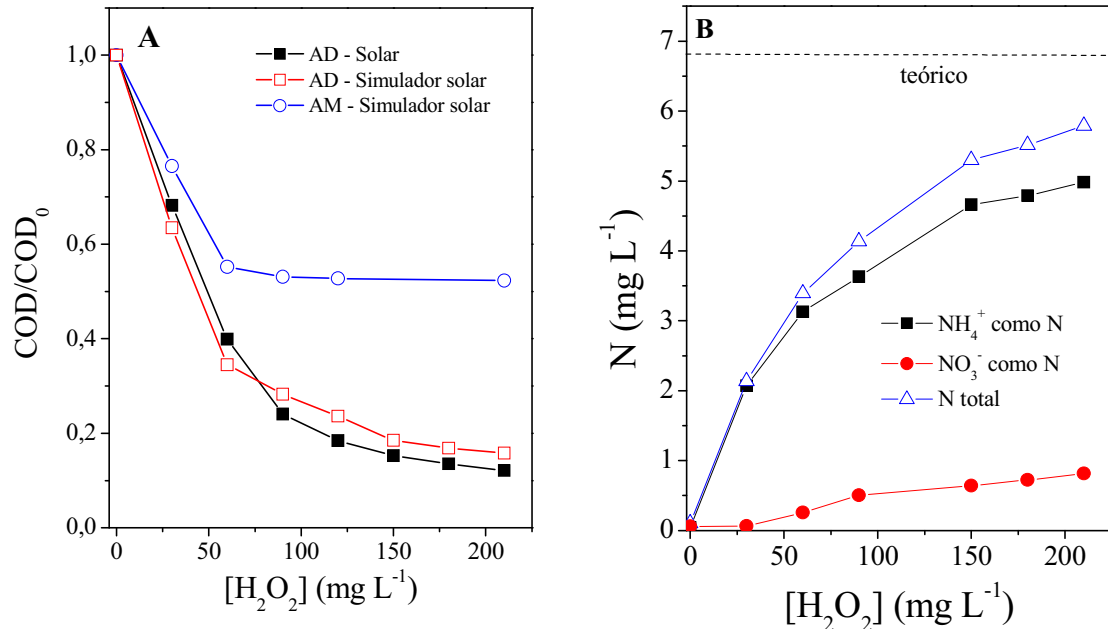
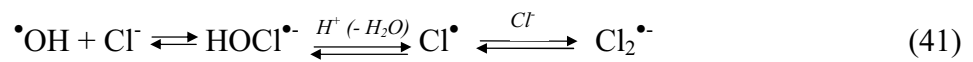


Figura 51. (A) Remoção de COD em água destilada e em água do mar pelo processo foto-Fenton com simulador solar e em planta-piloto/solar (B) geração de nitrito e amônio em água destilada em planta-piloto/solar para diferentes concentrações de H₂O₂. [SMX] = 50 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 0,05 mmol L⁻¹; pH = 2,5-2,8. AD = água destilada e AM = água do mar.

Considerando a oxidação de SMX, sua total degradação foi obtida usando 30 mg L⁻¹ de H₂O₂ em AD, enquanto 60 mg L⁻¹ foram necessários em AM (dados não mostrados). Comportamento semelhante (maior concentração de H₂O₂ necessária em AM) foi observado para a remoção de COD. Para a mesma concentração de H₂O₂ (60 mg L⁻¹) foi possível remover 1,4 vezes mais COD em AD em comparação ao experimento em AM (Figura 51A). Isto pode estar associado à alta concentração de íons inorgânicos como cloreto e sulfato presentes em AM (Tabela 6), diminuindo a eficiência do processo foto-Fenton. O efeito negativo dos íons cloreto na eficiência dos sistemas Fe(II)/H₂O₂ e Fe(III)/H₂O₂ pode ser explicado pela: (i) formação de cloro-complexos de ferro(III) (FeCl⁺,

FeCl^{2+} , FeCl_2^+) (Eq. 38-40) e (ii) seqüestro de radicais hidroxila pelos íons cloreto. A reação de $\bullet\text{OH}$ com Cl^- gera radicais Cl^\bullet e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ (Eq. 41) que também podem oxidar H_2O_2 e Fe(II) e são menos reativos com compostos orgânicos quando comparados com $\bullet\text{OH}$ (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000; DE LAAT; LE; LEGUBE, 2004; DE LAAT; LE, 2006; PIGNATELLO et al., 2006). Provavelmente a degradação de SMX em AM ocorre por radicais Cl^\bullet e $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ que são seletivos. Com a formação de intermediários mais estáveis, sua posterior degradação não foi possível por estes radicais.



Também pode ser observado um pequeno aumento na remoção de COD para concentrações de peróxido acima de 90 e 60 mg L^{-1} em AD e AM, alcançando 75 e 45% de mineralização, respectivamente. Para a maior concentração de H_2O_2 (210 mg L^{-1}) utilizada, somente um aumento entre 3 e 14% foi observado para AD e AM, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado usando o simulador solar (Figure 51A). No caso do experimento em AD, a estagnação da remoção de COD pode ser explicada pela formação de ácidos carboxílicos descritos como recalcitrantes para o processo foto-Fenton (KAVITHA; PALANIVELU, 2004). A menor remoção de COD ocorreu durante os últimos estágios de mineralização (após 80%), quando são formados os ácidos carboxílicos. Estes compostos geralmente formam complexos estáveis com ferro, inibindo a reação com peróxido de hidrogênio. Após a aplicação de uma dose de 210 mg L^{-1} de

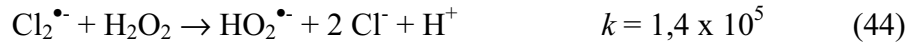
H₂O₂, um resíduo de 2,9 mg L⁻¹ de COD foi obtido, o que corresponde principalmente à presença de ácidos carboxílicos, tais como acético, fórmico, pirúvico e oxálico. Nesta condição, as concentrações máximas detectadas de acetato, formiato, piruvato e oxalato foram 1,02, 0,395, 0,686 e 2,6 mg L⁻¹, respectivamente. Como já observado anteriormente para os fármacos AMX e PCT, o nitrogênio contido na estrutura de SMX também foi convertido principalmente em amônio (Figura 51B). Contudo, somente 85% da concentração inicial de nitrogênio foi detectada como amônio ou nitrato para a dose de 210 mg L⁻¹ de H₂O₂. A incompleta conversão da massa indica que outros compostos contendo nitrogênio podem estar presentes em solução ou então terem sido evaporados.

4.4.3.2. Influência da concentração de ferro

A degradação de SMX em AD e AM também foi feita em diferentes concentrações de ferro (0,05, 0,1 e 0,2 mmol L⁻¹) com uma concentração inicial de H₂O₂ de 210 mg L⁻¹ em pH entre 2,5-2,8. Total degradação de SMX em AD foi obtida para as três diferentes concentrações de ferro depois de um t_{30W} de 16 min. Entretanto, uma maior velocidade de degradação foi observada para as duas maiores concentrações de ferro usadas (0,1 e 0,2 mmol L⁻¹) em comparação à menor 0,05 mmol L⁻¹. O mesmo comportamento foi observado em AM com relação à concentração de ferro. Em contrapartida, foi necessário um t_{30W} entre 40-105 min para total degradação de SMX, o que demonstra a forte influência de íons inorgânicos presentes em água do mar (dados não mostrados). Estes íons são cloreto e sulfato, uma vez que foi feita a eliminação dos carbonato e bicarbonato previamente, ao ajustar o pH da solução por volta de 2,8, deixando em agitação até verificar a redução do valor de carbono inorgânico de 24,3 para um valor abaixo de 2 mg L⁻¹. O COD inicial da água do mar foi de 2,6 mg L⁻¹.

Comparando os resultados de COD, o mesmo comportamento foi observado para os experimentos feitos em AD e em AM. Em AD, um patamar ao redor de 5 mg L^{-1} (80% de remoção de COT) foi obtido para as diferentes concentrações de ferro empregadas devido ao total consumo de peróxido de hidrogênio (Figura 52A). Em experimento controle no escuro (Fenton), usando 50 mg L^{-1} de SMX em água destilada, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeSO_4 , 210 mg L^{-1} de H_2O_2 e pH entre 2,5-2,8 a concentração de SMX ficou abaixo do limite de quantificação após 30 min, enquanto sob irradiação solar a metade do tempo foi necessário. Considerando a remoção de COT, houve 25% de mineralização para o experimento na ausência de irradiação enquanto 72% foram obtidos para o experimento na presença de irradiação solar após 30 min, respectivamente, o que demonstra a maior eficiência do processo foto-Fenton em comparação ao processo Fenton.

