

IVONETE ROSSI BAUTITZ

DEGRADAÇÃO DE TETRACICLINA UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON

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

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2006

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Ivonete Rossi Bautitz

Filiação: Antonio Piazza Rossi e Maria Salla Rossi

Naturalidade: Catanduvas-PR

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 26 de agosto de 1980

Estado civil: Casada

R.G.: 7.272.596-4

C.P.F.: 029.887.799-61

Endereço: Avenida Itápolis, 2135 Quitandinha, Araraquara-SP

Telefone: (16) 3322-3720

e-mail: Rossi@posgrad.iq.unesp.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 LICENCIADA EM QUÍMICA.

Curso de licenciatura concluído em 16 de agosto de 2003, nas Faculdades Integradas de Palmas - PR (FACIPAL).

2.2 MESTRADO EM QUÍMICA

Curso de Pós-graduação em Química, Área de Concentração: Química Analítica, concluído em 20 de junho de 2006 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho).

3 TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

3.1 FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de Carbono Orgânico Total (COT). **Eclética Química**.

3.2 BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process – Solar irradiation and matrix effects. Em fase final de redação.

DEDICATÓRIA

A meu esposo Emerson, por sempre me acompanhar na busca dos meus ideais e pelo companheirismo incondicional.

A toda minha família que sempre me incentivou nesta caminhada. Em especial aos meus pais, Antônio e Maria, que em sua simplicidade souberam aceitar a minha escolha e sempre me ajudaram e me apoiaram. As minhas irmãs, Janete e Valdete pela torcida e aos meus sobrinhos amados, Aline e Ricardo.

A família Bautitz, principalmente aos meus sogros, Nair e Neri, por acreditar em mim, pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde, perseverança e oportunidade de buscar um futuro melhor para minha família.

A toda minha família por sempre acreditarem que meus sonhos eram possíveis mesmo quando as dificuldades teimavam em aparecer.

A minha orientadora Raquel, por ter aceitado o desafio de me acompanhar, mostrando-me o caminho com muita paciência, amizade e dedicação.

Aos meus amigos de laboratório que sempre me ajudaram e compartilharam comigo angústias, preocupações, acertos e erros, a cada um agradeço carinhosamente: Alam, Janaína, Jeane, Milady, Silene e Ricardo.

Aos professores Ivan e Henrique que foram os primeiros incentivadores dessa luta.

A minha amiga Mara Nilza que me acolheu de braços abertos na primeira e mais difícil fase desta batalha.

Aos meus amigos Marcus Vinícius e Ana que me receberam em sua casa e sempre me incentivaram a lutar pelo meu sonho.

Aos meus vizinhos, Seu Antonio Comin e Onilde, carinhosamente chamada de dona Nega, que propiciaram dias mais agradáveis aqui em Araraquara graças ao seu carinho e preocupação, dignas de pais.

Ao grupo de Química Analítica Ambiental pela coleta das amostras de água superficial.

Ao Departamento Autônomo de Água e Esgotos de Araraquara por ter cedido as amostras de efluente da estação de tratamento de esgoto.

A CAPES – Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior pela bolsa concedida.

Enfim a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar esse sonho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

Fármacos residuais estão sendo encontrados com frequência em ambientes aquáticos o que pode acarretar problemas ambientais. Dessa forma, neste trabalho foi avaliada uma alternativa para a degradação do antibiótico tetraciclina (TC): a utilização do processo foto-Fenton. O monitoramento da concentração de TC foi feito por análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) e a remoção da carga orgânica foi avaliada por determinações de Carbono Orgânico Total (COT). Dois sistemas de fotodegradação foram empregados, um utilizando radiação artificial e outro solar. Foi avaliada a influência de alguns fatores na fotodegradação de TC ($24,0 \text{ mg L}^{-1}$) como a utilização de ferrioxalato de potássio (FeOx) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ que foram testados como fonte de ferro e apresentaram resultados diferentes. Sob radiação artificial, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ apresentou os melhores resultados pois a total oxidação do composto alvo foi atingida em apenas um minuto de tratamento, enquanto que na presença de FeOx a total oxidação ocorreu em 10 minutos. Quando a concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi variada de $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ foi verificado um decréscimo na remoção de COT de 74% para 47%. Já sob radiação solar, os melhores resultados foram obtidos com FeOx, pois em 30 segundos de tratamento a TC foi totalmente oxidada. Outro parâmetro avaliado foi a influência da concentração de H_2O_2 e a maior concentração estudada (20 mmol L^{-1}) prejudicou a fotodegradação, enquanto que a menor concentração testada ($3,00 \text{ mmol L}^{-1}$) manteve boa remoção de COT (76%) e de oxidação de TC (100%). A degradação de TC foi também avaliada em matrizes como água superficial e efluente de estação de tratamento de esgoto. Nessas matrizes, FeOx sob radiação solar manteve bons resultados para a oxidação de TC, com o qual foram alcançados percentuais de 85 e 74% de remoção de COT na água superficial e efluente de ETE, respectivamente.

Palavras chave: tetraciclina; antibiótico; foto-Fenton; Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

Pharmaceutical residues are being found frequently in aquatic environments what may cause environmental problems. Therefore, in this work an alternative for the degradation of the tetracycline (TC) antibiotic was evaluated: the use of the photo-Fenton process. The monitoring of the TC concentration was made by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analysis and the removal of the organic load was evaluated by Total Organic Carbon determination (TOC). Two systems of photodegradation were employed, one using artificial radiation and other using solar radiation. The influence of some factors in the photodegradation of TC ($24,0 \text{ mg L}^{-1}$) was evaluated such as the use of potassium ferrioxalate (FeOx) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ that were tested as iron source and presented different results. Under artificial radiation, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ presented the best results since total oxidation of the target compound was achieved in only one minute of treatment, while in presence of FeOx the total oxidation occurred in 10 minutes. When the concentration of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was varied from $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ to $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ a decrease in the TOC removal from 74% to 47% was verified. Regarding solar radiation, best results were obtained with FeOx, since in 30 seconds of treatment, the TC was totally oxidized. Other parameter evaluated was the influence of the H_2O_2 concentration. The highest concentration studied (20 mmol L^{-1}) hindered the photodegradation, while the lowest concentration ($3,00 \text{ mmol L}^{-1}$) tested provided good TOC removal (76%) and TC oxidation (100%). The degradation of TC was also evaluated in matrices such as surface water and effluent of sewage treatment plant. FeOx under solar radiation maintained good results for the TC oxidation with which percentages of 85% and 74% of TOC removal were achieved, respectively.

Key Words: tetracycline; antibiotic; photo-Fenton; Advanced Oxidation Processes.

LISTA DE LEGENDAS DAS FIGURAS

- Figura 1-** Dados do mercado farmacêutico brasileiro..... 17
- Figura 2-** Estrutura Química do Cloridrato de Tetraciclina..... 19
- Figura 3-** Possíveis rotas de fármacos no ambiente..... 21
- Figura 4-** Representação esquemática do reator utilizado nos experimentos de fotodegradação de tetraciclina..... 36
- Figura 5-** Espectro de tetraciclina: [tetraciclina] = $4,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 41
- Figura 6-** Cromatograma de tetraciclina: [tetraciclina] = $4,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Condições cromatográficas: fase móvel 0,01 mol L⁻¹ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (72:8:20), detecção em comprimento de onda 355 nm, vazão de 1 mL min⁻¹..... 42
- Figura 7-** Curva Analítica para determinação de tetraciclina. Condições cromatográficas: fase móvel 0,01 mol L⁻¹ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (72:8:20), detecção em comprimento de onda 355 nm, vazão de 1 mL min⁻¹..... 43
- Figura 8-** Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [FeOx] = 0,200 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 52
- Figura 9-** Decomposição de H₂O₂ durante degradação de TC em diferentes concentrações de H₂O₂. Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [FeOx] = 0,200 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 54

- Figura 10-** Influência da concentração de FeOx na remoção de COT durante degradação de TC. Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 55
- Figura 11-** Influência da variação da fonte de ferro na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [FeOx] = [Fe(NO₃)₃] = 0,200 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, radiação artificial. *Fenton = [Fe(NO₃)₃] = 0,200 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹; sem irradiação..... 56
- Figura 12-** Influência da variação da fonte de ferro na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [FeOx] = [Fe(NO₃)₃] = 0,200 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 57
- Figura 13-** Decomposição de H₂O₂ durante degradação de tetraciclina com diferentes fontes de ferro. Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [FeOx] = [Fe(NO₃)₃] = 0,200 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 58
- Figura 14-** Influência da concentração de Fe(NO₃)₃ na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 59
- Figura 15-** Decomposição de H₂O₂ durante degradação de TC em diferentes concentrações de Fe(NO₃)₃. Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 60
- Figura 16-** Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de TC (A), na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [Fe(NO₃)₃] = 0,200 mmol L⁻¹, radiação artificial..... 61

- Figura 17-** Decomposição de H_2O_2 durante degradação de TC em diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial..... 62
- Figura 18-** Degradação de TC sob luz solar (A) e remoção de COT (B) Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = [\text{FeOx}] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ 65
- Figura 19-** Influência da matriz na degradação de TC sob radiação artificial (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$ 67
- Figura 20-** Influência da matriz na degradação de TC sob radiação solar (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ 69

LISTA DE LEGENDAS DOS QUADROS E TABELAS

Quadro 1-	Fármacos encontrados no ambiente.....	20
Quadro 2-	Potenciais padrões de redução de algumas espécies <i>versus</i> eletrodo normal de hidrogênio (ENH).....	25
Quadro 3-	Processos Oxidativos Avançados.....	25
Tabela 1-	Recuperações de tetraciclina em cartuchos de extração em fase sólida	48
Tabela 2-	Recuperação de tetraciclina utilizando cartucho Oasis HLB Waters 60 mg.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de vigilância Sanitária

CI – Carbono Inorgânico

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FEBRAFARMA – Federação Brasileira da Indústria Farmacêutica

FeOx – Ferrioxalato

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

POA – Processos Oxidativos Avançados

TC – Tetraciclina

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Medicamentos	16
1.1.1 Antibióticos.....	18
1.1.1.1 <i>Tetraciclina</i>	18
1.2 Contaminação ambiental – Resíduos de fármacos em água	20
1.3 Processos Oxidativos Avançados	23
1.3.1. Ozonização.....	26
1.3.2 Fotólise de H ₂ O ₂	27
1.3.3 Fotocatálise heterogênea.....	29
1.3.4 Processo foto-Fenton.....	30
2 OBJETIVOS	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1 Preparação de ferrioxalato de potássio	35
3.2 Sistema de fotodegradação	35
3.2.1 Artificial.....	35
3.2.2 Solar.....	36
3.3 Amostras de água superficial e de efluente de Estação de tratamento de esgoto	37
3.4 Análises Químicas	38
3.4.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT).....	38
3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	39
3.4.3 Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂).....	39
3.5 Avaliação do método analítico	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Determinação de TC por CLAE	41
4.1.1 Procedimentos testados para interromper a reação.....	43
4.1.2 Extração em fase sólida.....	45
4.2 Avaliação da degradação de TC por processo foto-Fenton	49
4.2.1 Influência da concentração de H ₂ O ₂ na degradação de TC.....	51
4.2.2 Influência da concentração de ferrioxalato na degradação de TC.....	54
4.2.3 Influência da variação da fonte de ferro na degradação de TC.....	56
4.2.4 Influência da concentração de Fe(NO ₃) ₃ na degradação de TC.....	59
4.2.5 Influência da concentração de H ₂ O ₂ na degradação de TC utilizando Fe(NO ₃) ₃	60
4.2.6 Influência da radiação solar na degradação de TC.....	63
4.2.7 Influência da matriz na degradação de TC sob radiação artificial e solar.....	66
5 CONCLUSÕES	70
6 PERSPECTIVAS	72
7 REFERÊNCIAS	73
8 ANEXOS	83

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de ambientes aquáticos por pesticidas, combustíveis, efluentes entre outros, tem sido relatada com frequência há várias décadas na literatura (SHOMAR; MULLER; YAHYA, 2006; MOSCHINI; SANTOS; PIRES, 2005). Atualmente, a mais recente preocupação com a contaminação das águas diz respeito a resíduos de fármacos que estão sendo detectados em diversas regiões do mundo (HERNANDO et al., 2006).

Essa contaminação se deve ao grande uso de medicamentos na medicina humana e veterinária, pois quando esses fármacos são ingeridos nem sempre são totalmente metabolizados, e parte, conseqüentemente, acaba sendo excretada no ambiente. Os efluentes de indústrias farmacêuticas também contribuem para essa contaminação. As classes de medicamentos mais problemáticas são os hormônios e os antibióticos. A feminização de peixes e a indução de doenças como, por exemplo, cânceres estão relacionados com resíduos de hormônios presentes na água. Já os resíduos de antibióticos contribuem para a resistência bacteriana, permitindo que os organismos tornem-se resistentes a fármacos aos quais eram anteriormente sensíveis (BILA; DEZOTTI, 2003).

As estações de tratamento de esgoto (ETE) não são eficientes na remoção destes resíduos. Dessa forma essa contaminação torna-se mais preocupante, pois esses efluentes são lançados diretamente em rios provocando assim, a contaminação das águas superficiais. Considerando o consumo elevado de medicamentos verificado no Brasil na última década (Fig. 1), podemos estimar o impacto desta contaminação nas reservas hídricas. Portanto, faz-se necessário o estudo de processos alternativos que

sejam eficientes e viáveis para a degradação destes contaminantes de modo a preservar esses recursos naturais.

Uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos são os Processos Oxidativos Avançados (POA), pois promovem a geração de radicais hidroxila, agentes fortemente oxidantes. Estes são responsáveis pela degradação ou mineralização de substâncias orgânicas. Dentre estes, destaca-se o processo foto-Fenton por ser eficiente e de simples aplicação.

Nesse trabalho foi avaliada a eficiência do processo foto-Fenton na degradação do antibiótico tetraciclina. A tetraciclina é muito utilizada por possuir um grande espectro de ação e ser eficiente no tratamento de várias doenças. Alguns parâmetros importantes do processo foram estudados, como por exemplo, a fonte e concentração de ferro, a concentração de peróxido de hidrogênio, radiação solar *versus* radiação artificial e a influência da matriz.

1.1 Medicamentos

Os medicamentos surgiram da necessidade de curar doenças graças ao instinto de sobrevivência dos nossos ancestrais. Na antiguidade, embora as práticas terapêuticas estivessem muitas vezes baseadas no misticismo, grande parte do tratamento das doenças envolvia o uso de drogas, principalmente de origem vegetal e animal. A partir do século XIX iniciou-se o isolamento do princípio ativo dos produtos naturais utilizados na medicina popular. Até então, as drogas eram utilizadas em preparações brutas. Com o desenvolvimento da síntese orgânica, no século XX, os fármacos de origem sintética foram substituindo os de origem natural. Nas décadas de

40 a 80 foram introduzidos no mercado farmacêutico dos EUA, 1.165 novos fármacos. Depois deste período houve uma redução do número de novos medicamentos, em parte devido às muitas exigências de testes farmacológicos e toxicológicos e também ao fato de existirem no mercado fármacos eficientes para uma representativa gama de enfermidades (ANSEL; POPOVICH; ALLIN, 2000; SILVA; ALVES; PRADO, 2001).

No Brasil, segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), em 2002 existiam 15.831 medicamentos em comercialização sendo que mais de 1 bilhão de unidades foram vendidas no mercado varejista (Organização Pan-Americana da Saúde, 2005). No período de janeiro a abril de 2006 o mercado farmacêutico brasileiro consumiu mais de 400 bilhões de unidades de medicamentos, conforme dados apresentados pela Federação Brasileira da Indústria Farmacêutica (FEBRAFARMA) (Fig.1).

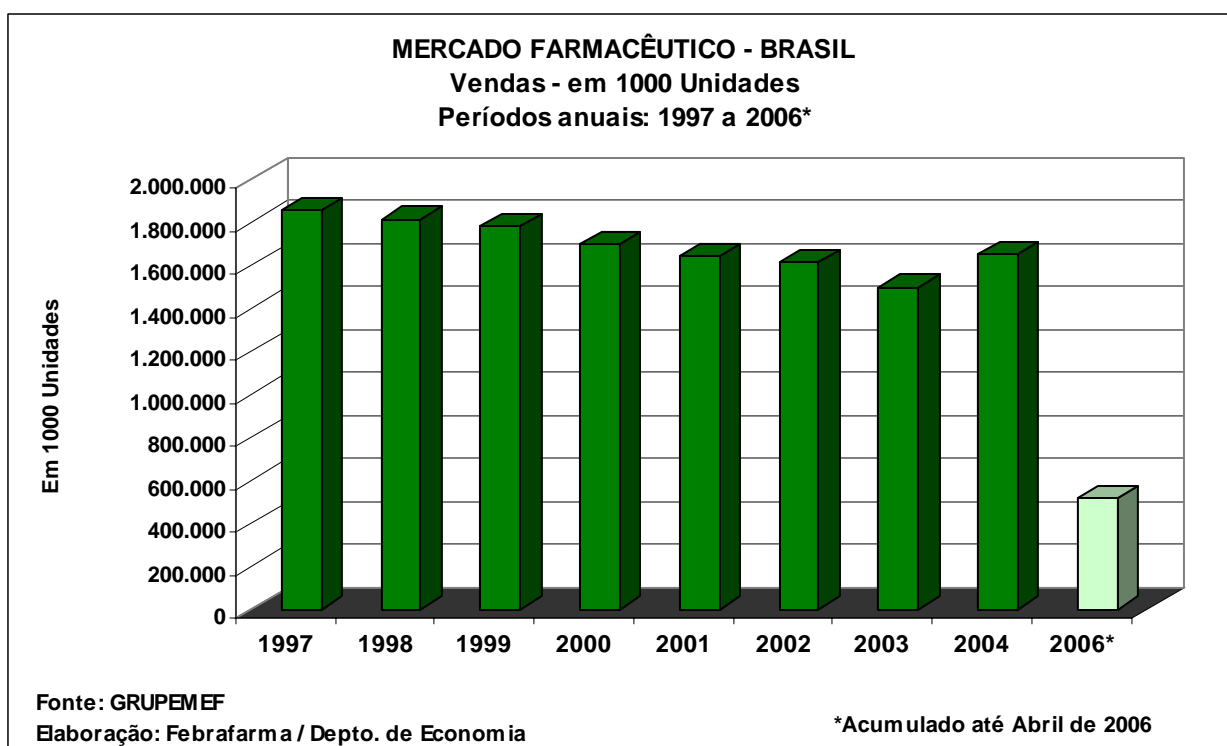


Figura 1: Dados do mercado farmacêutico brasileiro. Fonte: FEBRAFARMA.

Visto o grande consumo de medicamentos no Brasil, a contaminação das águas por esses resíduos é inevitável. Assim é imprescindível que medidas sejam adotadas com o intuito de minimizar ou eliminar esses potenciais contaminantes.

1.1.1 Antibióticos

Antibióticos são uma classe de compostos de grande importância na medicina humana e veterinária, muito utilizados em infecções em geral. O nome antibiótico foi primeiramente usado por Waksman em 1942, que os definiu como substâncias antimicrobianas, geralmente sintetizadas por microorganismos, capazes de agir em pequenas concentrações. Em 1929, Alexander Fleming descobriu a penicilina que revolucionou o tratamento das doenças infecciosas (LACAZ, 1975).

Atualmente grande parte dos antibióticos utilizados ainda são obtidos a partir de microorganismos, mas muitos são sintetizados em laboratórios. O grande número de antibióticos existentes se justifica, pois além de serem utilizados na medicina humana como agentes terapêuticos são também muito empregados na medicina veterinária (TAVARES, 1999).

1.1.1.1 Tetraciclina (TC)

As tetraciclinas constituem um grande grupo de antibióticos que é obtido naturalmente por fermentação com determinados fungos ou por processos semi-sintéticos. A primeira tetraciclina descoberta foi a aureomicina (clortetraciclina), obtida em 1948 a partir de culturas do *Streptomyces aureofaciens*, (DUGGAR, 1948). A

segunda tetraciclina foi descoberta em 1950, a partir de culturas do *Streptomyces rimosus* e foi chamada de terramicina (oxitetraciclina) (FINLAY et al., 1950). A estrutura básica da tetraciclina, obtida pela desalogenação catalítica da clortetraciclina, tornou-se disponível em 1953.

As tetraciclinas livres são substâncias anfóteras cristalinas de baixa solubilidade. Quando disponíveis na forma de cloridratos são mais solúveis. Estas soluções são ácidas e bastante estáveis (TAVARES, 1986). A Figura 2 apresenta a estrutura do Cloridrato de Tetraciclina (também conhecida somente como tetraciclina), composto-alvo deste estudo:

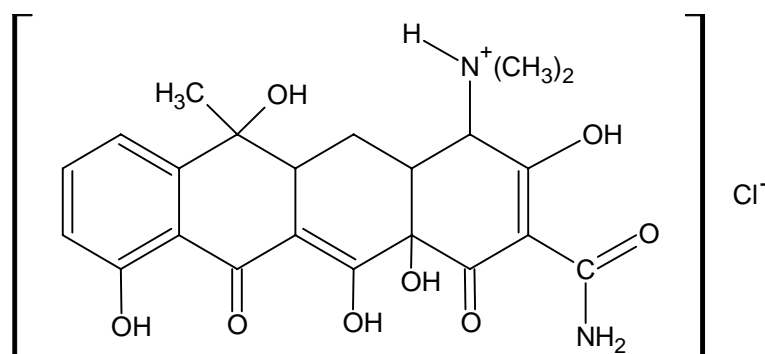


Figura 2: Estrutura Química do Cloridrato de Tetraciclina.

As tetraciclinas mostram-se eficazes contra diversos microorganismos e são quase sempre utilizadas de modo indiscriminado. Seu mecanismo de ação consiste na inibição da síntese protéica bacteriana. São indicadas para doenças como: sinusite, bronquite, cólera, acne, infecções das vias urinárias, febre recorrente, leptospirose entre outras. Estes medicamentos são administrados via oral, e a absorção pelo trato gastrointestinal é irregular. A absorção da TC varia de 60-80% sendo o restante eliminado pelas fezes e urina. A absorção pode ser prejudicada pela quelação com cátions divalentes (KATZUNG, 1998).

1.2 Contaminação ambiental – Resíduos de fármacos em água

A presença de fármacos residuais tem sido detectada com frequência em ambientes aquáticos. O constante monitoramento de águas detectou a presença de várias classes de substâncias em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Mais de oitenta compostos e seus metabólitos foram registrados nos Estados Unidos (HEBERER, 2002). Entre eles estão antilipêmicos, antibióticos, antiinflamatórios, β -bloqueador, hormônios e analgésicos (Quadro 1).

Quadro 1: Fármacos encontrados no ambiente

Classe	Fármaco	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ambiente encontrado	Referência
Antibióticos	Tetraciclina	0,11	Água superficial	Kolpin et al., 2002
	Sulfametoxazol	0,03	Água superficial	Hirsch et al., 1999
Hormônios	Progesterona	0,11	Água superficial	Kolpin et al., 2002
	Estrona	0,009	Efluente ETE	Ternes et al., 1999
Antiinflamatórios	Diclofenaco	40*	Efluente ETE	Lindqvist et al., 2005
	Ibuprofeno	2,37	Água superficial	Roberts et al., 2006
Antilipêmico	Bezafibrato	2,2	Efluente ETE	Ternes, 1998
Anticonvulsivante	Carbamazepina	0,25	Água superficial	Ternes, 1998

* ng L^{-1}

Os fármacos residuais provêm principalmente da medicina humana e veterinária. Esses medicamentos não são totalmente absorvidos pelos organismos e cerca de 50 a 90% são excretados de forma inalterada através das fezes e urina (MULROY, 2001).

Estudos demonstraram que várias dessas substâncias são persistentes no ambiente, não sendo degradadas nas estações de tratamento de esgoto e conseqüentemente, esses resíduos acabam contaminando os ambientes aquáticos (HIRSCH et al., 1999).

A Figura 3 sugere as possíveis rotas de fármacos no ambiente.

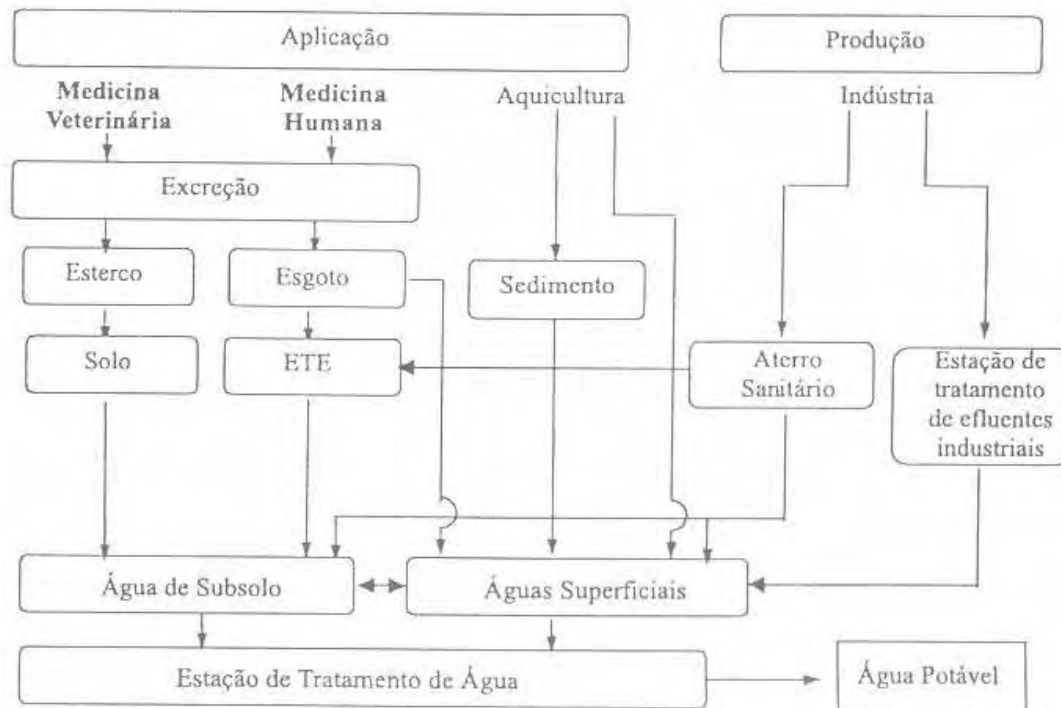


Figura 3: Possíveis rotas de fármacos no ambiente. Fonte: (BILA; DEZOTTI, 2003).

Como podemos ver na figura 3 o destino final destes resíduos é a água potável afetando assim, os seres humanos. Entretanto o risco que esses contaminantes apresentam tornam-se mais preocupantes em relação aos organismos aquáticos, considerando que as concentrações encontradas, embora baixas, afetam diretamente e potencialmente esses seres.

No Brasil, um estudo realizado por Stumpf e colaboradores (1999) detectou concentrações médias de 0,1 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de fármacos nas estações de tratamento de

esgoto. Em outro estudo feito no Brasil, na ETE no Rio de Janeiro, foram encontrados os hormônios 17β -Estradiol, 17α -estinilestradiol e estrona (Ternes et al., 1998).

Muitos grupos de medicamentos estão sendo estudados no que diz respeito à contaminação ambiental, principalmente aqueles que são utilizados em grande escala, como os hormônios e os antibióticos.

Os hormônios lançados no ambiente são responsáveis por sérios problemas tanto para seres humanos quanto para organismos aquáticos. Os perturbadores endócrinos, inclusive os hormônios, estão sendo relacionadas a doenças como câncer de mama, testicular e de próstata, ovários policísticos e redução da fertilidade masculina (CASTRO, 2002). Essas substâncias também são suspeitas de induzir a feminização de peixes se a exposição ocorrer durante o período de diferenciação sexual (JOBILING, 1998).

Os resíduos de antibióticos que são excretados acabam contaminando o ambiente e conseqüentemente possibilitando que as bactérias adquiram resistência a esses fármacos, inclusive em espécies inicialmente consideradas altamente sensíveis, como por exemplo, pneumococos e bacteróides, causando sérios problemas de saúde pública (HIRSCH et al., 1999; KATZUNG, 1998).

Resíduos do antibiótico tetraciclina foram encontrados em concentrações de $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais dos Estados Unidos (KOLPIN et al., 2002) e em concentrações médias de $1,2$ a $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas superficiais na Alemanha (MULROY, 2001).

Embora os resíduos de fármacos sejam encontrados em concentrações muito baixas, fatores como possíveis efeitos sinérgicos e casos de reuso da água podem

umentar a gravidade do problema (JONES; VOULVOULIS; LESTER, 2004; BRIDGEMAN, 2004).

Os processos convencionais de tratamento de esgoto, não são eficientes para eliminar essas substâncias. Vários estudos demonstram que a taxa de remoção de fármacos nas ETE varia muito de acordo com o composto. Ternes (1998) verificou a ocorrência de 32 medicamentos em ETE e rios da Alemanha. A taxa de remoção nas ETE variou de 7% para o anticonvulsivante Carbamazepina a 99% para o analgésico ácido salicílico, sendo que em geral a média de remoção dos compostos estudados foi de 60%. Em um estudo feito no Rio de Janeiro essa taxa variou de 12 a 90% (STUMPF et al., 1999). Já na Finlândia essa variação oscilou entre 9 e 100% para os compostos estudados (LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005).

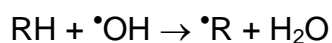
Portanto, é necessário buscar novos processos que possam eliminar os resíduos de fármacos presentes nas ETE, uma vez que são conhecidos os riscos que esses resíduos podem trazer tanto para a saúde humana quanto para o ambiente. Apesar de estes fármacos serem destinados à administração em humanos, organismos aquáticos podem ser afetados pela presença destes compostos no ambiente, pois efeitos secundários considerados de menor importância em humanos podem ter sérias implicações nos organismos aquáticos (BOUND; VOULVOULIS, 2004).

1.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

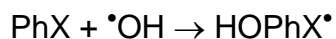
Os Processos Oxidativos Avançados propiciam a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos. Essa oxidação é promovida principalmente por radical hidroxila, além de outros radicais, formados na combinação de oxidantes ou

catalisadores e luz ultravioleta (UV) ou visível. O radical hidroxila é um agente oxidante poderoso, possui potencial padrão de redução de 2,80 V, inferior somente ao flúor (Quadro 2). As reações que envolvem o radical hidroxila e o composto alvo podem ser iniciadas por diferentes reações:

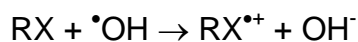
1- A abstração de átomo de hidrogênio que geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos:



2- Adição eletrofilica que ocorre principalmente com insaturados ou aromáticos:



3- Transferência eletrônica que ocorre, por exemplo, com hidrocarbonetos clorados:



Além dessas reações, podem ocorrer também recombinações radicalares que são indesejáveis, pois diminuem a eficiência dos processos de degradação (NOGUEIRA et al., 2006).

Quadro 2 – Potenciais padrões de redução de algumas espécies *versus* eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

REAGENTE OXIDANTE	POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO (V)/E° (ENH)
Flúor	3,06
Radical hidroxila (HO [•])	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993.

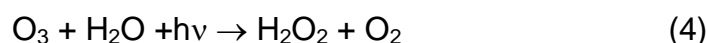
Os principais Processos Oxidativos Avançados são apresentados no Quadro 3:

Quadro 3: Processos Oxidativos Avançados

Homogêneos	Ozonização	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /UV O ₃ / H ₂ O ₂ /UV
	Fotólise de H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV
	Reagente de Fenton	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂
	Foto-Fenton	Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ / H ₂ O ₂ /UV-Vis
Heterogêneos	Fotocatálise	TiO ₂ /UV TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV

1.3.1 Ozonização

O ozônio é muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos. O ozônio pode reagir por dois mecanismos, oxidação direta de substâncias orgânicas (Eq. 1) ou pela formação do radical hidroxila (Eq. 2 e 3). O processo via radicalar é muito mais eficiente na oxidação dos compostos devido ao alto potencial de oxidação do radical OH (Quadro 2). Este radical também pode ser formado na presença de radiação ultravioleta (UV) (Eq. 4 e 5) e pela combinação de O₃ e H₂O₂ na presença ou ausência de radiação UV (MASTEN; DAVIS, 1994; FREIRE et al., 2000).