Em água do mar, um patamar ao redor de 50% de remoção de COD (entre 10 e 12 mg L^{-1}) foi alcançado, sendo um pouco maior para a maior concentração de ferro usada (Figura 52B). Também pode ser observado que o consumo de peróxido após atingir 50% de remoção de COD não resultou em nenhuma melhora na mineralização. Deste modo, com o objetivo de aumentar a eficiência da remoção de COD, foi adicionado mais sulfato ferroso à solução com a concentração inicial de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ para atingir 1 mmol L^{-1} , depois de um t_{30w} de 77 min, uma vez que o ferro poderia estar sendo complexado pelos íons cloreto (Eq. 38-40). A quantidade de ferro adicionada está bem abaixo da concentração de cloreto presente em água do mar (Tabela 6), e a adição de maiores concentrações de ferro torna inviável a aplicação do processo, devido à necessidade de sua remoção ao final do tratamento. Contudo, nenhuma melhora foi observada, o que sugere que os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados são consumidos pelos íons cloreto em solução (Eq. 32) ou devido ao alto consumo de H_2O_2 pelos radicais $\text{Cl}\bullet$ e $\text{Cl}_2\bullet$ (Eq. 42-44).



Os radicais Cl^\bullet e Cl_2^\bullet podem reagir com alguns compostos orgânicos em solução aquosa com uma menor constante de velocidade que os radicais $^\bullet\text{OH}$ (BUXTON et al., 2000). Contudo, nas condições experimentais utilizadas no presente trabalho, não houve a contribuição destes radicais após 50% de remoção de COD, provavelmente devido à formação de intermediários mais estáveis. O mesmo comportamento foi observado durante a degradação de atrazina na presença de cloreto (DE LAAT; LE, 2006).

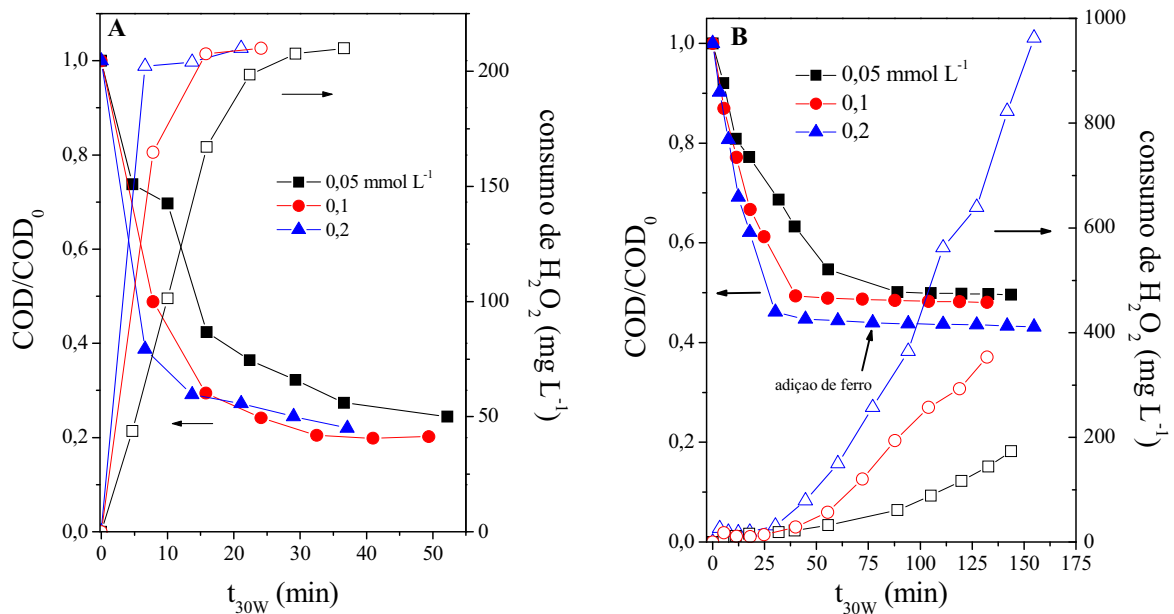


Figura 52. Influência da concentração de ferro na degradação de SMX pelo processo foto-Fenton em planta-piloto/solar em (A) água destilada e (B) água do mar usando \blacksquare 0,05; \bullet 0,1 e \blacktriangle 0,2 mmol L⁻¹ de ferro. [SMX] = 50 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 210 mg L⁻¹ (com posteriores adições); pH = 2,5-2,8.

4.4.3.3. Identificação dos intermediários da degradação de SMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar e sua rota de degradação

Durante a degradação de SMX pelo processo foto-Fenton foi possível identificar 10 intermediários (Figura 53), quatro dos quais não são relatados na literatura (C10, C11, C4 e C15). Na Tabela 13 estão apresentadas as medidas das massas dos íons protonados, o erro e a fórmula empírica correspondente aos compostos identificados. Em alguns casos, também foram obtidos os respectivos adutos com sódio, o que reforça a estrutura proposta.

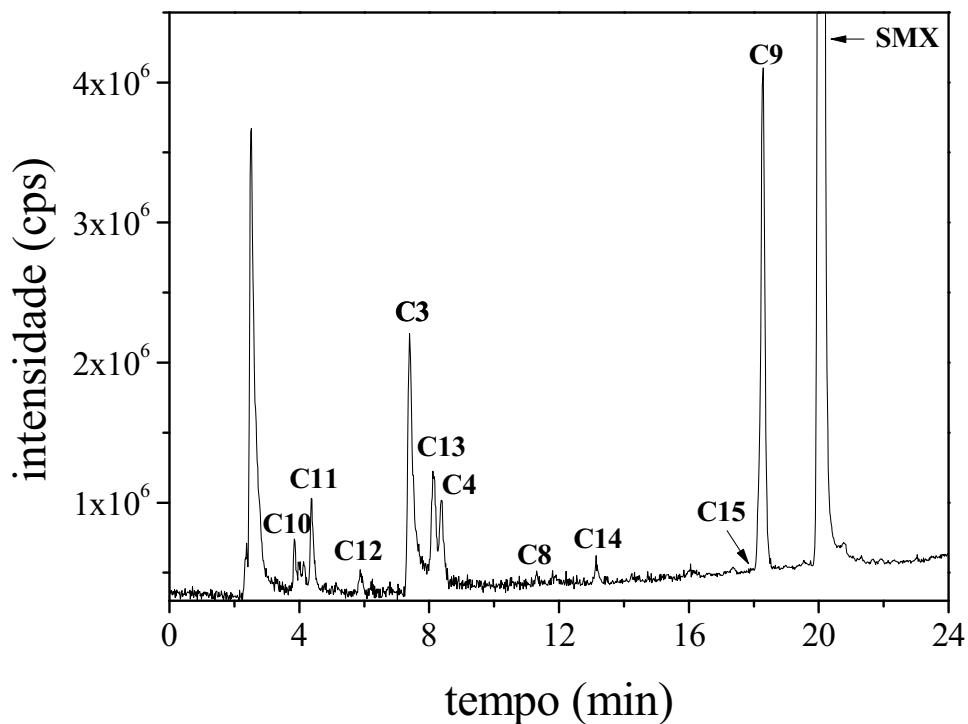


Figura 53. Cromatograma de CLAE-EM-TOF obtido para a solução de SMX após 30 min de aplicação do processo foto-Fenton em água destilada com simulador solar.

Tabela 13. Massas exatas obtidas dos produtos protonados e fragmentos de degradação de SMX em água destilada durante o processo foto-Fenton com simulador solar.

Compound	Retention time (min)	Formula	Calculated mass (m/z)	Expected mass (m/z)	Error (ppm)	*LDE
C10	4,119	C₈H₁₀N₃O₄S	244,0386	244,0386	-0,22	5,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0115	156,0113	0,79	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0447	108,0443	2,8	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0498	92,0494	3,5	4,5
C11	4,372	C₇H₈N₃O₂S	198,0333	198,0331	0,63	5,5
		C ₇ H ₇ N ₃ O ₂ NaS	220,0148	220,0151	-1,4	5,5
		C ₆ H ₈ NO ₃ S	174,0222	174,0219	1,4	3,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0119	156,0113	-0,49	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0446	108,0443	1,9	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0495	92,0494	0,26	4,5
C12	5,892	C₆H₉N₂O₂S	173,0383	173,0379	2,1	3,5
		C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ NaS	195,0198	195,0198	-0,36	3,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0118	156,0113	2,7	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0447	108,0443	2,8	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0495	92,0494	0,26	4,5
C3	7,611	C₄H₇N₂O	99,0556	99,0552	3,1	2,5
		C ₃ H ₆ NO	72,0453	72,0443	12,6	1,5
C13	8,100	C₁₀H₁₄N₃O₅S	288,0650	288,0648	0,45	5,5
		C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₅ NaS	310,0468	310,0468	-0,04	5,5
		C ₁₀ H ₁₂ N ₃ O ₄ S	270,0545	270,0543	0,72	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0115	156,013	0,79	4,5
C4	8,371	C₇H₁₀N₃O₃S	216,0439	216,0437	0,74	4,5
		C ₇ H ₉ N ₃ O ₃ NaS	238,0252	238,0256	-2,03	4,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0113	156,0113	-0,49	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0445	108,0443	1,01	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0501	92,0494	6,7	4,5
C8	11,284	C₁₀H₁₂N₃O₃S	254,0594	254,0593	0,04	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	276,0416	276,0413	0,96	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0115	156,0113	0,79	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0446	108,0443	1,9	4,5
C14	13,148	C₁₀H₁₂N₃O₄S	270,0545	270,0543	0,72	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	292,0366	292,0362	1,2	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0120	156,0113	3,9	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0443	108,0443	8,4	4,5
C15	18,087	C₁₀H₁₁N₂O₅S	271,0384	271,0383	0,29	6,5
		C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₅ NaS	293,0207	293,0202	1,4	6,5
		C ₄ H ₇ N ₂ O	99,0554	99,0552	1,1	2,5
C9	18,341	C₁₀H₁₂N₃O₄S	270,0548	270,0543	1,8	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	292,0373	292,0362	3,5	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₃ S	172,0061	172,0062	-1,1	4,5
SMX	20,385	C₁₀H₁₂N₃O₃S	254,0592	254,0593	-0,74	6,5
		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ NaS	276,0409	276,0413	-1,5	6,5
		C ₆ H ₆ NO ₂ S	156,0116	156,0113	1,4	4,5
		C ₆ H ₆ NO	108,0445	108,0443	-1,0	4,5
		C ₆ H ₆ N	92,0497	92,0494	2,4	4,5