O ozônio é um poderoso oxidante e um eficiente bactericida há muito utilizado em desinfecção de água potável. Entretanto devido à baixa solubilidade em água podem ocorrer limitações de transferência de massa, prejudicando a eficiência do processo (DOMENECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Este processo tem sido aplicado a várias classes de substâncias orgânicas inclusive a fármacos. Andreozzi e colaboradores (2005) estudaram a degradação do antibiótico amoxicilina ($5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) utilizando o processo de ozonização. O pH foi ajustado para 5,5, indicando assim que a reação é direta com o substrato visto que reações via radical hidroxila ocorrem em meio básico. Estes pesquisadores observaram

que após 4 minutos de tratamento, 90% de carbono orgânico total (COT) foi removido. O principal produto de degradação observado foi o ácido 2-(p-hidroxifenil) acético, formado após a quebra do anel fenólico.

Alaton e colaboradores (2004) avaliaram a eficiência dos processos O_3/OH^- e O_3/H_2O_2 combinado com processos biológicos no tratamento de efluente de formulação do antibiótico penicilina. O sistema O_3/H_2O_2 foi cerca de 50 vezes mais eficiente que O_3 a pH 10,5, diminuindo 83% da demanda química de oxigênio (DQO). Depois deste pré-tratamento o efluente passou pelo processo biológico por 24 horas e constatou-se que a DQO diminuiu 84% utilizando O_3 e 79% utilizando o sistema O_3/H_2O_2 . Em um outro trabalho o efluente de formulação de penicilina apresentou diminuição de 82% da DQO depois de 2 horas de ozonização e 51% de remoção de COT em pH 12 após 1 hora de tratamento (ARSLAN-ALATON; CAGLAYAN, 2005).

Além desses fármacos outros foram degradados por meio da ozonização como, por exemplo, 17β - estradiol e o bisfenol A, sulfonamidas, diclofenaco, naproxen, ácido clofíbrico, iopamidol, carbamazepina (IRMAK; ERBATUR; AKGERMAN, 2005; HUBER et al., 2005; ANDREOZZI et al., 2003a; TERNES et al., 2003; MCDOWELL et al., 2005; ZWIENER; FRIMMEL, 2000; BALCIOGLU; OTKER, 2003).

1.3.2 Fotólise de H_2O_2

A fotólise de H_2O_2 pela radiação UV gera radicais hidroxila como mostra a Equação 6 (LIAO; GUROL, 1995).



Embora seja menos eficiente quando comparado a outros POA esse processo é relativamente simples e pode ser utilizado como alternativa para compostos recalcitrantes. Este processo apresenta vantagens como, por exemplo, o H_2O_2 é comercialmente disponível, estável termicamente e muito solúvel em água.

A menor eficiência desse processo se deve ao fato de que o comprimento de onda de absorção máxima do H_2O_2 ocorre em 220 nm, porém normalmente as lâmpadas que são utilizadas são lâmpadas de mercúrio que emitem em 254 nm prejudicando a absorção pelo H_2O_2 . Uma alternativa é a utilização de lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio, que embora elevem os custos, emitem entre 210-240 nm. Outra alternativa é a utilização de altas concentrações de H_2O_2 , porém pode ocorrer a competição do H_2O_2 pelos radicais hidroxila, diminuindo assim a eficiência do processo (DOMENECH; JARDIM; LITTER, 2001).

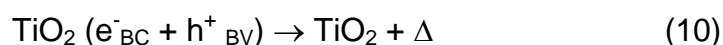
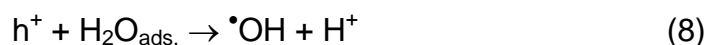
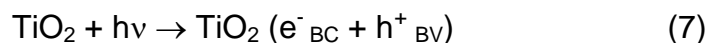
Vogna e colaboradores (2004a) avaliaram a eficiência do processo UV/ H_2O_2 na degradação do anticonvulsivante carbamazepina. A total degradação deste composto e 35% de remoção de COT foram alcançados em aproximadamente 4 minutos de tratamento.

Andreozzi e colaboradores (2003b) estudaram a degradação de paracetamol por UV/ H_2O_2 . Em 4 minutos de experimento obteve-se a total degradação deste fármaco e 40% de remoção de COT.

A degradação do antiinflamatório diclofenaco também foi estudada por sistema UV/ H_2O_2 e apenas 39% de remoção de COT foi obtido em 90 minutos de tratamento. Esse pequeno percentual foi atribuído pelos autores, ao fato de serem formados intermediários recalcitrantes durante o processo de fotodegradação (VOGNA et al., 2004b).

1.3.3 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na absorção direta ou indireta de radiação (UV ou visível) por um sólido semiconductor (catalisador). Na região interfacial entre o sólido excitado e a solução acontecem as reações de degradação ou remoção de contaminantes, sem que o catalisador sofra mudanças químicas (DOMENECH; JARDIM; LITTER, 2001). Um semiconductor é caracterizado por bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre eles chamada de “bandgap”. A absorção de fótons de energia igual ou superior à energia do “bandgap” resulta na promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência (Eq. 7). Estas lacunas mostram potenciais de oxidação bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Eq. 8-9), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor, e o processo de recombinação do par elétron-lacuna inativando os sítios oxidantes e redutores formados, liberando calor (Eq. 10):



Vários semicondutores possuem propriedades para atuarem como fotocatalisadores e os mais usados são TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 . Entre todos os fotocatalisadores o TiO_2 é o mais utilizado, pois apresenta uma alta estabilidade química que o torna apto para ser utilizado em uma ampla faixa de pH.

Coleman e colaboradores (2004) estudaram a degradação de três hormônios: 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol e estrona, com concentração inicial de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, por fotocatalise heterogênea. O reator utilizado consiste basicamente de dióxido de titânio imobilizado e uma lâmpada de mercúrio de alta pressão. A total oxidação destes fármacos foi obtida em 55, 50 e 60 minutos de tratamento, respectivamente.

A degradação do antibiótico sulfametazina também foi estudada por fotocatalise heterogênea. Ao utilizar $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 os pesquisadores observaram 35% de oxidação deste fármaco em 60 minutos de experimento, enquanto que utilizando ZnO $1,0 \text{ g L}^{-1}$ como catalisador ocorre total oxidação nesse mesmo tempo (KANIOU et al., 2005).

Outros fármacos também foram degradados por fotocatalise heterogênea. Entre eles, tetraciclina, sulfonamidas, carbamazepina, ácido clofíbrico, iomeprol e iopromida (ADDAMO et al., 2005; CALZA et al., 2004; DOLL; FRIMMEL, 2004, 2005 a, b).

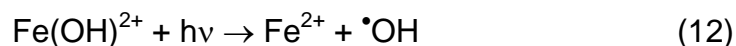
1.3.4 Processo foto-Fenton

A reação entre íons ferro e peróxido de hidrogênio foi observada pela primeira vez por Henry J. Fenton em 1894, na oxidação do ácido tartárico (FENTON, 1894). O poder oxidante da reação foi atribuído ao radical hidroxila formado pela decomposição

catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido, como mostra a Equação 11 (HABER; WEISS, 1934):



No processo foto-Fenton a velocidade das reações de oxidação pode ser aumentada com a incidência de radiação na amostra. Os íons ferro em solução estão na forma de espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. A irradiação destas espécies promove a transferência de um elétron do ligante para o metal, conhecida como transferência de carga ligante-metal, proporcionando assim, a formação do radical hidroxila (Eq. 12):



Dessa forma a irradiação provoca além da formação de $\cdot\text{OH}$, a fotorredução do Fe^{3+} regenerando Fe^{2+} para continuar o ciclo (Eq. 11), aumenta a decomposição de H_2O_2 pela absorção de irradiação ultravioleta e também promove a fotólise de complexos orgânicos de Fe(III) gerados durante a decomposição (PIGNATELLO, 1992).

O processo foto-Fenton apresenta várias vantagens como por exemplo, simplicidade, abundância e não toxicidade do ferro utilizado como catalisador. O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo e não ocasiona problemas ambientais. Além disso, dentre os POA, é o processo que apresenta o menor custo operacional. É aplicado à degradação de várias classes de compostos, entre elas, aromáticos clorados, alifáticos, PCBs, fenóis, nitroaromáticos, pesticidas (RODRIGUEZ et al., 2005; MOMANI, 2006; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; LAPERTOT et al., 2006).

Entretanto, o pH influencia diretamente a eficiência do processo foto-Fenton, pois em valores menores que 2,5 altas concentrações de H^+ podem seqüestrar o radical

hidroxila e em valores maiores que 3,0 ocorre a precipitação de Fe(III). Dessa forma, essa é a principal limitação desse processo, pois é necessário o ajuste de pH e a posterior neutralização para descarte do efluente (PIGNATELLO, 1992).

A utilização de complexos de ferro no processo foto-Fenton tem sido considerada vantajosa pois contribui para o aumento da eficiência da absorção da luz estendendo a banda de absorção para a região do visível, além de que permite que as reações de Fenton aconteçam numa faixa mais ampla de pH (ZUO; HOIGNE, 1992).

O ferrioxalato de potássio (FeOx) é muito utilizado como fonte de ferro pois além das vantagens anteriormente citadas, a irradiação de FeOx apresenta rendimento quântico de geração de Fe(II) 1,24 em 300 nm enquanto a irradiação de aquo-complexos de ferro possui rendimento quântico de geração de Fe(II) 0,14 em 313 nm (FAUST; HOIGNE, 1990). Isso significa que a fotorredução de Fe(III) a Fe(II) é muito mais favorecida quando FeOx é irradiado, disponibilizando assim, Fe(II) para a continuação do ciclo e a conseqüente geração de $\cdot\text{OH}$.

Vários trabalhos evidenciam a maior eficiência do ferrioxalato em processos de degradação. Trovó, Villa e Nogueira (2005), verificaram a maior eficiência do ferrioxalato na degradação dos herbicidas diuron e tebutiuron por processo foto-Fenton. A mineralização de diuron e tebutiuron é obtida utilizando FeOx e uma dose UV 3,4 J cm^{-2} , entretanto quando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ é utilizado ocorre apenas 40 e 3% de degradação, respectivamente.

Arslan, Balcioglu, Bahemann (2000), verificaram a maior eficiência do complexo ferrioxalato em relação a sal de ferro, na degradação de uma mistura de tintas por processo foto-Fenton. O processo utilizando FeOx foi cerca de 2,5 vezes mais eficiente,

removendo 75% de COT em 60 minutos de tratamento, enquanto que utilizando o sal de ferro, a remoção de COT alcançou apenas 30%.

A radiação solar é utilizada no processo foto-Fenton graças à absorção das espécies de ferro presentes em comprimentos de onda de até 500 nm. Os complexos de ferro são vantajosos, pois apresentam alta absorção na região do UV-visível. Dentre os complexos de ferro utilizados, o FeOx é muito empregado pois apresenta alta absorção na região UV-visível (até 480 nm), utilizando assim mais eficientemente essa radiação o que permite o uso da radiação solar, reduzindo consideravelmente os custos com energia.

Na literatura existem poucos trabalhos sobre degradação de fármacos utilizando o processo foto-Fenton. Entre eles podemos destacar um estudo sobre a degradação do antiinflamatório diclofenaco. Os resultados obtidos pelos pesquisadores demonstraram que a degradação deste fármaco é alcançada em 60 minutos de experimento e a mineralização aproximadamente em 100 minutos de irradiação solar (PÉREZ-ESTRADA et al., 2005). Em um outro trabalho, a degradação do hormônio dietilbestrol foi estudada. O efeito do pH e da razão Fe(III)/oxalato foram estudados e demonstraram serem parâmetros importantes no processo de fotodegradação. Após 240 minutos de tratamento aproximadamente 50% da concentração inicial do fármaco é degradada (ZHOU; WU; DENG, 2004).

2 OBJETIVOS

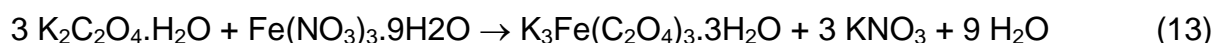
O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação de tetraciclina utilizando o processo foto-Fenton. Neste estudo foram avaliados os seguintes parâmetros:

- Fonte e concentração de ferro;
- Concentração de H_2O_2 ;
- Radiação artificial versus solar;
- Efeito da matriz.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação de ferrioxalato de potássio ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$)

O ferrioxalato de potássio (FeOx) foi sintetizado pela reação entre oxalato de potássio ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – Nuclear) e nitrato de ferro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – Merck), conforme Equação 13 (CALVERT; PITTS, 1966):



Foram adicionados com agitação 17,0 mL da solução de nitrato de ferro 1,76 mol L⁻¹ a 50,0 mL da solução de oxalato 1,80 mol L⁻¹. Houve o aparecimento de coloração verde característica do complexo ferrioxalato de potássio. Nesta solução foi adicionado um pequeno cristal de FeOx como primeiro núcleo para cristalização. O complexo foi recristalizado três vezes em água e um rendimento médio de 78% foi obtido.

3.2 Sistemas de fotodegradação

3.2.1 Artificial

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. Foi utilizada uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência com emissão máxima em 365 nm e irradiância média (320-400 nm) igual a 19 W m⁻², medida utilizando um radiômetro PMA 2100. A solução foi bombeada para a base do reator por meio de uma bomba

peristáltica a uma vazão de 80 mL min^{-1} e recirculada no sistema, como mostra a Figura 4. O experimento foi feito diluindo-se a solução estoque de TC para a concentração desejada ($4,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$ de TC o que corresponde a 13 mg L^{-1} de carbono) e em seguida adicionando-se a fonte de ferro e ajustando o pH para 2,50 com H_2SO_4 (Synth) em todos os experimentos, tendo em vista que o processo foto-Fenton apresenta maior eficiência nesse valor (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000; PIGNATELLO, 1992). Por último foi acrescentado o H_2O_2 (Synth) e iniciada a agitação e a recirculação da solução. Após o completo preenchimento do reator a lâmpada foi ligada. Foi utilizado para os experimentos de fotodegradação o princípio ativo cloridrato de tetraciclina ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$).

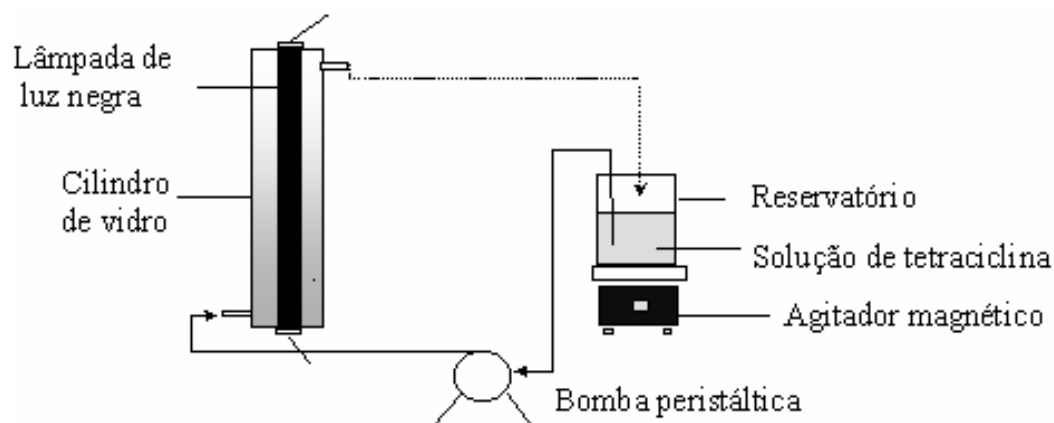


Figura 4: Representação esquemática do reator utilizado nos experimentos de fotodegradação de tetraciclina.

3.2.2 Solar

Os experimentos sob radiação solar foram feitos em um frasco aberto de vidro transparente de 6 cm de altura e 13 cm de diâmetro, sob agitação magnética. O volume de 500 mL de solução foi diretamente irradiado após adição dos reagentes, conforme

descrito anteriormente. A intensidade luminosa e a dose UV foram medidas com o radiômetro anteriormente citado, com o sensor posicionado horizontalmente. Os experimentos foram realizados no verão entre 10 e 14 horas na cidade de Araraquara - Brasil (22° S 48° W). A irradiância solar nesses experimentos variou entre 1,5 e 2,0 mW cm⁻².

3.3 Amostras de água superficial e de efluente de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE)

Os processos de degradação de contaminantes são sempre desenvolvidos visando uma possível aplicação, dessa forma a avaliação de fatores como a influência da matriz é de extrema importância.

Para verificar essa influência na degradação de TC foram utilizadas duas matrizes provenientes de água superficial e de efluente de ETE. Essas amostras foram coletadas e gentilmente cedidas pelo grupo de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química de Araraquara.

A amostra de água superficial foi coletada na Represa Fucci na cidade de Taquaritinga - SP em 16 de fevereiro de 2006 e apresentou 0,250 mg L⁻¹ de ferro dissolvido, o que corresponde a $4,50 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Essa amostra atende aos padrões estabelecidos pela resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Brasil (2005) para rios de classe 2, que são destinados ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional. No anexo 1 podemos verificar diversos parâmetros analisados para essa amostra.

O efluente de ETE foi coletado na cidade de Araraquara – SP em 21 de fevereiro de 2006 pelo Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE). Esse efluente

apresentou 85% de remoção de DBO, pH entre 5 e 9, e temperatura de 31°C enquadrando-se assim na resolução 357 do Brasil (2005). O anexo 2 apresenta outros parâmetros analisados para essa amostra.

Essas amostras foram fortificadas com o analito antes dos experimentos e a concentração utilizada foi a mesma dos experimentos feitos em água deionizada como matriz (24,0 mg L⁻¹). O pH das amostras foi ajustado para 2,50 no início dos experimentos.

3.4 Análises Químicas

3.4.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

A degradação de TC foi monitorada por determinações de carbono orgânico total em um analisador de carbono TOC 5000A – Shimadzu. Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680°C e sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de carbono inorgânico a amostra injetada reage com ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO₂ e detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O COT é dado pela subtração de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). Padrões de CI e CT foram preparados e armazenados conforme instruções do manual do equipamento.

A concentração de COT refere-se à tetraciclina, produtos orgânicos de sua degradação e também a oxalato quando da utilização de FeOx como fonte de ferro. As amostras foram analisadas imediatamente antes do experimento e após a retirada de alíquotas de 3,50 mL.

3.4.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Outra técnica utilizada para o monitoramento da concentração de tetraciclina durante os experimentos foi a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em fase reversa com detecção por absorção no ultravioleta. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Varian ProStar 230 com detector UV-Vis ProStar 310, coluna Luna 5 μ C-18 fase reversa (250 X 4,60 mm) (Phenomex).

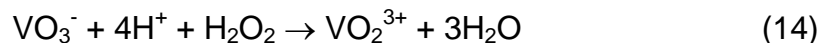
Três condições cromatográficas foram testadas: vazão 2,0; 1,5 e 1,0 mL min⁻¹, comprimento de onda de detecção de 276 e 355 nm e fase móvel ácido oxálico 0,1 mol L⁻¹ (pH = 2):metanol:acetonitrila (85:10:5) (LIANG; DENTON; BATES, 1998); 0,1 mol L⁻¹ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (75:18,75:6,25); 0,01 mol L⁻¹ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (72:8:20) (RUELA et al., 2005).

3. 4. 3 Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

A concentração de peróxido de hidrogênio residual é um parâmetro importante no processo de fotodegradação de contaminantes orgânicos por processos oxidativos avançados que envolvam a adição deste oxidante, 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 mini-1240) pela geração de peroxovanádio (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005) formado pela reação do

peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio, como mostra a Equação 14, com o máximo de absorção em 450 nm.



Solução de metavanadato de amônio 0,0600 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,560 mol L⁻¹ foi preparada sob agitação e aquecimento. Para análise, foram adicionados de 4,00 a 6,00 mL de amostra em 1,03 mL de metavanadato de amônio (Vetec) e completado o volume com água deionizada para 10,00 mL.

3.5 Avaliação do método analítico

Para o monitoramento da concentração de TC durante o processo de degradação é necessário interromper a reação a fim de armazenar as amostras para posterior análise por CLAE. A ausência de irradiação não é suficiente para interromper a degradação, pois a reação de Fenton ocorre nesta condição. Dessa forma, é necessária a utilização de outros procedimentos. Foi avaliada então, a utilização de um agente precipitante constituído de 0,10 mol L⁻¹ de Na₃PO₄, 0,10 mol L⁻¹ de KI e 0,10 mol L⁻¹ de Na₂SO₃ (Synth) para consumo do peróxido residual e precipitação de ferro. Foi avaliada também a adição de metanol para consumo de radical hidroxila.

Extrações sólido-líquido também foram testadas a fim de extrair a TC do meio oxidante e parar a reação. Para estas extrações foram testados cartuchos Sep-Pak C-18 Waters, Strata X Phenomenex e Oasis HLB Waters.

Algumas amostras foram retiradas do experimento, filtradas em membranas Millipore 0,45 μm e analisadas imediatamente por CLAE para comparação com os métodos testados e para obtenção de dados do processo de fotodegradação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação de TC por CLAE

Para o monitoramento da concentração de TC durante os experimentos de fotodegradação foi utilizada a técnica de CLAE. Estudos foram feitos para determinar a melhor fase móvel: a mistura ácido oxálico:metanol-acetonitrila (85:10:5) foi testada a uma vazão de 2 mL min^{-1} e comprimento de onda de detecção 276 nm . Porém devido à alta pressão atingida no sistema, a vazão foi diminuída para $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ e a proporção da fase móvel foi alterada para 75% de ácido oxálico e 25% metanol-acetonitrila (2:1). O comprimento de onda de detecção foi definido de acordo com o espectro de absorção da tetraciclina, como mostra a Figura 5:

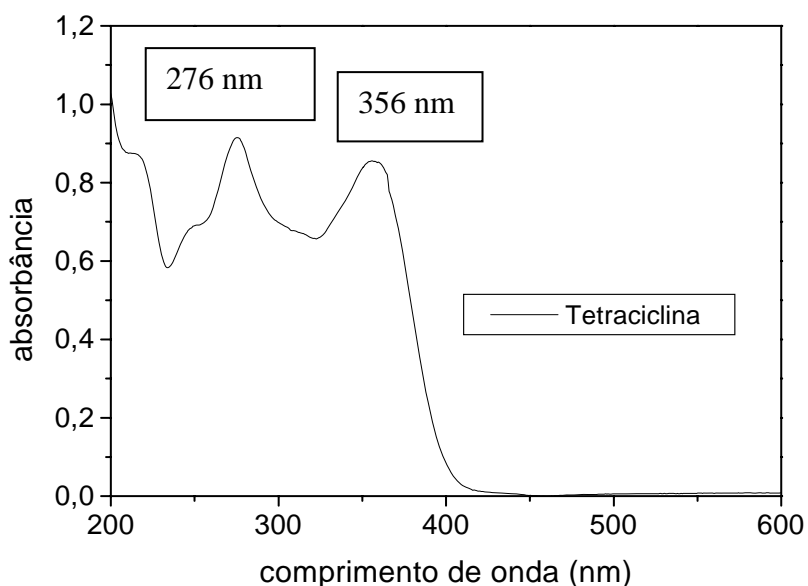


Figura 5: Espectro de absorção de tetraciclina: $[\text{tetraciclina}] = 4,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Entretanto na concentração de $4,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e com detecção em 276 nm nenhum pico foi observado, pois, devido ao ácido oxálico da fase móvel também

absorver nesta região a linha base estava muito alta impossibilitando a visualização do pico. Testou-se então o comprimento de onda 355 nm, e o tempo de retenção foi de 12 minutos. Porém com o intuito de diminuir o tempo de corrida e a quantidade de solventes utilizada, outra condição foi testada: fase móvel 0,01 mol L⁻¹ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (72:8:20), detecção em comprimento de onda 355 nm e vazão de 1 mL min⁻¹. Nestas condições o pico foi obtido em 4,1 minutos (Fig. 6) e esta condição foi utilizada para as análises subsequentes.

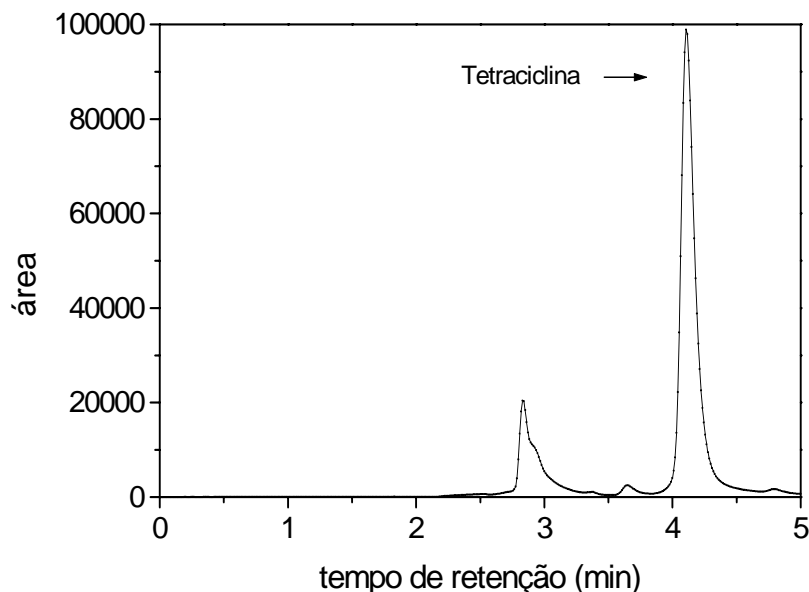


Figura 6: Cromatograma de tetraciclina: [tetraciclina] = $4,90 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Condições cromatográficas: fase móvel 0,01 mol L⁻¹ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (72:8:20), detecção em comprimento de onda 355 nm, vazão de 1 mL min⁻¹.

A Figura 7 apresenta a curva de calibração obtida por CLAE. A partir dos dados da curva de calibração foi possível calcular o limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ). O LD representa a menor concentração da substância em estudo que pode ser detectada e pode ser expresso como: $LD = 3 (s/S)$, onde s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e S é o coeficiente angular da reta.

O LQ é a menor concentração que pode ser quantificada e é expresso como: $LQ = 10$ (s/S). Este método, baseado nos parâmetros da curva analítica, é o mais confiável para determinação do LD e LQ (RIBANI et al., 2004; CURRIE, 1999). Os limites de detecção e quantificação determinados para a tetraciclina foram: $0,31 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente.

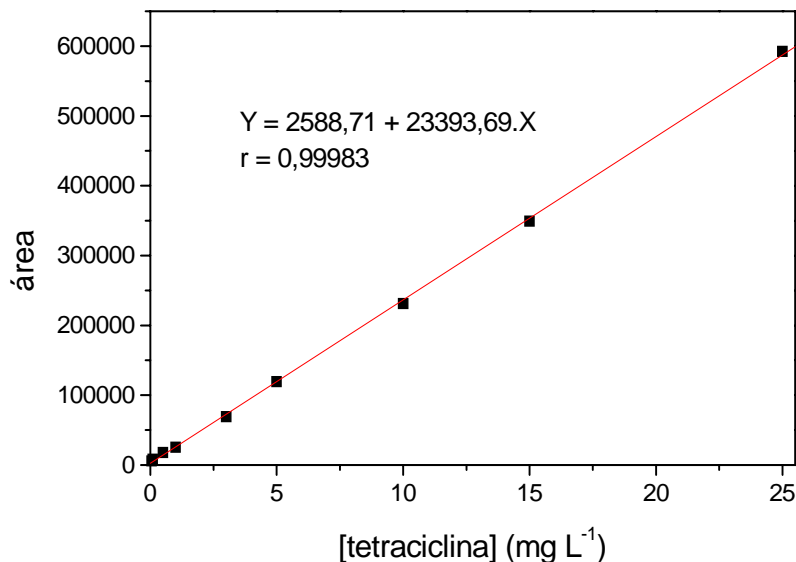


Figura 7: Curva Analítica para determinação de tetraciclina. Condições cromatográficas: fase móvel $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ácido oxálico:metanol:acetonitrila (72:8:20), detecção em comprimento de onda 355 nm , vazão de 1 mL min^{-1} .

4.1.1 Procedimentos testados para interromper a reação

Com a finalidade de parar as reações para posterior análise das amostras, foi testada a utilização de um agente precipitante formado por $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_3PO_4 , $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de KI e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_3 para consumir o peróxido residual e para precipitar íons ferro. Esse procedimento foi proposto por Bossmann e colaboradores (1998) para interromper a degradação de 2,4-xilidina durante o processo foto-Fenton. A concentração do composto alvo utilizada pelos pesquisadores foi $5,41 \text{ mol L}^{-1}$ (COT =

500 mg L⁻¹), FeSO₄.7H₂O foi 6,50 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e de H₂O₂ 5,41 x 10⁻² mol L⁻¹, com ajuste de pH para 3.

Para verificar a eficiência deste procedimento que tem como o objetivo interromper o processo de degradação de TC foi feito um experimento nas seguintes condições: 24,0 mg L⁻¹ de TC, FeOx como fonte de ferro (0,200 mmol L⁻¹), 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e pH 2,50. Das amostras retiradas gradativamente deste experimento parte foi imediatamente analisada por CLAE e em outra alíquota (5 mL) foram adicionados 2 mL de agente precipitante e guardados em frascos âmbar sob refrigeração. Após algumas horas de armazenagem, essas amostras foram novamente analisadas por CLAE e os dados comparados com as amostras injetadas imediatamente após serem coletadas do experimento. Os resultados demonstraram que a reação não foi totalmente interrompida após a adição do agente precipitante, pois a concentração de TC diminuiu 40% após 1,5 h de armazenagem. Embora este procedimento seja proposto para esta finalidade, sob as condições utilizadas para a degradação de TC não apresentou eficácia e portanto não pôde ser utilizado.

Outra tentativa de parar a reação foi a utilização de metanol como sequestrante de radical hidroxila. Balmer e Sulzberger (1999) estudaram a degradação de atrazina por processo foto-Fenton e verificaram que em presença de metanol não se observou nenhum percentual de degradação em 125 minutos de experimento, demonstrando assim que a reação é totalmente interrompida devido ao seqüestro de [•]OH pelo metanol. Com o intuito de utilizar esse procedimento, outro experimento foi feito nas mesmas condições anteriormente descritas. Uma amostra foi retirada do experimento de fotodegradação e subdividida em duas: uma alíquota foi imediatamente injetada no

cromatógrafo e à outra foram adicionados 2 mL de metanol e armazenada sob refrigeração. Após 1 h da adição de metanol a amostra foi analisada e sua concentração comparada à concentração obtida da alíquota analisada imediatamente após ser retirada e observou-se que concentração de TC diminuiu 73%. Portanto, nas condições testadas para a TC, os resultados não foram satisfatórios e este procedimento também não pôde ser utilizado.

4.1.2 Extração em fase sólida

Considerando que não foi possível interromper a reação com os agentes estudados, foram testados cartuchos de extrações em fase sólida com o objetivo de extrair a TC do meio reacional e de armazenar as amostras para posterior análise.

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).

Essas etapas são muito importantes no processo de extração e requerem cuidados para manter a confiabilidade analítica dos dados. Neste trabalho os cartuchos foram acoplados a seringas de vidro e o condicionamento, a aplicação e a eluição foram feitos manualmente. A solução contendo o analito foi colocada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo (Oasis HLB e Strata X) ou pressionada levemente com a seringa de forma a penetrar no cartucho (Sep-Pack), com velocidade de aplicação de aproximadamente 1 mL min^{-1} .

Os padrões de TC foram testados em diferentes concentrações (3-25 mg L⁻¹), pois durante a fotodegradação a concentração vai diminuindo e todos os testes foram feitos em triplicata. A tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os diferentes cartuchos testados.