*LDE = ligação dupla equivalente

Um baixo erro (< 3,1 ppm) entre as massas medidas e as teóricas foi obtido em todos os casos. Os compostos C14 e C9, geraram m/z 270,0545 e 270,0548, com erro de 0,72 e 1,8 ppm, respectivamente, cuja fórmula proposta foi $C_{10}H_{12}N_3O_4S$ (molécula protonada). Esta fórmula corresponde à substituição de um átomo de oxigênio por um hidrogênio quando comparado com o SMX, que consiste na formação de derivados monohidratados. Entretanto, os mesmos fragmentos não foram obtidos para ambos produtos de degradação de SMX, o que sugere que eles têm estruturas diferentes.

O composto C14 tem um fragmento com m/z 156,0120, que é comum na estrutura do SMX e corresponde à perda do grupo 5-metilisoxazol-3-amina. Portanto, a degradação inicial do SMX foi devido ao ataque do radical $\bullet OH$ ao anel isoxazólico. No caso do C9, o fragmento de m/z 172,0061 ($C_6H_6NO_3S$) indica que o ataque ocorreu no anel benzênico. Ambos compostos foram previamente descritos em níveis traços como subprodutos da fotólise direta e fotocatalise heterogênea (HU et al., 2007; LAM; MABURY, 2005; ABELLÁN et al., 2007). No presente trabalho o composto C9 foi identificado como subproduto da fotólise de SMX (Figura 48). Estes compostos são subsequentemente oxidados para compostos di-hidroxilados (C15 $C_{10}H_{11}N_2O_5S$) de m/z 271,0384, com erro de 0,2956. Este composto difere dos anteriores pela substituição de um grupo amino por um grupo hidroxila no anel benzênico. Isto é reforçado pelo mesmo valor de LDE. Um outro composto di-hidroxilado (C13) de m/z 288,0650 foi identificado, entretanto o intermediário formado se dá pela adição do radical hidroxila no anel isoxazólico, que é consistente com o valor de LDE (Tabela 13). A abertura do anel isoxazólico foi verificada pela identificação do composto C10 que possui uma m/z de 244,0391 e erro de 0,22 ppm, cuja fórmula é $C_8H_{10}N_3O_4S$ (molécula protonada). Posteriormente, a partir do composto C10 com a perda de um grupo carboxílico, é formado o composto C4 ($C_7H_{10}N_3O_3S$), com uma m/z de

216,0439, erro de 0,74 ppm e redução do número de LDE de 5,5 para 4,5. O composto C11 tem uma m/z de 198,0333 e erro de 0,63 ppm, e difere do composto C4 pela perda de uma molécula de H_2O . O aumento do número de LDE de 4,5 para 5,5 está de acordo com o intermediário proposto. Finalmente, os compostos C12 e C3 também foram identificados, os quais possuem uma m/z de 173,0383 e 99,0558, respectivamente (Figura 54). Também foram detectados quatro ácidos carboxílicos: ácido acético, fórmico, pirúvico e oxálico, assim como foi monitorada a liberação de nitrato e amônio, que indicam a degradação de SMX (Figura 46B).

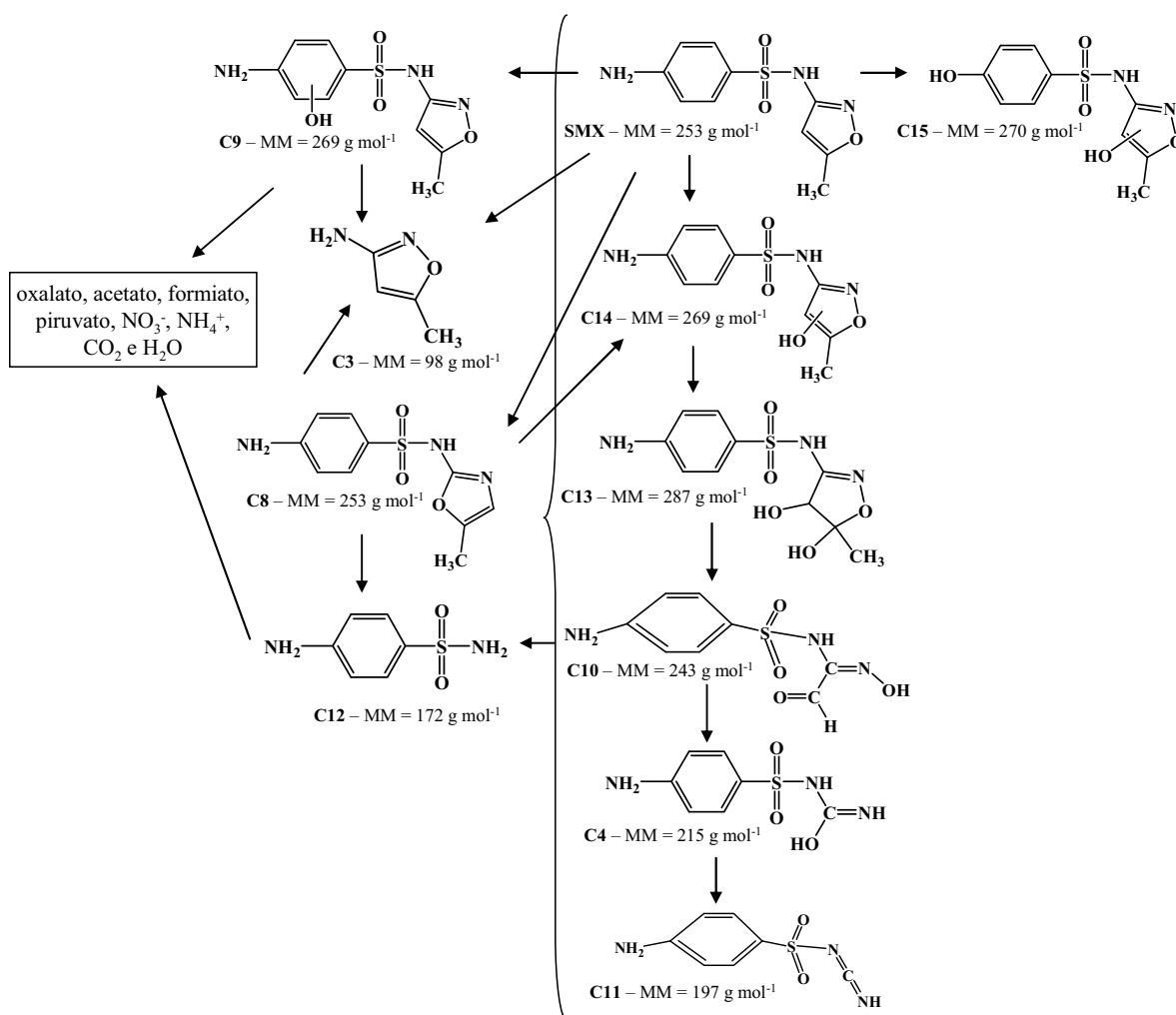


Figura 54. Proposta das rotas iniciais da degradação de SMX em água destilada pelo processo foto-Fenton com simulador solar.

Avaliando os intermediários formados no presente trabalho por fotólise e processo foto-Fenton, pode ser observada a formação de 4 intermediários em comum (C3, C4, C8 e C9), sendo os demais diferentes, e quando o processo foto-Fenton foi utilizado, estes intermediários foram convertidos principalmente aos ácidos carboxílicos detectados (acético, fórmico, pirúvico e oxálico).