Os cartuchos Sep-Pack C18 Waters (100 mg) foram testados devido ao grande uso nas extrações de vários compostos. Os cartuchos foram previamente condicionados com 5 mL de metanol (Mallinckrodt - HPLC) em seguida 5 mL de amostra foram percolados pela coluna e a eluição foi feita com 5 mL de metanol. Como podemos observar na tabela 1, esses cartuchos não apresentaram recuperação considerável e nem repetibilidade dos resultados, possivelmente devido ao fato da tetraciclina interagir com o grupo silanol presente (LINDSEY; MEYER; THURMAN, 2001).

Os cartuchos Strata X Phenomenex (30 mg) foram condicionados e eluidos da mesma forma que os Sep-Pack, porém com volume de 1 mL. Esses cartuchos são utilizados para extrações de tetraciclina, mas não apresentaram repetibilidade de resultados na concentração testada, talvez pelos reagentes utilizados no condicionamento e eluição não serem adequados.

Os cartuchos Oasis HLB Waters (30 e 60 mg) são constituídos de um copolímero formado por dois monômeros: o lipofílico divinilbenzeno e o hidrofílico N-vinilpirrolidina, sendo portanto os mais utilizados para extração de TC pois não contêm o grupo silanol. Os cartuchos de 30 mg de adsorvente foram condicionados com 1 mL de metanol, lavados com 1 mL de água deionizada, aplicado 1 mL de amostra, eluidos com 1 mL de metanol e apresentaram recuperação média de aproximadamente 60%. Já os cartuchos com 60 mg de adsorvente foram condicionados com 3 mL de metanol,

lavados com 3 mL de água deionizada, foram aplicados 3 mL de amostra e o percentual de recuperação também foi 60%. Também foi testada a utilização de acetonitrila como eluente e apenas 18% de recuperação foi conseguida.

Outro fator importante a considerar é o pH da solução que deve estar abaixo do pK_{a1} da tetraciclina que é 3,2, pois a recuperação é melhor neste cartucho quando o composto está na fase molecular e não dissociado. Com o ajuste do pH para 2,50 foi possível recuperar 70% da concentração de TC com os cartuchos Oasis. Com esse mesmo cartucho, outro modo de condicionamento e eluição foi testado: a utilização de uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico em metanol para condicionamento e eluição, com ajuste de pH para 2,50 (NOZAL et al., 2004). Como podemos observar na tabela 1 e 2, este foi o melhor resultado conseguido, considerando a repetibilidade, nas concentrações e condições testadas atingindo média de 77% de recuperação (ZHU et al., 2001; ANDERSON; RUPP; WU, 2005; OKA et al., 1985).

Tabela 1: Recuperações de tetraciclina em cartuchos de extração em fase sólida

Cartuchos Testados	Padrão (mg L ⁻¹)	cartucho	Concentração recuperada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)	Média ± Desvio padrão (n=3)
Sep-Pack C18 100 mg	18,2	1	5,37	29,5	45,1 ± 25,7 ¹
		2	5,65	31,0	
		3	13,6	74,7	
	13,8	1	7,28	52,7	43,8 ± 7,69 ¹
		2	5,51	39,9	
		3	5,38	38,9	
	9,01	1	5,38	59,7	59,9 ± 1,03 ¹
		2	5,51	61,1	
		3	5,33	59,1	
	23,5	1	17,2	73,3	48,7 ± 22,0 ¹
		2	9,89	42,1	
		3	7,21	30,7	
	11,1	1	5,35	48,0	48,9 ± 27,5 ¹
		2	8,56	76,9	
		3	2,45	22,0	
	3,25	1	0,20	6,23	9,84 ± 3,41 ¹
		2	0,42	13,0	
		3	0,33	10,3	
Strata X 30 mg	15,9	1	22,5	141	88,7 ± 35,8 ¹
		2	7,54	47,4	
		3	15,3	96,2	
		4	10,2	64,1	
		5	15,1	94,9	
Oasis HLB 30mg	13,8	1	8,30	60,2	59,3 ¹
		2	8,07	58,5	
Oasis HLB 60mg	23,3	1	14,9	63,9	63,2 ¹
		2	14,6	62,5	
		3	4,21	18,0	
	4,65	1	2,28	49,2	49,2 ¹
	23,8	1	17,0	71,6	71,6 ^{1,3}
	21,9	1	19,2	87,7	98,3 ⁴
		2	23,9	109	
5,37	1	4,71	87,7	87,7 ⁴	

1-Metanol foi utilizado para condicionamento e eluição;

2- Acetonitrila foi usada como eluente;

3- O pH da solução foi ajustado para 2,50;

4- Ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹ em metanol foi utilizado para condicionamento do cartucho e eluição da amostra.

Com base nos dados da tabela 1 os cartuchos Oasis HLB Waters (60 mg) foram testados em outras faixas de concentração (5-25 mg L⁻¹). Para o condicionamento e eluição foi utilizada uma solução 0,01 mol L⁻¹ de ácido oxálico em metanol e pH ajustado para 2,5. Os resultados (Tab. 2) demonstram que esse cartucho apresenta aceitável percentual de recuperação e boa repetibilidade, sendo este, portanto o cartucho utilizado neste trabalho.

Tabela 2: Recuperação de tetraciclina utilizando cartucho Oasis HLB Waters 60 mg

Concentração (ppm)-Cartucho	Concentração recuperada	Recuperação (%)	Média±Desvio padrão (n=3)
5,25 – 1	4,11	78,3	
5,25 – 2	4,09	77,9	78,5 ± 0,78
5,25 – 3	4,17	79,4	
14,9 – 1	11,1	73,8	
14,9 – 2	11,9	79,4	77,2 ± 2,9
14,9 – 3	11,8	78,4	
25,2 – 1	19,0	75,5	
25,2 – 2	19,1	75,7	75,7 ± 0,15
25,2 – 3	19,1	75,8	

4.2 Avaliação da degradação de TC por processo foto-Fenton

As concentrações de H₂O₂ e de ferro são parâmetros importantes no processo de fotodegradação. O H₂O₂ quando decomposto promove a geração de radical hidroxila agente responsável pela oxidação dos compostos. A concentração deste reagente é um

fator muito importante, pois quando em excesso compete com o composto alvo pelo radical hidroxila e quando em baixas concentrações diminui a formação deste radical e conseqüentemente pode prejudicar a eficiência do tratamento. O ferro é utilizado como catalisador na decomposição de H_2O_2 e a sua concentração influencia principalmente a velocidade da reação. Baixas concentrações de ferro podem prejudicar a decomposição do H_2O_2 e a conseqüente formação de $\cdot\text{OH}$ enquanto que altas concentrações podem seqüestrar radical hidroxila além de requerer uma etapa adicional ao processo para a remoção de ferro antes do efluente ser descartado.

O estudo desses parâmetros normalmente é realizado com o objetivo de propiciar a máxima eficiência aos processos de degradação. Yang e colaboradores (2005) estudaram a influência da concentração de ferro e de H_2O_2 na eficiência da degradação do composto ftalato dietila (10 mg L^{-1}) por processo foto-Fenton. Os pesquisadores testaram concentrações de H_2O_2 na faixa de 0 a $10 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e observaram que o percentual máximo de degradação (75,8%) foi obtido utilizando a concentração $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A faixa de concentração de ferro testada foi de 0 a $3,33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sendo que o percentual máximo de degradação (75,8%) foi obtido utilizando a concentração $1,67 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Visto a influência que as concentrações de ferro e de H_2O_2 apresentam nos processos de fotodegradação o estudo desses parâmetros é extremamente necessário para a eficiência do processo.

4.2.1 Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de TC

Embora a TC seja encontrada no ambiente em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ (KOLPIN et al., 2002; MULROY, 2001), a concentração $4,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($24,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi escolhida devido às dificuldades analíticas de trabalhar com traços. Além disso, uma vez definidas as melhores condições, o processo será eficaz também para concentrações menores.

Ravina, Campanella e Kiwi (2002) estudaram a degradação do fármaco diclofenaco (20 mg C L^{-1}) utilizando processo foto-Fenton. A influência da concentração de diclofenaco ($10, 20, 40, 80 \text{ mg L}^{-1}$) foi avaliada e constatou-se que as menores concentrações são mais rapidamente degradadas. A menor concentração utilizada foi mineralizada em 20 minutos de experimento enquanto que a maior foi degradada após 60 minutos, demonstrando que quanto menor a concentração maior a velocidade de degradação, sem diminuição na eficiência do processo.

As faixas de concentração de H₂O₂ e de ferro foram escolhidas com base na concentração de TC e da experiência de trabalhos anteriores feitos pelo grupo. Inicialmente foi utilizado FeOx como fonte de ferro devido ao fato de que a TC complexa íons ferro (ALBERT; REES, 1956), pois possui sítios complexantes como nitrogênio e oxigênio, podendo indisponibilizar o ferro para a reação de Fenton. A irradiação de FeOx, no entanto, gera Fe²⁺ continuamente que reage rapidamente com H₂O₂, gerando $\cdot\text{OH}$ (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1996).

As concentrações iniciais de H₂O₂ utilizadas foram 1,00; 3,00; 5,00; 10,0; 20,0 mmol L⁻¹, fixando em 0,200 mmol L⁻¹ a concentração de FeOx. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 8:

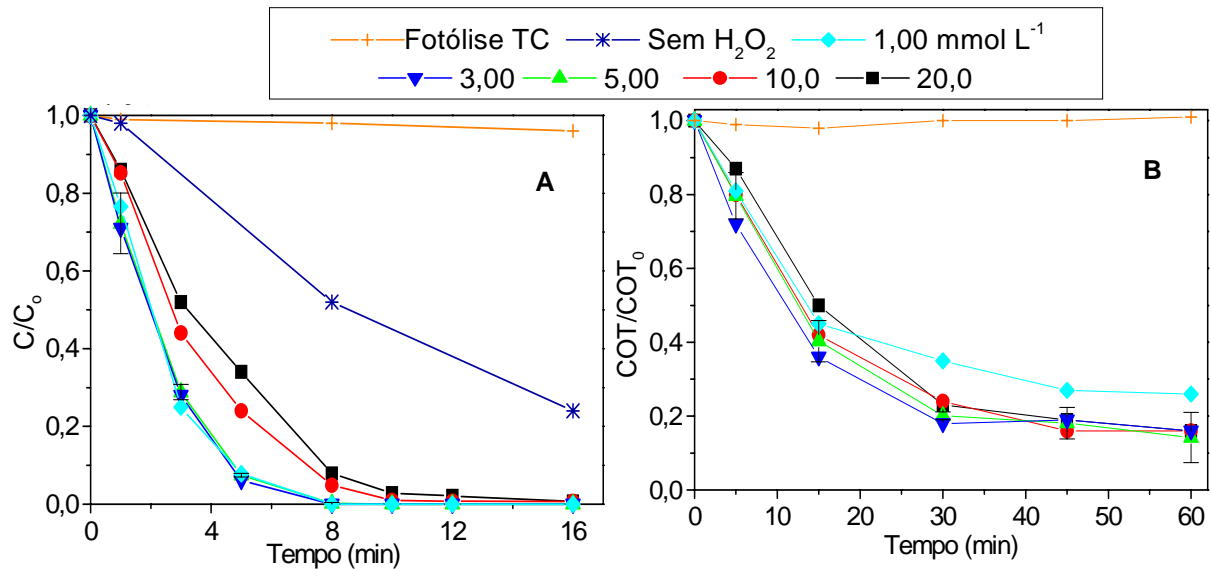
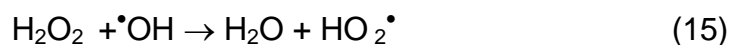


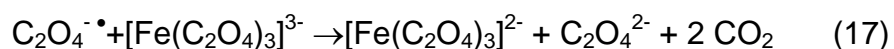
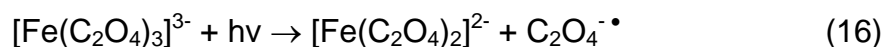
Figura 8: Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [FeOx] = 0,200 mmol L⁻¹, radiação artificial.

Os resultados demonstram que ocorre 100% de oxidação de TC ao final de 8 minutos de tratamento utilizando as concentrações 1,00, 3,00 e 5,00 mmol L⁻¹ e aos 16 minutos utilizando as demais concentrações (Fig. 8A). A variação da concentração de H₂O₂ não influenciou significativamente a remoção de COT que atingiu cerca de 85% em 60 minutos, como mostra a Figura 8B. A menor concentração (1 mmol L⁻¹) apresentou menor eficiência na remoção de COT (74%), pois em 15 minutos de tratamento o H₂O₂ já havia sido totalmente consumido (Fig. 9). Quando a concentração de H₂O₂ aumenta de 1,00 para 3,00 mmol L⁻¹ a remoção de COT é consideravelmente maior, porém quando a maior concentração é utilizada (20,0 mmol L⁻¹) isso não é observado, pois além de não apresentar uma maior remoção de COT, a velocidade da reação é ligeiramente menor no início do tratamento. Uma alta concentração de H₂O₂ pode ocasionar uma competição pelos radicais hidroxila (PIGNATELLO, 1992) diminuindo assim a eficiência do processo, como mostra a Equação 15:



A fotólise da TC em água deionizada também foi investigada a fim de avaliar se o composto é fotolisado e na Figura 8 A,B podemos verificar que a TC não sofre fotólise considerável, justificando assim o tratamento proposto.

No experimento feito na ausência de H_2O_2 a concentração de TC diminuiu 76% da inicial em 16 minutos (Fig 8A), sendo que em 60 minutos de tratamento a TC foi totalmente oxidada (dado não mostrado). A degradação de TC está sendo promovida pelos radicais formados durante a fotólise do FeOx (Eq. 16, 17). Embora esses radicais não apresentem maior potencial de oxidação que o radical hidroxila, o FeOx apresenta maior rendimento quântico de geração de Fe^{2+} e conseqüentemente desses radicais, em comparação com as espécies hidroxiladas de ferro.



O monitoramento da concentração de H_2O_2 demonstrou que ao final de 60 minutos de experimento apenas a concentração $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentava ainda 28% da concentração inicial de H_2O_2 (Fig. 9). Entretanto como discutido anteriormente, essa concentração de H_2O_2 residual não levou a melhores resultados de fotodegradação.

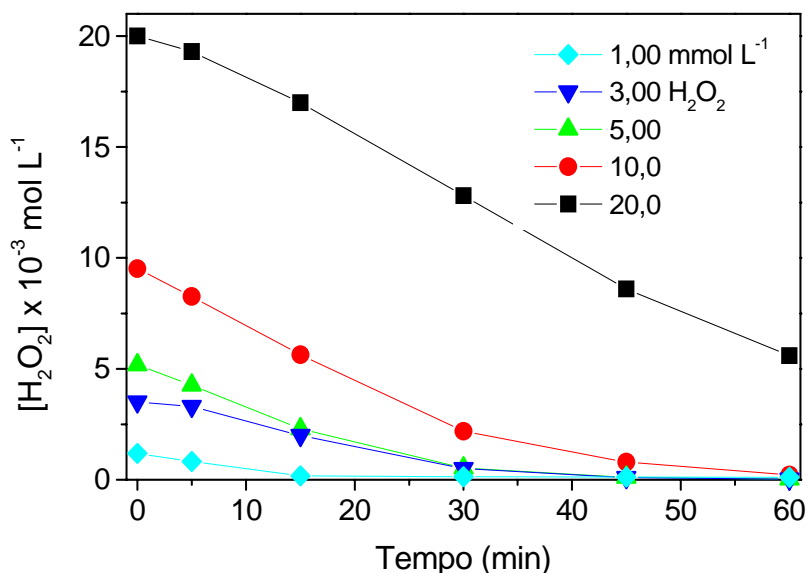


Figura 9: Decomposição de H_2O_2 durante degradação de TC em diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

4.2.2 Influência da concentração de ferrioxalato na degradação de TC

Para verificar a influência da concentração de FeOx na fotodegradação de TC foram estudadas as concentrações 0,500; 0,200; 0,100 mmol L^{-1} . Na Figura 10 podemos observar que a remoção de COT em 60 minutos de experimento é praticamente igual em todas as concentrações de FeOx. O rápido decaimento inicial quando a maior concentração de FeOx foi utilizada indica a fotólise de FeOx como mostram as Equações 16 e 17. Essa reação disponibiliza Fe(II) para a reação de Fenton.