É importante enfatizar que houve a tentativa de identificar os intermediários formados em água do mar. Por se tratar de uma amostra complexa, contendo alta concentração de sais, não pode ser injetada diretamente no equipamento. Portanto, foram feitos dois testes, em que o primeiro foi adicionar nitrato de prata à amostra após aplicação do processo foto-Fenton para precipitar todo o cloreto. O segundo foi fazer a extração da amostra em fase sólida com cartuchos OASIS HLB 3 cc (70 mg) e posterior eluição com metanol. Posteriormente, ambas amostras foram injetadas no equipamento, mas não foi obtido sinal de SMX ou dos produtos. Mais estudos seriam necessários para o tratamento desta amostra antes de sua injeção no equipamento, tais como testes com outros cartuchos ou extração líquido-líquido, alteração do pH da amostra, diferentes eluentes, pré-concentração, dentre outros, mas isso não foi possível devido ao tempo.

4.4.3.4. Avaliação da toxicidade

A avaliação da toxicidade da solução de SMX também foi feita para as diferentes concentrações de H_2O_2 durante a aplicação do processo foto-Fenton (Figura 55). Os resultados obtidos com a bactéria *Vibrio fischeri* demonstraram que a toxicidade inicial da solução de 50 mg L^{-1} de SMX ficou abaixo de 50% de inibição da luminescência da bactéria. O mesmo resultado não foi observado para o bioensaio com o crustáceo *Daphnia magna*, visto que após 48 h de exposição, a solução apresentou 85% de inibição da

mobilidade dos crustáceos. Considerando os resultados obtidos com a bactéria *Vibrio fischeri*, pode ser observado que durante o processo foto-Fenton com concentração de H_2O_2 até 180 mg L^{-1} , a toxicidade ficou ao redor dos 50%, aumentando quando maior concentração de H_2O_2 foi usada (210 mg L^{-1}) (Figura 55). Isso provavelmente ocorreu devido à formação de ácidos carboxílicos, que são mais tóxicos para a bactéria *Vibrio fischeri* (PINTAR et al., 2004). No caso dos bioensaios com os crustáceos *Daphnia magna*, após a aplicação do processo foto-Fenton, a toxicidade diminuiu de 85 para 20% com o aumento da concentração de H_2O_2 até 180 mg L^{-1} . Por outro lado, na maior concentração de H_2O_2 (210 mg L^{-1}), a toxicidade aumentou novamente, estando estes resultados de acordo com os obtidos para os bioensaios com *Vibrio fischeri*. O mesmo comportamento não foi observado em água do mar, onde a toxicidade aumentou de 16 para 86% (120 mg L^{-1} de H_2O_2) no bioensaio com *Vibrio fischeri*, o que sugere que os intermediários formados em água do mar são diferentes daqueles formados em água destilada. Sendo assim, maiores estudos de degradação de SMX em AM pelo processo foto-Fenton são necessários, uma vez que pode ser utilizado como uma possível alternativa para o tratamento desta amostra.

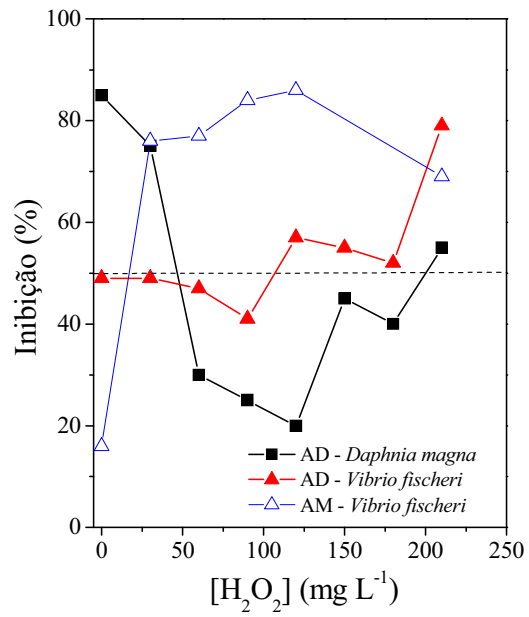


Figura 55. Evolução da toxicidade da solução de SMX em água destilada (AD) e água do mar (AM) durante aplicação do processo foto-Fenton em planta-piloto/solar para diferentes concentrações de H_2O_2 usando os bioensaios *Daphnia magna* (48 h) e *Vibrio fischeri* (30 min).

5. CONCLUSÕES

A degradação de AMX e PCT foi levemente influenciada pelo pH da solução e independente da concentração de peróxido de hidrogênio nos intervalos aqui estudados (170 a 3400 mg L⁻¹). Quando o processo H₂O₂/UV com lâmpada germicida foi utilizado, a concentração de AMX e PCT ficou abaixo do limite de quantificação após 5 e 10 min, respectivamente, enquanto uma remoção de COT de 80 e 70% foram obtidos após 30 min.

Foi observado que a espécie de ferro influencia fortemente a degradação de AMX e PCT. Sendo assim, no caso de composições conhecidas ou desconhecidas, é interessante fazer testes em pequenas escalas para avaliar qual a espécie de ferro é mais adequada. Para AMX e PCT, uma maior degradação e mineralização dos mesmos foi obtida na presença de FeOx sob irradiação solar e com lâmpada de luz negra. Usando simulador solar e sulfato ferroso como espécie de ferro, houve uma melhor degradação de PCT quando comparado ao FeOx. Para ambos compostos e espécies de ferro avaliadas, a toxicidade da solução inicial foi reduzida ficando abaixo de 50%, após a aplicação do processo foto-Fenton, exceto para os testes com *Daphnia magna* na presença de FeOx, devido à toxicidade do oxalato.

Foi possível identificar os intermediários de degradação de AMX e PCT durante o processo foto-Fenton usando diferentes espécies de ferro pela técnica de CLAE-EM-TOF. No caso da AMX, foi possível propor 19 intermediários dos 20 detectados, dos quais 4 são formados durante hidrólise. A AMX apresenta diferentes rotas de degradação sendo que de um modo geral ocorre a abertura do anel central, seguido de posteriores oxidações das metilas ligadas ao anel tiazolidínico a álcoois, aldeídos ou ácidos carboxílicos e/ou

hidroxilação do anel benzênico, sendo posteriormente formados outros intermediários provenientes da cisão das ligações entre diferentes átomos até serem posteriormente oxidados aos ácidos carboxílicos acetato, oxalato e propionato, assim como a formação de nitrato e amônio. Com relação ao paracetamol foi possível propor 5 intermediários. A degradação de PCT foi iniciada pela hidroxilação do anel benzênico, seguida de posterior hidroxilação no mesmo, quebra da ligação entre o nitrogênio e o grupo carbonila e ou nitrogênio e carbono do anel benzênico, formação de ácidos carboxílicos (acetato, oxalato, propionato e formiato), amônio e nitrato.

Ao comparar os dois processos oxidativos avançados estudados (H_2O_2/UV e foto-Fenton) durante a degradação de AMX e PCT, pode ser observado que ambos são eficientes na degradação dos mesmos, podendo ser uma alternativa de pós-tratamento para os efluentes de ETE. No entanto, algumas vantagens e desvantagens devem ser consideradas. O processo H_2O_2/UV apresenta a vantagem de ser utilizado eficientemente na degradação de AMX e PCT numa ampla faixa de pH (2,5 a 9,0), enquanto o processo foto-Fenton depende do pH (2,5). Em contrapartida, menores concentrações de H_2O_2 são necessárias no processo foto-Fenton em comparação ao processo H_2O_2/UV para obter a mesma eficiência de degradação dos fármacos, além da possibilidade de se utilizar luz solar como fonte de irradiação, reduzindo os custos do processo. De um modo geral, tudo isto deve ser considerado antes da escolha de um determinado processo para o tratamento de um efluente a fim de se garantir bons resultados e baixo custo.

Também foi possível degradar eficientemente o antiinflamatório DCF usando o complexo $FecitNH_4$. Embora a eficiência de degradação de DCF diminua com o aumento do pH, total oxidação e 90% de remoção de COT em água destilada e pH 7 foi obtido após 45 e 150

min de irradiação solar, respectivamente. O aumento da concentração de FecitNH_4 resultou num aumento da oxidação e remoção de COT, no qual um tempo de meia-vida de 8 min foi obtido para a maior concentração de FecitNH_4 usada. O mesmo comportamento foi observado para a concentração de H_2O_2 , entretanto um pequeno aumento na degradação de DCF foi obtido quando a concentração de H_2O_2 aumentou de 68 para 170 mg L^{-1} . Em paralelo, a matriz afetou fortemente a eficiência de degradação de DCF em pH 7 devido à presença matéria orgânica e à alta concentração de carbono inorgânico (carbonatos e bicarbonatos). Contudo, como o ajuste do pH do efluente de ETE para 5, total degradação de DCF foi alcançada após 75 min de irradiação solar. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o processo foto-Fenton usando o complexo FecitNH_4 e irradiação solar pode ser aplicado para a degradação de DCF presente em águas superficiais e efluente de ETE, onde DCF tem sido freqüentemente encontrado em concentrações médias de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, usando baixas concentrações de FecitNH_4 e H_2O_2 .

Com relação a SMX, foi observada rápida e efetiva degradação em água destilada, contudo o mesmo comportamento não foi observado em água do mar. Na presença de nitrato não houve uma melhora da degradação, como contribuição da fotólise indireta. Embora a quase total degradação de SMX tenha sido alcançada por fotólise, não houve remoção de COD, mas houve a formação de subprodutos de maior toxicidade que SMX. Por outro lado, aplicando o processo foto-Fenton, o aumento da concentração de H_2O_2 reduziu a concentração de COD da solução e a toxicidade da solução, exceto na matriz de água do mar, devido provavelmente a formação de diferentes intermediários. Também foi observado um pequeno aumento da remoção de COD quando a concentração de ferro variou de $0,05$ a $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. Usando a técnica de CLAE-EM-TOF foi possível identificar os intermediários com exatidão e confiabilidade, e dentre os intermediários

identificados, 6 ainda não foram relatados na literatura. Diferentes rotas de degradação de SMX foram propostas, sendo que no caso do processo foto-Fenton, avaliando os intermediários identificados da degradação de SMX, foi observado que o anel isoxazólico é mais susceptível ao ataque do radical hidroxila que o anel benzênico. Isto pode ser concluído com base nos diferentes intermediários obtidos com o ataque do radical hidroxila no anel isoxazólico (C10, C11, C13, C14, C15, e C4 – que também foi obtido durante fotólise de SMX), enquanto somente um intermediário (C9) com o ataque do radical hidroxila no anel benzênico foi obtido, sendo o mesmo observado durante a fotólise de SMX.

Trabalhos da literatura demonstram cada vez mais a combinação de diferentes processos, tais como os processos oxidativos avançados com processos biológicos, como uma alternativa de tratamento. Neste trabalho, isso poderia ser feito durante a degradação de SMX, usando o processo foto-Fenton e uma concentração de H_2O_2 até 120 mg L^{-1} e posterior combinação com processo biológico.

Enfim, visto que os processos convencionais não conseguem remover eficientemente os fármacos presentes em estações de ETE, estudos de aplicação de diferentes processos oxidativos a diferentes classes terapêuticas são de suma importância. Além disso é importante relatar todas as informações sobre a identidade dos produtos de degradação formados e toxicidade após o tratamento a fim de garantir a efetividade e segurança da aplicação de tais processos no tratamento de efluentes contendo estes resíduos de fármacos.

Deste modo, este trabalho demonstra que o uso dos processos oxidativos avançados (H_2O_2/UV e foto-Fenton) pode ser uma alternativa de tratamento de águas contendo os compostos aqui estudados, pois alcança degradação satisfatória em um curto período de tempo, utilizando reagentes de baixo custo, sem efeitos tóxicos ao ambiente e em baixas concentrações. Além disso, quando se utiliza do processo foto-Fenton, radiação solar pode ser utilizada, não implicando em custos adicionais com energia. Visto que vários efeitos ecotoxicológicos estão associados aos resíduos de fármacos presentes nos ambientes aquáticos e que os processos convencionais não conseguem removê-los eficientemente, a aplicação desses processos se mostra bastante inovadora e viável.

REFERÊNCIAS

ABELLÁN, M. N.; BAYARRI, B.; GIMENEZ, J.; COSTA, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 3-4, p. 233-241, 2007.

ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric-acid and other carboxylic-acid. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n. 1-2, p. 117-127, 1994.

ALBERDI, J. L.; SAENZ, M. E.; DI MARZIO, W. D.; TORTORELLI, M. C. Comparative acute toxicity of two herbicide, paraquat and glyphosate to *Daphnia magna* and *Daphnia spinulata*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 57, n. 2, p. 229-235, 1996.

ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E.; BRANDI, R. J.; RINTOUL, G. Photocatalytic reactors. Reaction kinetics in a flat plate solar simulator. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 161-175, 2002.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 993-1004, 2003.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDORÉ, M.; GIUDICE, R.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the environment: occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004a.

ANDREOZZI, R.; CAMPANELLA, L.; FRÍASE, B.; GARRIC, J.; GONNELLA, A.; GIUDICE, R.; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. Effects of advanced oxidation processes (AOP) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 23-28, 2004b.

APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology**, v. 44, p. 23-30, n. 5, 2001.

ARANCIBIA-BULNES, C. A.; BANDALA, E. R.; ESTRADA, C. A. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 149-159, 2002.

ARCELLONI, C.; LANZI, R.; PEDERCINI, S.; MOLTENI, G.; FERMO, I.; PONTIROLI, A.; PARONI, R. High-performance liquid chromatographic determination of diclofenac in human plasma after solid-phase extraction. **Journal of Chromatography B**, v. 763, n. 1-2, p. 195-200, 2001.

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.

ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. **Journal of Environmental Management**, v. 73, n. 2, p. 155-163, 2004.

BAHNEMANN, D. W.; BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R. Mechanism studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions. **Solar Energy Materials**, v. 24, n. 1-4, p. 564-583, 1991.

BALCIOGLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003.

BALI, U. Ferrioxalate-mediated photodegradation and mineralization of 4-chlorophenol. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 10, n. 1, p. 33-38, 2003.

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

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste treatment-novel developments. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 131-144, 1999.

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.

BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, n. 3, p. 344-356, 1957.

BENDZ, D.; PAXÉUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGE, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hölje River in Sweden. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 195-204, 2005.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 1, p. 51-65, 2002.

BENKELBERG, H. J.; WARNECK, P. Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous-solution - wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 14, p. 5214-5221, 1995.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; McNEILL, K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 3933-3940, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 27 jan. 2009.

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.

BUENO, M. J. M.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. J.; HERNANDO, M. D.; GARCÍA, 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.

BUXTON, G. V.; BYDDER, M.; SALMON, G. A.; WILLIAMS, J. E. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part III. The reactions of Cl^\bullet with solutes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 2, p. 237-245, 2000.

BUXTON, G. U.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.

CALVERT, J. G.; PITTS, J. N. **Photochemistry**. New York: John Wiley, 1966.

CALZA, P.; MEDANA, C.; PAZZI, M.; BAIOCCHI, C.; PELIZZET, E. Photocatalytic transformations of sulphonamides on titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 1, p. 63-69, 2004.

CANONICA, S.; JANS, U.; STEMMLER, K.; HOIGNÉ, J. Transformation kinetics of phenol in water: photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 7, p. 1822-1831, 1995.

CARBALLA, M.; FRANCISCO, O.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2918-2926, 2004.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 357-363, 2006.

CHEN, R.; PIGNATELLO, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 8, p. 2399-2406, 1997.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state of the art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366-385, 2000.

CHU, W.; CHAN, K. H.; KWAN, C. Y.; CHOI, K. Y. Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes. **Chemosphere**, v. 67, n. 4, p. 755-761, 2007.

- COLEMAN, H. M.; ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J. A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UVA photolysis and photocatalysis over an immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3233-3240, 2004.
- CONKLE, J. L.; WHITE, J. R.; METCALFE, C. D. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. **Chemosphere**, v. 73, n. 11, p. 1741-1748, 2008.
- CONNELL, W. **Basic concepts of environmental chemistry**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J.; ADDARDAK, A.; CERVERA-MARCH, S.; ESPLUGAS, S. Effects of radiation adsorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 177-188, 2002.
- CURRIE, L. A. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 127-134, 1999.
- CURRIE, L. A.; HORTWITZ, W. IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits. **Analisis**, v. 2, n. 5, p. 24-26, 1994.
- DALLA VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Oxidation of *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system. **Science of the Total Environment**, v. 371, n. 1-3, p. 11-18, 2006.
- DALMÁZIO, I.; ALVES, T. M. A.; AUGUSTI, R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium. Product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 81-88, 2008.
- DANTAS, R. F.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; ANDREOZZI, R. Bezafibrate removal by means of ozonation: primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2525-2532, 2007.
- DE LAAT, J.; LE, G. T. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 1-2, p. 137-146, 2006.

DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 55, n. 5, p. 715–723, 2004.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. La Plata: Digital Grafic, 2001. Cap. 1, p. 3-26.

DUFEK, P.; CERNOHORSKY, I.; PACAKOVA, V. Gas chromatography as a tool for the study of the products of photosensitized phenol decomposition. **Journal of Chromatography**, v. 241, n. 1, p. 19-28, 1982.

EGUCHI, K.; NAGASE, H.; OZAWA, M.; ENDOH, Y. S.; GOTO, K.; HIRATA, K.; MIYAMOTO, K.; YOSHIMURA, H. Evaluation of antimicrobial agents for veterinary use in the ecotoxicity test using microalgae. **Chemosphere**, v. 57, n. 11, p. 1733-1738, 2004.