No experimento feito para avaliar se ocorre a remoção de COT durante degradação de TC, sem a utilização de FeOx mas na presença de H_2O_2 , verificamos que não há remoção considerável (Fig. 10).

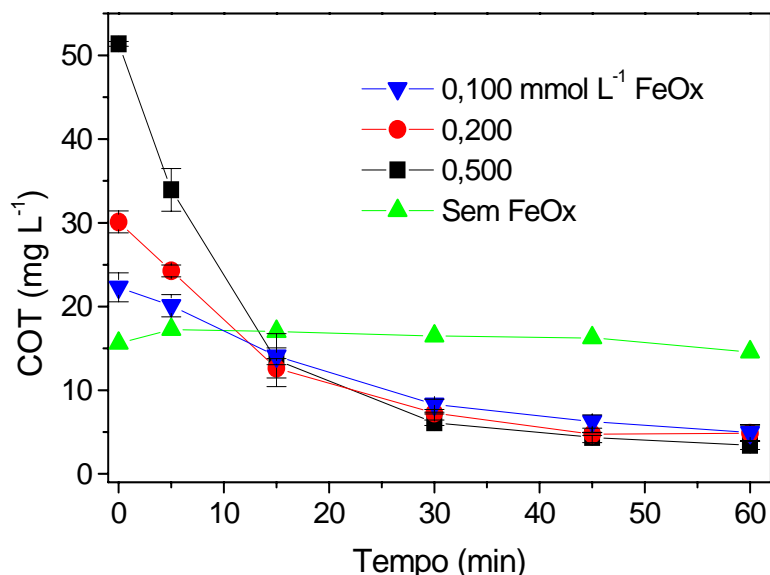


Figura 10: Influência da concentração de FeOx na remoção de COT durante degradação de TC. Condições iniciais: $[TC] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

A Figura 11 apresenta o monitoramento da concentração de H_2O_2 residual, durante o tratamento com variações nas concentrações de FeOx. O consumo de H_2O_2 foi proporcional à concentração de FeOx, pois quanto maior a concentração de FeOx maior foi o consumo de H_2O_2 . Após 30 minutos, utilizando a maior concentração, praticamente todo H_2O_2 já havia sido consumido. Entretanto essas diferenças não se refletiram na remoção de COT uma vez que a partir de 15 minutos, os valores de COT são praticamente os mesmos para as três concentrações de FeOx testadas, atingindo 80-90% de remoção em 60 minutos de experimento. Na ausência de FeOx praticamente não houve consumo de H_2O_2 .

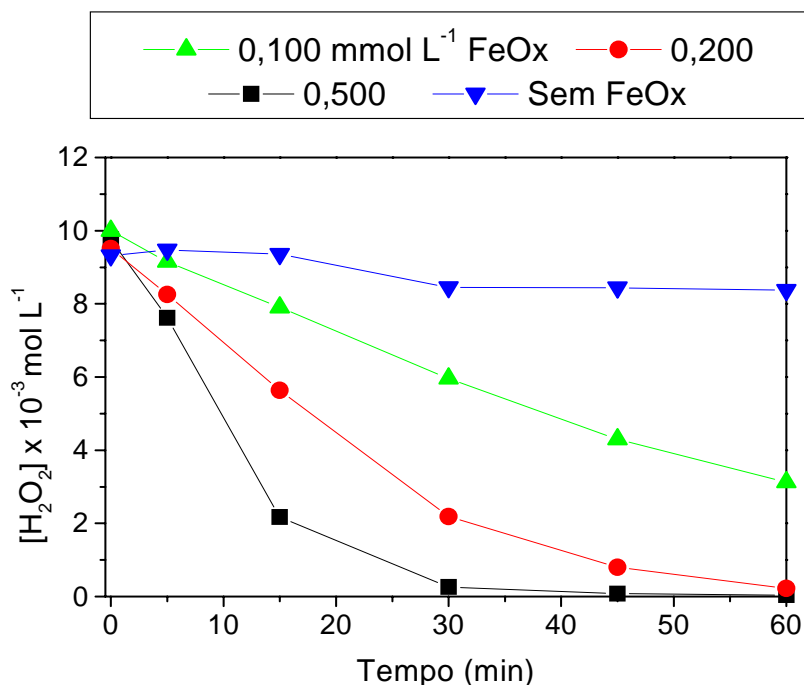


Figura 11: Decomposição de H_2O_2 durante degradação de TC em diferentes concentrações de FeOx. Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

4.2.3 Influência da variação da fonte de ferro na degradação de TC

Estudos recentes demonstram que a fonte de ferro pode ter grande influência na degradação dos compostos por processo foto-Fenton (NOGUEIRA; SILVA; TRÓVO, 2005). Desta forma, duas fontes de ferro foram testadas: FeOx e nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em concentração fixa de $0,200 \text{ mmol L}^{-1}$).

A influência da variação da fonte de ferro foi verificada por CLAE onde a concentração de TC foi determinada durante a radiação artificial (Fig. 12A). Ao contrário da suposição inicial de que o FeOx seria mais eficiente na degradação de TC pelo fato dos íons ferro estarem complexados, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ mostrou-se mais eficaz na degradação de TC, pois oxida totalmente o composto em 1 minuto de experimento enquanto que na presença de FeOx a total oxidação só ocorre em 10 minutos de experimento.

A fonte de ferro não apresentou influência na remoção de COT. Quando a degradação de TC foi comparada utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeOx não observou-se diferença significativa de remoção de COT em 60 minutos de experimento (Fig. 12B). Podemos observar que quando nitrato férrico é utilizado há uma remoção de COT considerável, aproximadamente 65% referente apenas à degradação de TC, uma vez que é a única fonte de carbono neste sistema. Quando se utiliza FeOx verifica-se uma maior porcentagem de degradação (84%) mas isso se deve ao fato de estar ocorrendo a fotólise de FeOx . Este complexo possui seis carbonos e a concentração inicial de COT nas amostras é maior em relação a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (COT inicial = 50% TC e 50% de FeOx). Entretanto isso não implica em maior quantidade de carbono no final do processo, pois, o FeOx é fotolisado em aproximadamente 30 minutos (Fig. 12B).

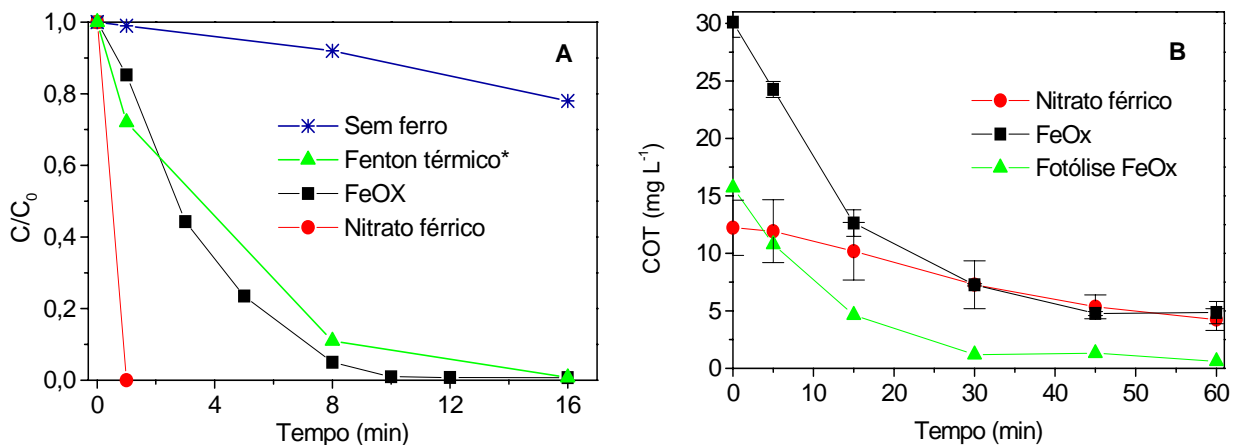


Figura 12: Influência da variação da fonte de ferro na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial. *Fenton = $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; sem irradiação.

Na ausência de ferro, ocorre aproximadamente 22% de degradação de TC em 16 minutos de tratamento (Fig. 12A). Entretanto ao final do experimento (60 minutos) a

TC é totalmente oxidada. Essa fotodegradação ocorre devido à fotólise do H_2O_2 (Eq. 6) que também promove a formação de $\cdot\text{OH}$.

A reação de Fenton, na qual $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e H_2O_2 são utilizados na ausência de irradiação, promove 100% de degradação de TC em 16 minutos de experimento (Fig. 12A). A reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 produz radical hidroperoxila que reage muito lentamente com compostos orgânicos, entretanto gera também Fe^{2+} (Eq. 18 e 19) o qual reage rapidamente com o H_2O_2 produzindo radicais hidroxila (Eq. 11), justificando assim a eficiência do processo (ZEPP; FAUST; HOIGNE, 1992).



O monitoramento da decomposição de H_2O_2 mostra que o FeOx consumiu praticamente todo o H_2O_2 ao final do experimento, mas isso não resultou em melhores resultados com relação à degradação de TC e a remoção de COT (Fig. 13).

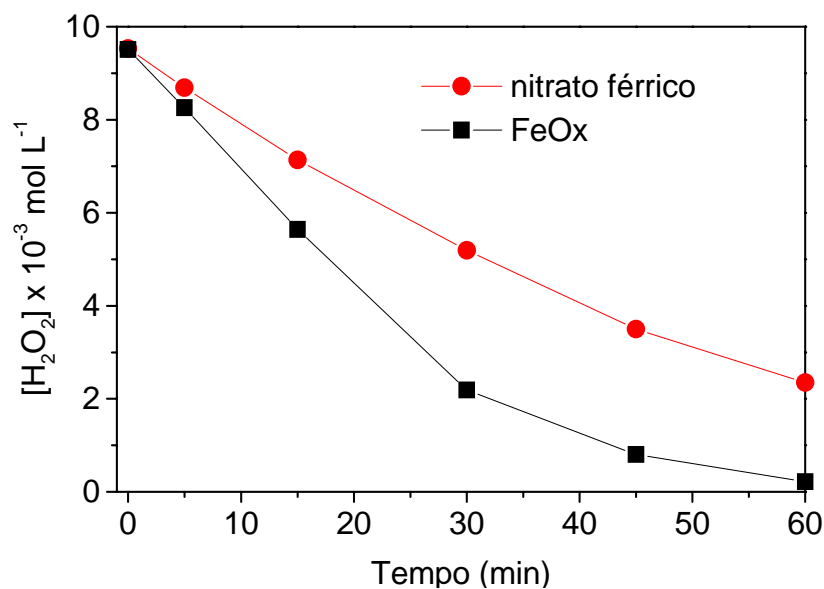


Figura 13: Decomposição de H_2O_2 durante degradação de tetraciclina com diferentes fontes de ferro. Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

4.2.4 Influência da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na degradação de TC

Considerando que os melhores resultados de degradação de TC foram obtidos utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, foram testadas duas concentrações ($0,100$ e $0,200 \text{ mmol L}^{-1}$) para verificar a influência na eficiência do processo. O monitoramento da concentração de TC por análises cromatográficas evidencia a eficiência da maior concentração de ferro, pois o composto alvo é totalmente oxidado em apenas 1 minuto de tratamento (Fig. 14A).

A remoção de COT também é menor quando a concentração $0,100 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ é utilizada alcançando apenas 47% em 60 minutos de tratamento. A maior concentração de ferro remove 72% de COT em 60 minutos, sendo este um resultado significativo, pois a diminuição da carga orgânica é um parâmetro importante no processo de degradação (Fig. 14B). A utilização da menor concentração de ferro limita a decomposição catalítica do H_2O_2 (Eq. 11) e conseqüentemente a remoção de COT.

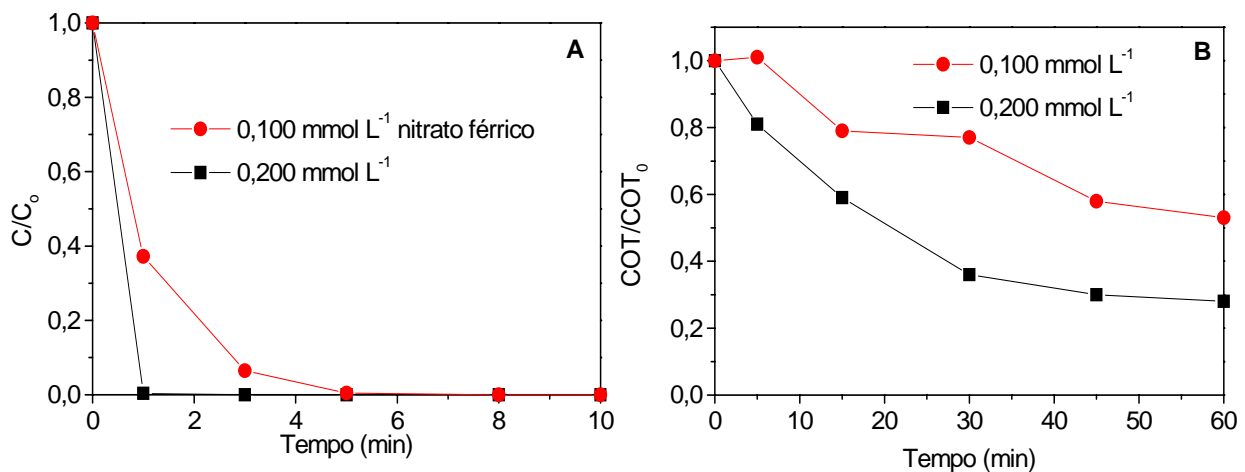


Figura 14: Influência da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na degradação de TC (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

O consumo de H_2O_2 é maior quando se utiliza $0,200 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrato, como mostra a Figura 15. Certamente isso ocorre porque a maior concentração de íons ferro promove maior decomposição de H_2O_2 , gerando $\cdot\text{OH}$.

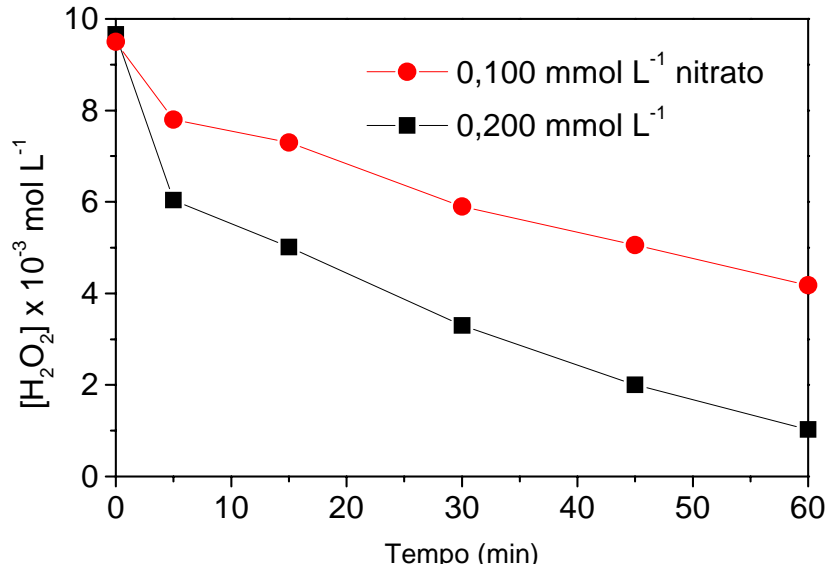


Figura 15: Decomposição de H_2O_2 durante degradação de TC em diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

Concentrações maiores de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ não foram testadas pois segundo a resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Brasil (2005), o limite de ferro em efluentes é de 15 mg L^{-1} o que corresponde a $0,267 \text{ mmol L}^{-1}$. Assim uma concentração superior à citada ultrapassaria o limite permitido no Brasil. Evidentemente o ferro pode ser retirado do efluente, entretanto isso requer custos adicionais o que contraria os propósitos desse trabalho.