EMILIO, C. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) – Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, n. 1-3, p. 121-127, 2002.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R. Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 213, p. 67-74, 1999.

FARRÉ, M.; FERRER, I.; GINEBREDÁ, A.; FIGUERAS, M.; OLIVELLA, L.; TIRAPU, L.; VILANOVA, M.; BARCELÓ, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1-2, p. 187-197, 2001.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy 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 waters. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 12, p. 2417-2522, 1993.

FENG, X.; DING, S.; TU, J.; WU, F.; DENG, N. Degradation of estrone in aqueous solution by photo-Fenton system. **Science of the Total Environment**, v. 345, n. 1-3, p. 229-237, 2005.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v. 65, p. 899-910, 1894.

FENTON, H. J. H. Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. **Proceedings of the Chemical Society of London**, v. 15, p. 224-230, 1899.

FERRARI, B.; MONS, R.; VOLLAT, B.; FRAYSSE, B.; PAXEUS, N.; LO GIUDICE, R.; POLLIO, A.; GARRIC. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 1344-1354, 2004.

FERRER, I.; THURMAN, E. M. Liquid chromatography/time-of-flight/mass spectrometry (LC/TOC/MS) for the analysis of emerging contaminants. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 750-756, 2003.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere**, v. 59, n. 10, p. 1427-1437, 2005.

FORNEY, L. J.; YE, Z.; KOUTCHAMA, T. UV disinfection of E. coli between concentric cylinders: effects of the boundary layer and a wavy wall. **Ozone-Science & Engineering**, v. 30, n. 6, p. 405-412, 2008.

GAGNÉ, F.; BLAISE, C.; ANDRÉ, C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. **Ecotoxicological and Environmental Safety**, v. 64, n. 3, p. 329-336, 2006.

GAL, E.; AIRES, P.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Photochemical degradation of parathion in aqueous solutions. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 911-915, 1992.

GÁLVEZ, J. B. **Utilización de la radiación solar ultravioleta en procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes en agua**. 2001. 135 f. Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora)-Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, 2001.

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

GARCIA-MONTANO, J.; TORRADES, F.; PEREZ-ESTRADA, L. A., OLLER, I.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; PERAL, J. Degradation pathways of the commercial reactive azo dye Procion Red H-E7B under solar-assisted photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 17, p. 6663-6670, 2008.

GERNJAK, W.; FUERHACKER, M.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Solar Photo-Fenton treatment – process parameters and process control. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 1-2, p. 121-130, 2006.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000398476.pdf>>. Acesso em: 5 dez. 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hydrib methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 553-597, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004b.

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

GÓMEZ, M. J.; SIRTORI, C.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A. Photodegradation study of three dipyrone metabolites in various water systems: Identification and toxicity of their photodegradation products. **Water Research**, v. 42, n. 10-11, p. 2698-2706, 2008.

GONZALEZ, M. C.; BRAUN, A. M. Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrate: effect of organic matter. I. Phenol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 7-19, 1996.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPULGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 459-464, 2007.

GROS, M.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Development of a multi-residue analytical methodology base on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. **Talanta**, v. 70, n. 4, p. 678-690, 2006.

GRUNG, M.; KÄLLQVIST, T.; SAKSHAUG, S.; SKURTVEIT, S.; THOMAS, K. V. Environmental assessment of Norwegian priority pharmaceuticals based on the EMEA guideline. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, n. 2, p. 328-340, 2008.

HAAG, W. R.; HOIGNÉ J. Singlet oxygen in surface waters. 3 Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. 341-348, 1986.

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-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LUTZHORFT, 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.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalato as a standard chemical actinometer. **Proceedings of the Royal Society of London**, v. 235, n. 1203, p. 518-536, 1956.

HENSCHER, K-P.; WENZEL, A.; DIEDRICH, M.; FLIENDNER, A. Environmental hazard assessment of pharmaceuticals. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 25, n. 3, p. 220-225, 1997.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceuticals residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334-342, 2006.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 109-118, 1999.

HISLOP, K. A.; BOLTON, J. R. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-Vis/ferrioxalate/H₂O₂ system. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 18, p. 3119-3126, 1999.

HU, L.; FLANDERS, P. M.; MILLER, P. L.; STRATHMANNA, T. J. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2612-2626, 2007.

HUG, S. J.; CANONICA, L.; WEGELIN, M.; GECHTER, D.; VON GUNTEN, U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 10, p. 2114-2121, 2001.

HUBER, M. M.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. R. S. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 19, p. 5177-5186, 2004.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G-Y.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation process. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 1016-1024, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. 2002. Disponível em:
<<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>>. Acesso em: 27 jan. 2009.

JOSS, A.; KELLER, E.; ALDER, A. C.; GÖBEL, A.; McARDELL, C. S.; TERNES, T.; SIEGRIST, H. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 39, n. 14, p. 3139-3152, 2005.

JUERGENSEN, L.; BUSNARDA, J.; CAUX, P. Y.; KENT, R. A. Fate behavior and aquatic toxicity of the fungicide IPBC in the Canadian environment. **Environmental Toxicology**, v. 15, n. 3, p. 201-213, 2000.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235-1243, 2004.

KIM, S. D.; CHO, J., KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and wastewaters. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.

KIM, Y.; CHOI, K.; JUNG, J.; PARK, S.; KIM, P-G.; PARK, J. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. **Environment International**, v. 33, n. 3, p. 370-375, 2007.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, 2000.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.

KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of petroleum contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H. **Química farmacêutica**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1998.

KRYSOVA, H.; KRYSA, H.; MacOUNOVA, K.; JIRKOVSKY, J. Photocatalytic degradation of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] on the layer of particles in the batch mode plant film reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 72, n. 2, p. 169-175, 1998.

LAI, M. S.; JENSEN, J. N.; WEBER, A. S. Oxidation of simazine: ozone, ultraviolet and combined ozone/ultraviolet oxidation. **Water Environmental Research**, v. 67, n. 3, p. 340-346, 1995.

LAM, M. W.; MABURY, S. A. Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters. **Aquatic Sciences**, v. 67, n. 2, p. 177-188, 2005.

LAMBROPOULOU, D. A.; HERNANDO, M. D.; KONSTANTINO, I. K.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; ALBANIS, T. A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Identification of photocatalytic degradation products of bezafibrate in TiO₂ aqueous suspensions by liquid and gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1183, n. 1-2, p. 38-48, 2008.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004. 96 p.

LAPERTOT, M.; EBRAHIMI, S.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Evaluating Microtox (c) as a tool for biodegradability assessment of partially treated solution of pesticides using Fe^{3+} and TiO_2 solar photo-assisted processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, n. 3, p. 546-555, 2008.

LEE, Y.; LEE, C.; YOON, J. High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 963-971, 2003.

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/ H_2O_2 process. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 901-912, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEIMARE, J.; CAMPBELL, I.; HULPKE, H.; GUTH, J. A.; MERZ, W.; PHILIP, J.; VON WALDOW, C. An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment. **Chemosphere**, v. 11, n. 2, p. 119-164, 1982.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of acid pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2219-2228, 2005.

LIPCZYNSKAKOCHANY, E.; SPRACH, G.; HARMAS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. **Chemosphere**, v. 30, n. 1, p. 9-20, 1995.

LISHMAN, L.; SMYTH, S. A.; SARAFIN, K.; KLEYWEGT, S.; TOITO, J.; PEART, T.; LEE, B.; SERVOS, M.; BELAND, M.; SETO, P. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canadá. **Science of the Total Environment**, v. 367, n. 2-3, p. 554-558, 2006.

LOPES, L. G. **Estudo sobre a ocorrência de estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal-SP**. 2007. 121 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007. Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2007/lopes_lg_dr_araiq.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2008.

LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1-3, p. 121-126, 2003.

LU, M. C.; CHEN, J. N. Pretreatment of pesticide wastewater by photocatalytic oxidation. **Water Science and Technology**, v. 36, p. 117-122, 1997.

LU, M. C.; CHEN, J. N.; CHANG, C. P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorovos insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2285-2293, 1997.

MacKAY, J.; BOLTON, J. R. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 128, n. 1-3, p. 1-13, 1999.

MacKAY, A.; PIGNATELLO, J. J. Application of Fenton-based reaction for treating dye wastewaters: stability of sulfonated azo dyes in the presence of Fe(III). **Helvetica Chimica Acta**, v. 84, n. 9, p. 2589-2600, 2001.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental Chemistry**, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002a.

MALATO, S.; BLANCO, S.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 209-220, 2002b.

MALATO, S.; BLANCO, J.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; PEREZ-ESTRADA, L. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 440-446, 2007.

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.

MODÉ, D. F. **Degradação de fenol e clorofenóis pelo processo foto-Fenton com irradiação artificial ou solar**. 2002. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

MOLDOVAN, Z. Occurrence of pharmaceuticals and personal products as micropollutants in Rivers from Romania. **Chemosphere**, v. 64, n. 11, p. 1808-1817, 2006.

MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENITEZ, N. Degradation of DBPs'precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. **Water Research**, v. 42, n. 15, p. 4125-4132, 2008.

MOORE, M. T.; HUGGETT, D. B.; GILLESPIE, W. B.; RODGERS, J. H.; COOPER, C. M. Comparative toxicity of chlordane chlorpyrifos and aldicarb to four aquatic testing organisms. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 34, n. 2, p. 152-157, 1998.

MUNEER, M.; THEURICH, J.; BAHNEMANN, D. Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron. **Research Chemical Intermediates**, v. 25, n. 7, p. 667-683, 1999.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Solar driven decolourisation of reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 137-143, 2007.

NAGARALLI, B. S.; SEETHARAMAPPA, J.; GOWDA, B. G.; MELWANKI, M. B. Liquid chromatographic determination of ceterizine hydrochloride and paracetamol in human plasma and pharmaceutical formulations. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 798, n. 1, p. 49-54, 2003.

NAGELE, E.; MORITZ, R. Structure elucidation of degradation products of the antibiotic amoxicillin with ion trap MSⁿ and accurate mass determination by ESI TOF. **Journal of American Society for Mass Spectrometry**, v. 16, n. 10, p. 1670-1676, 2005.

NAKADA, N.; KOMORI, K.; SUZUKI, Y.; KONISHI, C.; HOUWA, I.; TANAKA, H. Occurrence of 70 pharmaceuticals and personal care products in Tone river basin in Japan. **Water Science and Technology**, v. 56, n. 12, p. 133-140, 2007.

NAUNOVIC, Z.; LIM, S.; BLATCHLEY, E. R. Investigation of microbial inactivation efficiency of a UV disinfection system employing an excimer lamp. **Water Research**, v. 42, n. 19, p. 4838-4846, 2008.

NEALSON, K. H.; HASTINGS, J. W. The luminous bacteria. In: BALOWS, A.; TRUPER, H. G.; DWORKIN, M.; HARDER, W.; SCHLEIFER, K. H. **The prokaryotes**. 2nd ed. Berlin: Springer, 1991. p. 625-639.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ 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 H₂O₂ 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. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; PEREZ-ESTRADA, L. A.; SANCHEZ-PEREZ, J. A.; MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot plant scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 3, p. 507-517, 2006.

PARRA, S.; SARRIA, V.; MALATO, S.; PÉRINGER, P.; PULGARIN, C. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: Metobromuron and isoproturon. **Applied Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 153-168, 2000.

PARRA, S.; GUASAQUILLO, I.; ENEA, O.; MIELCZARSKI, E.; MIELCZARK, J.; ALBERS, P.; KIWI-MINSKER, L.; KIWI, J. Abatement of an azo dye on structured C-Nafion/Fe-Ion surfaces by photo-Fenton reactions leading to carboxylate intermediates with a remarkable biodegradability increase of the treated solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 29, p. 7026-7035, 2003.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

- PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FÉRNANDEZ-ALBA, A. R. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs. Identification of intermediate products and toxicity assessment. **Catalysis Today**, v. 129, n. 1-2, p. 207-214, 2007.
- PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALDONADO, M. I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BALLESTEROS, M. M.; MALATO, S. Decomposition of diclofenaco by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 219-226, 2005.
- PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Application of liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry (LC-QqTOF-MS) in the environmental analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 41, n. 10, p. 1259-1267, 2006.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺-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. 1, p. 1-84, 2006.
- PINTAR, A.; BESSON, M.; GALLEZOT, P.; GIBERT, J.; MARTIN, D. Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 289-300, 2004.
- PRAKASH, V.; PAIN, D. J.; CUNNINGHAM, A. A.; DONALD, P. F.; PRAKASH, N.; VEMA, A.; GARGI, R.; SIVAKUMAR, S.; RAHMANI, A. R. Catastrophic collapse of Indian white-backed *Gyps bengalensis* and long-billed *Gyps indicus* vulture populations. **Biological Conservation**, v. 109, n. 3, p. 381-390, 2003.
- QUINN, B.; GAGNÉ, F.; BLAISE, C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*. **Science of the Total Environment**, v. 389, n. 2-3, p. 306-314, 2008.
- REEMTSMA, T.; WEISS, S.; MUELLER, J.; PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D.; VENTURA, F.; KNEPPER, T. P. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater. A European Perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5451-5458, 2006.

- 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.
- RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 22, n. 4, p. 575-577, 1954.
- RISEBROUGH, R. Conservation biology – fatal medicine for vultures. **Nature**, v. 427, n. 6975, p. 596-598, 2004.
- ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. **Science of the Total Environment**, v. 356, n. 1-3, p. 143-153, 2006.
- ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 20, p. 5476-5483, 2004.
- RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. **Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 75-78, 1993.
- SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. **Water Research**, v. 35, n. 8, p. 1994-2002, 2001.
- SACHER, F.; LANG, F. T.; BRAUNCH, 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. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, p. 439-444, 1996a.
- 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, 1996b.
- SANKARAMANACHI, S. K.; QASIM, S. R. Metal toxicity evaluation using biossay and microtox. **International Journal of Environment Study**, v. 56, p. 187-200, 1999.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M. Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid extraction and high-performance liquid chromatography with Diode array and fluorescent detectors. **Analytical Chimica Acta**, v. 550, n. 1-2, p. 116-122, 2005.

SCHRANK, S. G.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRODER, H. F. Comparison of different Advanced Oxidation Process to reduce toxicity and mineralization of tannery wastewater. **Water Science And Technology**, v. 50, n. 5, p. 329-334, 2004.

SEDLAK, D. L.; ANDREN, A. W. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. **Environmental Science and Technology**, v. 25, n. 8, p. 1419-1427, 1991.

SEDLAK, D. L.; PINKSTON, K.; HUANG, C. H. **Occurrence survey of pharmaceutically active compounds**. Denver: Awwa Research Foundation, 2005.

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.

SILVA, P. **Farmacologia**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998.

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, p. 187-192, 2007a.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Treatment of 1,10-phenanthroline laboratory wastewater using the solar photo-fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 508-513, 2007b.

SIOI, M.; BOLOSIS, A.; KOSTOPOULOU, E.; POULIOS, I. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photocatalytic oxidation of hematoxylin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 184, n. 1-2, p. 18-25, 2006.

SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRÍGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 228-240, 2006.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. **Practical HPLC method development**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1997.

SPREHE, M.; GEISSEN, S-U.; VOGELPOHL, A. Photochemical oxidation of iodized X-ray contrast media (XRC) in hospital wastewater. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 317-323, 2001.

STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of Total Environment**, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004.

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

STULTEN, D.; ZÜHLKE, S.; LAMSHÖFT, M.; SPITELLER, M. Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents. **Science of the Total Environment**, v. 405, n. 1-3, p. 310-316, 2008.

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

SUN, J-H.; SUN, S-P.; WANG, G-L.; QIAO, L-P. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 647-652, 2007.

SUN, Y. F.; PIGNATELLO, J. J. Chemical treatment of pesticides wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxidation of 2,4D at circumneutral pH. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 322-327, 1992.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 8, p. 304-310, 1993.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

TANG, W. Z.; CHEN, R. Z. Decolorization Kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. **Chemosphere**, v. 32, n. 5, p. 947-958, 1996.

TEEL, A. L.; WARBERG, C. R.; ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. **Water Research**, v. 35, n. 4, p. 977-984, 2001.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T.; BONERZ, M.; SCHMIDT, T. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1-2, p. 175-185, 2001.

TERNES, T.; MEISENHEIMER, M.; McDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H.-J.; HAIST-GLUDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 17, p. 3855–3863. 2002

TERNES, T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; McDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceutical, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1976-1982, 2003.

TIXIER, C.; SINGER, H. P.; OELLERS, S.; MULLER, S. R. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenaco, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 1061-1068, 2003.

TOKOMURA, M.; ZNAD, H. T.; KAWASE, Y. Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: effect of solar light dose on decolorization kinetics. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4665-4673, 2008.

TORRADES, F.; GARCIA-MONTANO, J.; GARCIA-HORTAL, J. A.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 573-581, 2004.

TRIPATHI, P.; CHAUDHURI, M. Decolourisation of metal complex azo dyes and treatment of a dyehouse waste by modified photo-Fenton (UV-vis/ferrioxalate/H₂O₂) process. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 11, n. 6, p. 499-504, 2004.