4.2.5 Influência da concentração de H_2O_2 na degradação de TC utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

A influência da concentração de H_2O_2 utilizando como fonte de ferro nitrato férrico também foi estudada, uma vez que esta fonte de ferro mostrou-se mais eficiente

na degradação de TC sob radiação artificial. As concentrações 3,00; 5,00; 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ foram avaliadas e o monitoramento da concentração de TC demonstrou a eficiência do processo em todas as concentrações testadas, pois em aproximadamente 1,5 minutos de tratamento o composto alvo foi totalmente degradado (Fig. 16A). As concentrações testadas não apresentaram diferenças significativas em relação à remoção de COT, alcançando 70-80% de remoção em 60 minutos de tratamento (Fig. 16B).

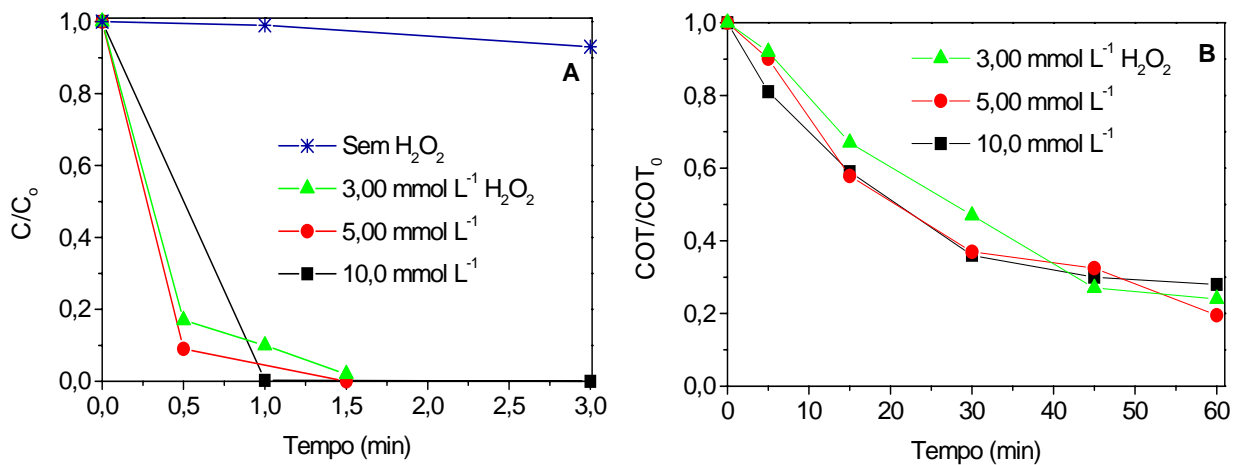
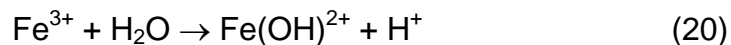


Figura 16: Influência da concentração de H₂O₂ na degradação de TC (A), na remoção de COT (B). Condições iniciais: [TC] = 24,0 mg L⁻¹; [Fe(NO₃)₃] = 0,200 mmol L⁻¹, radiação artificial.

Na ausência de H₂O₂ a degradação de TC não é muito significativa nos minutos iniciais do processo de fotodegradação (Fig. 16A), embora após 60 minutos o percentual de degradação alcance 44%. O Fe(III) pode gerar radical hidroxila (Eq. 20 e 21) mesmo na ausência de H₂O₂ e conseqüentemente promover a fotodegradação de TC, ainda que com menor velocidade.



Os experimentos controle feitos na ausência de radiação demonstraram que tanto ferro como H_2O_2 , quando utilizados separadamente, não apresentam influência na degradação de TC (dados não mostrados).

A Figura 17 mostra o monitoramento do consumo do H_2O_2 durante o tratamento. Quando se utiliza a maior concentração ($10,0 \text{ mmol L}^{-1}$) ao final do experimento ainda há aproximadamente $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , entretanto não se verifica uma maior remoção de COT e nem maior eficiência na degradação de TC, porque o excesso de H_2O_2 não favorece a fotodegradação. Nas outras concentrações utilizadas todo o H_2O_2 é consumido ao final do tratamento. O fato de concentrações maiores não promoverem melhores resultados de fotodegradação permite a utilização da menor concentração de H_2O_2 ($3,00 \text{ mmol L}^{-1}$), possibilitando assim a diminuição dos custos do tratamento.

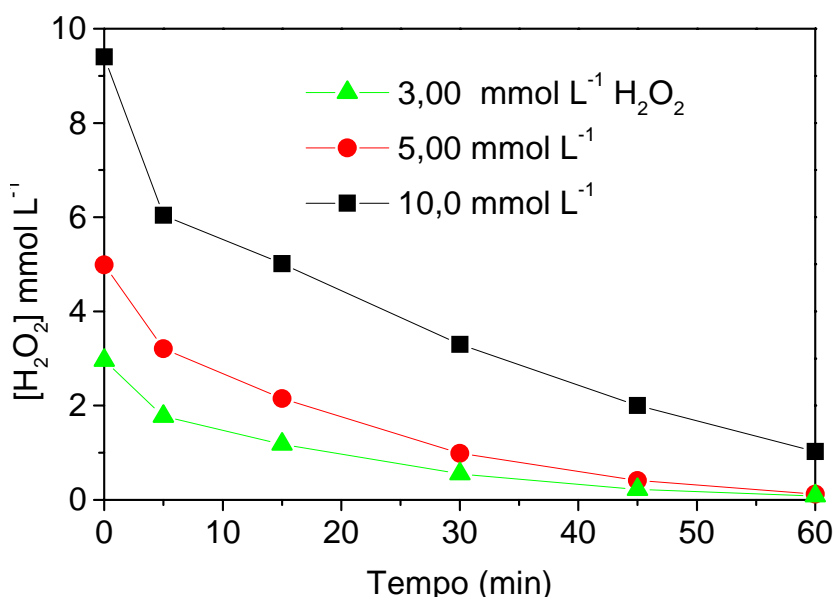


Figura 17: Decomposição de H_2O_2 durante degradação de TC em diferentes concentrações de H_2O_2 . Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$, radiação artificial.

Dessa forma, as concentrações $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 e $0,200 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foram determinadas como sendo as melhores condições pois degradam o composto alvo em 1,5 minutos de experimento e removem 76% de COT em 60 minutos, mantendo assim a eficiência do processo e utilizando baixas concentrações de reagentes.

Addamo e colaboradores (2005) estudaram a degradação de TC utilizando fotocatalise heterogênea. Os experimentos foram feitos em um reator em batelada composto de uma lâmpada de mercúrio de média pressão. O volume de solução utilizado foi de 0,5 L, com pH inicial 6,0. Foram testadas duas marcas de TiO_2 : Degussa P25 e Merck em concentrações de 0,4 e 1 g L^{-1} , respectivamente. A oxidação de TC (50 mg L^{-1}) foi alcançada após 2 horas de tratamento e a mineralização foi obtida após 5 horas de experimento utilizando TiO_2 Degussa P25, enquanto que utilizando TiO_2 Merck apenas 50% de mineralização foi obtida em tempo semelhante. Esse resultado foi inferior ao obtido por processo foto-Fenton nesse trabalho. Segundo os autores a oxidação de TC ocorre por meio de duas reações competitivas: a desaminação e a quebra das estruturas cíclicas.

4.2.6 Influência da radiação solar na degradação de TC

A redução de custos viabiliza a implementação dos processos de descontaminação em geral. Deste modo a utilização da luz solar torna-se uma alternativa interessante, pois diminui consideravelmente os custos com energia.

A comparação de resultados de fotodegradação sob radiação solar é dificultada devido as variações das condições climáticas durante o dia e os meses do ano. Desse

modo, esses experimentos foram feitos considerando a dose UV acumulada durante a exposição, pois possibilita melhor comparação dos resultados (NOGUEIRA; TROVÓ; PATERLINI, 2004).

O FeOx é muito utilizado como fonte de ferro em tratamentos que utilizam luz solar, pois apresenta rápida reação fotoquímica gerando Fe(II) para a reação de Fenton (Eq. 11). Baseado nisso sob luz solar foram testadas as duas fontes de ferro: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, que apresentou melhor resultado sob radiação artificial e FeOx que normalmente apresenta eficácia sob luz solar. O complexo FeOx realmente mostrou-se mais eficiente na degradação de TC sob luz solar, alcançando 100% de degradação em apenas 30 s de experimento, que corresponde a uma dose UV $0,054 \text{ J cm}^{-2}$, enquanto que com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a total degradação só ocorreu em 3 minutos de experimento (dose UV = $0,270 \text{ J cm}^{-2}$) (Fig. 18A). Com relação à remoção de COT, tanto $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como FeOx levaram a resultados semelhantes e significativos em 60 minutos de experimento, o que corresponde a $5,870 \text{ J cm}^{-2}$ de dose UV (Fig. 18B). O mesmo comportamento foi observado em trabalho anterior onde os pesticidas diuron e tebuthiuron também apresentaram melhores resultados quando tratados com FeOx sob luz solar (NOGUEIRA; SILVA; TRÓVO, 2005).

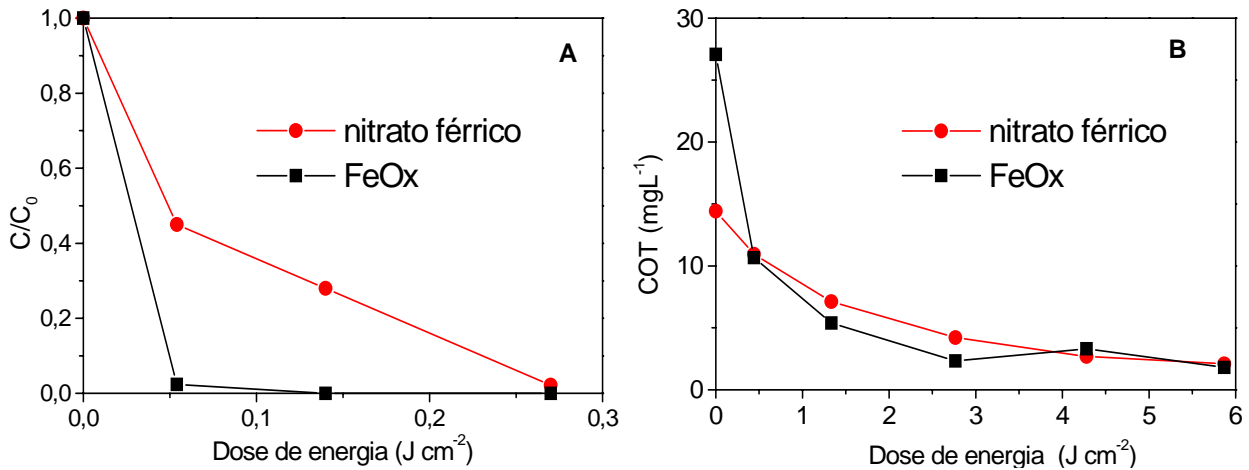


Figura 18: Degradação de TC sob luz solar (A) e remoção de COT (B) Condições iniciais: $[TC] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe(NO_3)_3] = [FeOx] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 3,00 \text{ mmol L}^{-1}$.

Comparando a degradação de TC sob radiação artificial e solar nas mesmas concentrações de ferro ($0,200 \text{ mmol L}^{-1}$) e H_2O_2 ($3,00 \text{ mmol L}^{-1}$), podemos observar que $Fe(NO_3)_3$ foi mais eficiente sob radiação artificial pois a total oxidação de TC ocorre em 1,5 minutos de tratamento e 76% de remoção de COT é obtido em 60 minutos. Enquanto que utilizando FeOx a total oxidação ocorre em 8 minutos embora o percentual de remoção de COT alcançado seja de 84%. Já sob radiação solar FeOx oxidou totalmente a TC em 30 segundos e removeu 93% de COT, enquanto que com $Fe(NO_3)_3$ a TC foi oxidada em 3 minutos e a remoção de COT obtida em 60 minutos foi 84%. Portanto além da redução de custos utilizando a radiação solar o processo mostrou-se também mais eficiente.

4.2.7 Influência da matriz na degradação de TC sob radiação artificial e solar

Resíduos de TC estão sendo encontrados principalmente em efluentes de estação de tratamento de esgoto e em águas superficiais. Nestas matrizes a matéria orgânica e as espécies inorgânicas presentes podem contribuir para o consumo tanto de H_2O_2 como de $\cdot\text{OH}$, dificultando assim o processo de degradação.

Com o objetivo de verificar a eficiência do tratamento nessas matrizes foram feitos experimentos utilizando radiação artificial e solar.

A amostra de água superficial apresentou COT de $5,80 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 6,3. Essa matriz não demonstrou interferência no processo de fotodegradação, pois sob radiação artificial e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ como fonte de ferro e $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , obteve-se resultado semelhante ao obtido em água deionizada. Praticamente 100% de TC é degradada em 30 segundos de experimento, sendo totalmente oxidada em 1,5 minutos, como mostra a Figura 19A. A remoção de COT também é significativa alcançando os níveis atingidos quando se utiliza água deionizada como matriz, cerca de 70% (Fig. 19B). Essa amostra não apresenta alta concentração de matéria orgânica e nem altas concentrações de espécies inorgânicas e isso justifica esses bons resultados.

A amostra de efluente de ETE apresentou $10,6 \text{ mg L}^{-1}$ de COT sendo $63,0 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono total e $52,4 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono inorgânico o qual diminui para 26 mg L^{-1} após o ajuste de pH.

Os resultados demonstraram que ao utilizar $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 não se obteve percentual muito significativo tanto na remoção de COT quanto na degradação de TC (Fig. 19 A,B). Considerando a hipótese de que a concentração de H_2O_2 fosse baixa

para proporcionar a oxidação também da matéria orgânica presente na amostra, foi utilizada então uma concentração maior de H_2O_2 ($10,0 \text{ mmol L}^{-1}$). Porém os resultados não foram satisfatórios, pois as porcentagens de remoção de COT e de degradação de TC foram menores do que quando se utiliza $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 (Fig. 19 A,B).

A degradação de TC está sendo dificultada nesta amostra devido à presença de carbono inorgânico o qual é um conhecido seqüestrador de radical hidroxila, conforme mostra as Equações 22 e 23 (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993):

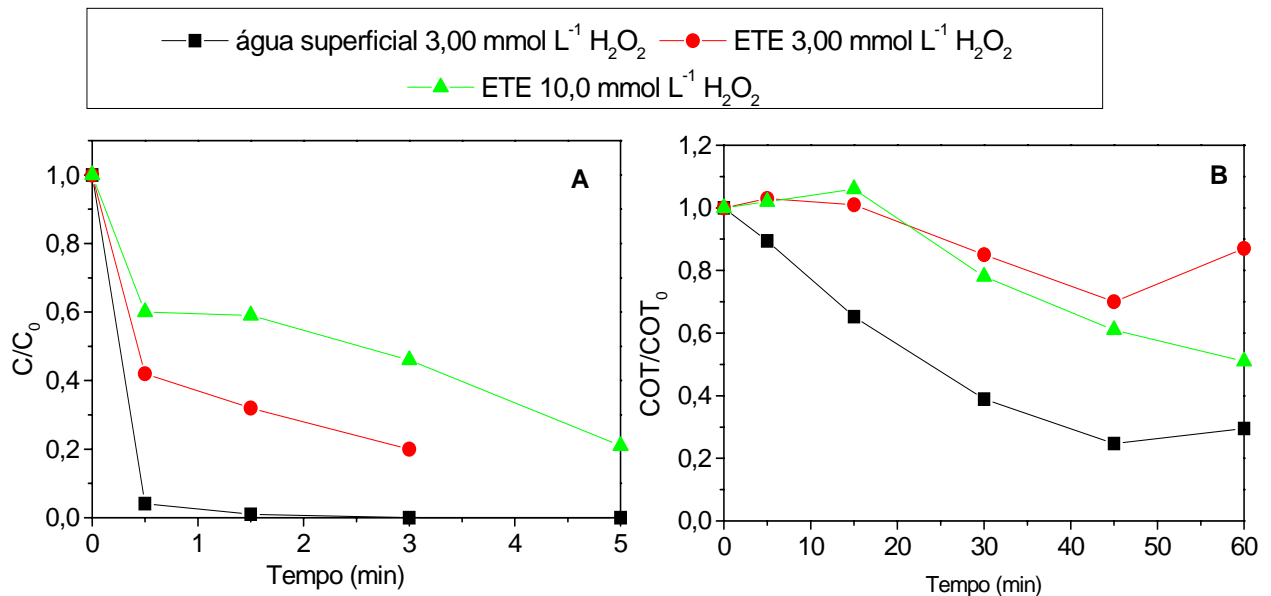
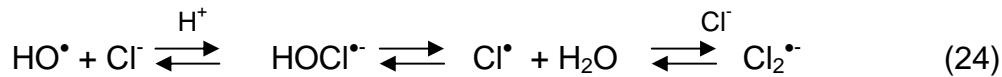


Figura 19: Influência da matriz na degradação de TC sob radiação artificial (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: $[\text{TC}] = 24,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,200 \text{ mmol L}^{-1}$.