- 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.
- TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.
- ULLAH, A. M. D.; AZAD, M. A. K.; SULTANA, R.; AKBOR, M. M.; HASAN, A.; LATIF, M.; HASNAT, A. Bioequivalence evaluation of two capsule formulations of amoxicillin in healthy adult male Bangladeshi volunteers: a single-dose, randomized, open-label, two-period crossover study. **Current Therapeutic Research**, v. 69, n. 6, 504-513, 2008.
- VALVO, L.; CIRANNI, E.; ALIMENTI, R.; ALIMONTI, S.; DRAISCI, R.; GIANNETTI, L.; LUCENTINI, L. Development of a simple liquid chromatographic method with UV and mass spectrometric detection for the separation of substances related to amoxicillin sodium. **Journal of Chromatography A**, v. 797, v. 1-2, p. 311-316, 1998.
- VAN WIJNGAARDEN, R. P. A.; VAN DENBRINK, P. J.; CRUM, S. J. H.; OUDE VOSHAAR, J. H.; BROCK, T. C. M.; LEEUWANGH, P. Effects of the insecticide Durshan 4E (active ingredient chlorpyrifos) in outdoor experimental ditches: I. Comparison of short-term toxicity between the laboratory and the field. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 234-236, 1996.
- VERCIMAKOVA, K.; RYBAR, R.; TROJAN, P. Utilization of UV radiation for water disinfection in solar system reservoirs. **Acta Montanistica Slovaca**, v. 13, n. 3, p. 343-349, 2008.
- VILLARROEL, M. J.; SANCHO, E.; FERRANDO, M. D.; ANDREU-MOLINER, E. Effect of acaricide on the reproduction and survival of *Daphnia magna*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, n. 2, p. 167-173, 1999.
- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. Advanced oxidation chemistry of paracetamol. UV/H₂O₂-induced hydroxylation/degradation pathways and ¹⁵N-Aided inventory of nitrogenous breakdown products. **Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 17, p. 6143-6151, 2002.
- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, n. 4, p. 497-505, 2004a.

- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; NAPOLITANO, A.; ANDREOZZI, R.; D'ISCHIA, M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research**, v. 38, n. 2, p. 414-422, 2004b.
- WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen-peroxide – effect of organic substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987-2991, 1973.
- WANG, P.; MEILING, Q.; SUN, Y.; YANG, J. A liquid chromatographic method for simultaneous determination of amoxicillin sodium and sulbactam sodium in a combination formulation. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 36, n. 3, p. 565-569, 2004.
- WARDMAN P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637-1723, 1989.
- WIEGEL, S.; AULINGER, A.; BROCKMEYER, R.; HARMS, H.; LÖFFLER, J.; REINCKE, H.; SCHMIDT, R.; STACHEL, B.; TÜMPLING, W.; WANKE, A. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. **Chemosphere**, v. 57, n. 2, p. 107-126, 2004.
- YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3480-3488, 2008.
- ZEPP, R. G.; BAUGHMAN, G. L.; SCHLOTZHAUER, P. F. Comparison of photochemical behaviour of various humic substances in water: I sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances. **Chemosphere**, v. 10, n. 1, p. 109-117, 1981.
- ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen-peroxide - the photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 2, p. 313-319, 1992.
- ZEPP, R. G.; HOIGNÉ, J.; BADER, H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 5, p. 443-450, 1987.
- ZEPP, R. G.; SCHLOTZAUER, P. F.; SINK, R. M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances. **Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 74-81, 1985.

ZHANG, X.; CHEN, P.; WU, F.; DENG, N.; LIU, J.; FANG, T. Degradation of 17 α -ethinylestradiol in aqueous solution by ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 13, p. 291-298, 2006.

ZHOU, D.; WU, F.; DENG, N. Fe(III)-oxalate complexes induced photooxidation of diethylstilbestrol in water. **Chemosphere**, v. 57, n. 4, p. 283-291, 2004.

ZHOU, W.; MOORE, D. E. Photochemical decomposition of sulfamethoxazole. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 110, n. 1, p. 55-63, 1994.

ZHUO, Y.; HOIGNÉ, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalate complexes. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 1014-1022, 1992.

ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; FANELLI, R. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 205-209, 2005.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.

ZWIENER, C.; WEIL, L.; NIESSER, R. Atrazine and Parathion-Methyl Removal by UV and UV/O₃ in drinking water treatment. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 58, n. 1-4, p. 247-264, 1995.

ANEXO A – Certificado de qualidade Sigma-Aldrich nº A8523

Insumo: Amoxicilina

Fabricação: dezembro 2002

Validade: dezembro 2006

Lote: A8523

CAS: 26787-78-0

Fórmula: $C_{16}H_{19}N_3O_5S$

Massa Molecular: 365,40

Temperatura de estocagem: 2-8 °C

Ensaio	Especificação	Resultado
Descrição	Pó branco cristalino	De acordo
Solubilidade	Solução amarelo claro (50 mg mL ⁻¹) em 1 mol L ⁻¹ de hidróxido de amônio	De acordo
Água por Karl Fischer	NMT 20% (5 mol mol ⁻¹)	13,3%
Espectro IR	Consistente com a estrutura	De acordo
Pureza	NLT 900 µg mg ⁻¹	984 µg mg ⁻¹

ANEXO B – Certificado de qualidade Sigma-Aldrich nº D6899

Insumo: Diclofenaco sódico

Fabricação: agosto 2005

Validade: agosto 2013

Lote: D6899

CAS: 15307-79-6

Fórmula: $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$

Massa Molecular: 318,13

Ensaio	Especificação	Resultado
Descrição	Pó branco cristalino	De acordo
Solubilidade Karl Fischer	Solução branca a amarela claro (50 mg mL ⁻¹) em água	De acordo
Análise elementar	51,6 a 54,2% de carbono	52,5%
	4,1 a 4,7% de nitrogênio	4,2%
Emissão atômica (ICP)	5,4 a 7,4% de sódio	7,2%
Pureza por cromatografia de camada delgada	NLT 98%	> 99%

ANEXO C – Certificado de qualidade Sigma-Aldrich nº A3035

Insumo: Paracetamol (Acetaminophen) – Acetamida,N-(4-hidroxifenil)-4'-
hidroxiacetanilida.

Lote: A3035

CAS: 24K8800

Fórmula: C₈H₉NO₂

Massa Molecular: 151,16

Temperatura de estocagem: ambiente

Ensaio	Especificação	Resultado
Espectro de absorção no infravermelho KBr dispersão 197 k	Comparável ao padrão	De acordo
Espectro de absorção no ultravioleta 5 µg mL ⁻¹ 0,1 N HCl em metanol 197U	Comparável ao padrão	De acordo
Pureza	Entre 98 e 101%	100,4%

ANEXO D – Certificado de qualidade Sigma-Aldrich nº 027K2097

Insumo: Amoxicilina

Lote: 027K2097

CAS: 723-46-6

Fórmula: $C_{10}H_{11}N_3O_3S$

Massa Molecular: 253,28

Temperatura de estocagem: ambiente

Ensaio	Resultado
Ponto de Fusão	166 – 169 °C

ANEXO E – Resultados de análise da amostra de efluente de ETE

Local da coleta: ETE – Araraquara

Data da coleta: 06/12/2006

RESULTADOS ANALÍTICOS

PARÂMETROS	EFLUENTE	PADRÃO EFLUENTE
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg O ₂ L ⁻¹)	265	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg O ₂ L ⁻¹)	66	<60 ^(a)
Remoção DQO (%)	55	-
Remoção DBO (%)	80	>80 ^(a)
pH	7	5 – 9 ^(a,b)
Condutividade (us cm ⁻¹)	730	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	717	-
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	306	-
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	411	-
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	146	-
Sólidos suspensos fixos (mg L ⁻¹)	30	-
Sólidos suspensos voláteis (mg L ⁻¹)	117	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	571	-
Sólidos dissolvidos fixos (mg L ⁻¹)	276	-
Sólidos dissolvidos voláteis (mg L ⁻¹)	294	-
Materiais sedimentáveis Cone Imhoff 1 hora (mL L ⁻¹)	0	<1 ^(a,b)
Substâncias solúveis em hexano (mg L ⁻¹)*	58	<70 ^(b)
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	2,1	-
Turbidez (NTU)	275	-
Cor (Hazen)	600	-
Cloreto (mg Cl L ⁻¹)	57,7	-
Amônia (mg N L ⁻¹)	18,8	<20,0 ^(b)
Nitrato (mg N L ⁻¹)	0,42	-
Nitrito (mg N L ⁻¹)	0,01	-
Nitrogênio total Kjeldahl (mg N L ⁻¹)	39,2	-
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	7,00	-
Remoção nitrogênio total (%)	10	-
Remoção fósforo total (%)	SR	-
Temperatura ambiente (°C)	30	-
Temperatura da amostra (°C)	29	<40 ^(a,b)

Análise do efluente realizada com amostra composta, proporcional à vazão, coletada a cada 2 horas durante 24 horas. SR: sem remoção

Obs: ^(a) Decreto Estadual 8468/76 art. 18.

^(b) Resolução CONAMA 357/2005 art. 34.

* Substâncias solúveis em hexano incluem óleos minerais, vegetais e gorduras animais.

Fonte: DAAE – Departamento Autônomo de Água e Esgotos – Araraquara, Laboratório físico-químico e microbiológico.