Outro fator que também pode estar dificultando a degradação é a presença de íons cloreto na amostra, cerca de $54,4 \text{ mg L}^{-1}$ que corresponde a $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. O íon cloreto sequestra radical hidroxila conforme mostra a Equação 24 (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006):



Além disso, a matéria orgânica presente nesta matriz pode estar complexando o ferro e assim diminuindo a eficiência do processo de fotodegradação.

Já sob radiação solar e FeOx como fonte de ferro, as duas matrizes apresentaram resultados iguais quanto à degradação de TC, pois em 30 segundos de experimento, o que corresponde a uma dose UV igual a $0,054 \text{ J cm}^{-2}$, o composto alvo é totalmente oxidado (Fig. 20A). Quanto à remoção de COT, a água superficial e o ETE alcançaram 85% e 74%, respectivamente (Fig.20B). Mesmo o efluente de ETE sendo uma matriz mais complexa percentual significativo de remoção de COT foi alcançado, comparável aos níveis obtidos em água deionizada. A TC não apresentou fotólise considerável ao ser irradiada pela luz solar em água superficial, este resultado é importante pois justifica esse tratamento (Fig. 20A,B).

Estes resultados são muito significativos pois o processo sendo eficiente nessas matrizes pode ser utilizado para a descontaminação, uma vez que os resíduos de TC são freqüentemente encontrados nesses meios. Esses bons resultados quando se utiliza a radiação solar também são muito importantes, pois viabilizam economicamente o tratamento e ainda facilitam a execução uma vez que o sistema de degradação solar é mais simples do que aquele que utiliza radiação artificial.

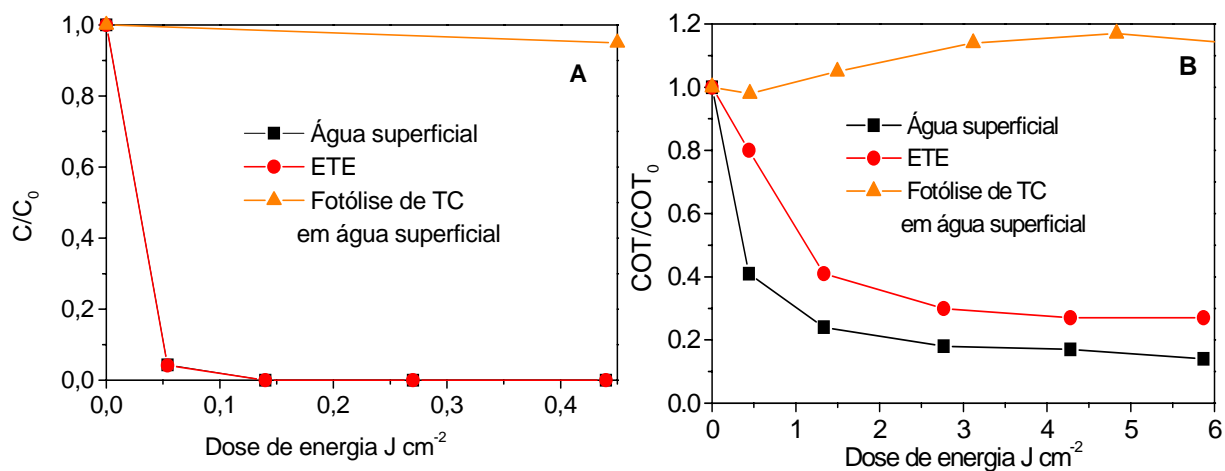


Figura 20: Influência da matriz na degradação de TC sob radiação solar (A) e na remoção de COT (B). Condições iniciais: $[TC] = 24,0\ mg\ L^{-1}$; $[FeOx] = 0,200\ mmol\ L^{-1}$; $[H_2O_2] = 3,00\ mmol\ L^{-1}$.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível verificar a influência de alguns fatores no processo de degradação de TC. A escolha da fonte de ferro é um parâmetro importante na fotodegradação, pois como verificamos as duas fontes estudadas apresentaram resultados diferentes. Nitrato férrico mostrou-se muito mais eficiente que FeOx sob radiação artificial, degradando o composto alvo em poucos minutos de tratamento enquanto que sob luz solar o complexo FeOx, apresentou melhores resultados. O estudo da concentração de ferro também é essencial, pois baixas concentrações podem prejudicar a degradação. A concentração $0,200 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou melhores percentuais que $0,100 \text{ mmol L}^{-1}$ tanto para a degradação de TC como para a remoção de COT.

Outro parâmetro importante avaliado é a concentração de H_2O_2 , pois este reagente influencia significativamente no tratamento. A maior concentração de H_2O_2 testada prejudicou o processo de degradação. A concentração $3,00 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou excelentes resultados e foi escolhida dentre as concentrações estudadas. A escolha de baixas concentrações de reagentes viabiliza os tratamentos uma vez que diminui os custos.

A utilização de radiação solar no tratamento demonstrou ser uma alternativa viável, pois mantém a eficiência do processo e com custos menores. A utilização de FeOx sob luz solar, promoveu a oxidação do composto alvo em 30 segundos e removeu aproximadamente 93% de COT em 60 minutos de tratamento.

O processo foto-Fenton mostrou-se eficaz na degradação de tetraciclina também em matrizes como água superficial e efluente de ETE, principalmente utilizando luz

solar. Esse resultado demonstra o potencial desse tratamento, pois além de degradar totalmente o composto alvo e reduzir consideravelmente a carga orgânica nessas matrizes a utilização da luz solar é um fator de economia e viabilidade para o processo.

Portanto esse processo demonstrou ser uma boa alternativa na degradação de TC, pois é um tratamento rápido, simples e com custos relativamente baixos. Considerando os riscos que resíduos de fármacos apresentam ao ambiente e a ineficiência dos processos convencionais na remoção destas substâncias a aplicação desse processo para a degradação de TC se mostra inovadora e viável.

6 PERSPECTIVAS

- ✓ Determinar os intermediários formados durante a fotodegradação de tetraciclina;
- ✓ Determinar a toxicidade desses intermediários;
- ✓ Estudar a degradação de outros antibióticos da família das tetraciclinas;
- ✓ Estudar a viabilidade e o potencial de aplicação deste processo;
- ✓ Adaptar o processo para tratamento de efluentes de indústrias farmacêuticas.

7 REFERÊNCIAS

ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; PAOLA, A. D.; GARCIA-LOPEZ, E.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 765-774, 2005.

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

ALBERT, A.; REES, C. W. Avidity of the tetracyclines for the cations of metals. **Nature**, v. 177, p. 201-208, 1956.

ANDERSON, C. R.; RUPP, H. S.; WU, W. Complexities in tetracycline analysis – chemistry, matrix extraction, cleanup, and liquid chromatography. **Journal of Chromatography, A**, v. 1075, p. 23-32, 2005.

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 243-250, 2005.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. **Journal of Hazardous Materials, B**, v. 103, p. 233-246, 2003a.

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, p. 993-1004, 2003b.

ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G.; ALLIN, L. V. J. **Farmacotécnica: formas farmacêuticas & sistemas de liberação de fármacos**. 6. ed. São Paulo: Premier, 2000. p. 1-6.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. **Dyes and Pigments**, v. 47, p. 207-218, 2000.

ARSLAN-ALATON, I.; CAGLAYAN, A. E. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent Part I: process optimization and kinetics. **Chemosphere**, v. 59, p. 31-39, 2005.

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

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

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

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução n. 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 26 fev. 2006.

DOMÉNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata: CYTED, 2001. v. 1, p. 3-26.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB JR., M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 102 p. 5542–5550, 1998.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals in the aquatic environment – a comparison of risk assessment strategies. **Chemosphere**, v. 56, p. 1143-1155, 2004.

BRIDGEMAN, J. Public perception towards water recycling in California. **Water Environment Journal**, v. 18, p. 150-154, 2004.

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

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

CASTRO, C. M. B. Perturbadores endócrinos ambientais: uma questão a ser discutida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, p. 4-5, 2002.

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.

CURRIE, L. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 127-134, 1999.

DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials – determination of intermediates and reaction pathways. **Water Research**, v. 38, p. 955-964, 2004.

DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. **Water Research**, v. 39, p. 403-411, 2005a.

DOLL, T. E.; FRIMMEL, F. H. Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. **Catalysis Today**, v. 101, p. 195-202, 2005b.

FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 79-89, 1990.

DUGGAR, B. M. Aureomycin, a product of the continuing search for new antibiotics. **Annals of the New York Academy of Science**, v. 51, p. 177, 1948.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA. Vendas – Reais, Mercado farmacêutico – Brasil. Disponível em: <http://www.febrafarma.org.br/divisoos.php?area=ec&secao=vd&modulo=arqs_economi>. Acesso em: 24 abr. 2006.

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

FINLAY, A. C.; HOBBY, G. L.; PAN, S. Y.; REGNA, P. P.; ROUTIEN, J. B.; SEELEY, D. B.; SHULL, G. M.; SOBIN, B. A.; SOLOMONS, I. A.; VINSON, J. W.; KANE, J. H. Terramycin, a new antibiotic. **Science**, v. 111, p. 85, 1950.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

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

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

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, 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, p. 109-118, 1999.

HUBER, M. M.; GOBEL, A.; JOSS, A.; HERRMANN, N.; LOFFLER, D.; MCARDELL, C.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, A. T.; GUNTEN, U. V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 4290-4299, 2005.

IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 126, p. 54-62, 2005.

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

JONES, A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment. **Critical Review of Toxicology**, v. 34, p. 335-350, 2004.

KANIOU, S.; PITARAKIS, K.; BARLAGIANNI, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. **Chemosphere**, v. 60, p. 372-380, 2005.

KATZUNG, B. G. **Farmacologia básica & clínica**. 6. ed. São Paulo: Guanabara Koogan, 1998. p. 529-532.

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

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, p. 2162-2168, 2000.

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

LACAZ, C. S. **Antibióticos**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. 509 p.

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

LAPERTOT, M.; PULGARIN, P.; IBÁÑEZ, P. F.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. **Water Research**, v. 40, p. 1086, 1094, 2006.

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

LIANG, Y.; DENTON, M. B.; BATES, R. B. Stability studies of tetracycline in methanol solution. **Journal of Chromatography, A**, v. 827, p. 45-55, 1998.

LIAO, C.; GUROL, M. D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 3007-3014, 1995.

LINDSEY, M. E.; MEYER, M.; THURMAN, E. M. Analysis of trace levels of sulfanamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 73, p. 4640-4646, 2001.

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

MASTEN, S. J.; DAVIS, S. H. R. The use of ozonation to degrade organics contaminants in wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 28, p. 180-185, 1994.

MCDOWELL, D. C.; HUBER, M. M.; WAGNER, M.; GUNTEN, U. V.; TERNES, T. A. Ozonation of carbamazepine in drinking water: identification and kinetic study of major oxidation products. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 8014-8022, 2005.

MOMANI, F. A. Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: degradation efficiency and biodegradability enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 179, p. 184-192, 2006.

MOSCHINI, L. E.; SANTOS, J. S.; PIRES, J. S. R. Environmental diagnosis of risk areas related to gas stations. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 657-666, 2005.

MULROY, A. Antibiotic contaminant of surface water and groundwater may be promoting the development of drug-resistant pathogens. **Water Environment and Technology**, v. 13, p. 32-36, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, p. 895-901, 2000.

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, p. 195-200, 2004.

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, p. 384-392, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, 2006. No prelo.

NOZAL, L.; ARCE, L.; SIMONET, B. M.; RÍOS, A.; VALCÁRCEL, M. Rapid determination of trace levels of tetracyclines in surface water using a continuous flow manifold coupled to a capillary electrophoresis system. **Analytica Chimica Acta**, v. 517, p. 89-94, 2004.

OKA, H.; MATSUMOTO, H.; UNO, K.; HARADA, K.; KADOWAKI, S.; SUZUKI, M. Improvement of chemical analysis of antibiotics: VIII application of prepacked C18 cartridge for the analysis of tetracycline residues in animal liver. **Journal of Chromatography**, v. 325, p. 265-274, 1985.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE. **Avaliação da assistência farmacêutica no Brasil**: estrutura, processo e resultados. Brasília, 2005. p. 24. Disponível em: <http://www.opas.org.br/medicamentos/docs/HSE_ASF_REM_1205.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2006.

PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGUERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FERNANDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton degradation of diclofenaco: identification of main intermediates and degradation pathway. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 8300-8306, 2005.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe⁺³- catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

RAVINA, M.; CAMPANELLA, L.; KIWI, J. Accelerated mineralization of drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. **Water Research**, v. 36, p. 3553-3560, 2002.

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, p. 771-780, 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, p. 143-153, 2006.

RODRIGUEZ, S. M.; GÁLVEZ, J. B.; RUBIO, M. I. M.; IBÁÑEZ, P. F.; GERNJAK, W.; ALBEROLA, I. O. Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. **Chemosphere**, v. 58, p. 391-398, 2005.

RUELA, I. A.; LIMA, J. A.; SOUZA, S. V. C.; JUNQUEIRA, R. G. Otimização e validação de método para determinação de resíduos de oxitetraciclina, tetraciclina e clortetraciclina em leite por cromatografia líquida de alta eficiência. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 139-146, 2005.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation process. **Journal of Advanced Oxidation Technology**, v. 1, p. 18-26, 1996.

SILVA, T. H. A.; ALVES, R. J.; PRADO, M. A. F. Gênese de fármacos. In: GOMES, M. J. V. M.; REIS, A. M. M. **Ciências farmacêuticas: uma abordagem em farmácia hospitalar**. São Paulo: Atheneu, 2001. cap. 1, p. 3-42.

SHOMAR, B. H.; MULLER, G. M.; YAHYA, A. Occurrence of pesticides in groundwater and topsoil of the gaza strip. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 171, p. 237-251, 2006.

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

TAVARES, W. **Manual de antibióticos para o estudante de medicina**. 3. ed. Rio de Janeiro: Atheneu, 1986. p. 255-265.

TAVARES, W. **Manual de antibióticos e quimioterápicos anti-infecciosos**. 2. ed. São Paulo: Atheneu, 1999. p. 3-13.

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

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

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

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

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, p. 497-505, 2004a.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; ISCHIA, M. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. **Water Research**, v. 38, p. 414-422, 2004b.

YANG, G.; ZHAO, X.; SUN, X.; LU, X. Oxidative degradation of diethyl phthalate by photochemically-enhanced Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, B, v. 126, p. 112-118, 2005.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 313-319, 1992.

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

ZHU, J.; SNOW, D. D.; CASSADA, D. A.; MONSON, S. J.; SPALDING, R. F. Analysis of oxytetracycline, tetracycline, and chlortetracycline in water using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography, A**, v. 928, p. 177-186, 2001.

ZUO, Y.; HOIGNE, 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, p. 1014-1022, 1992.

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

8. ANEXOS

ANEXO 1 - Resultados de Análise da amostra da Represa Fucci Taquaritinga – SP
Resultados para fins de orientação

PARÂMETROS	CONCENTRAÇÃO	CONAMA 357 (mg L ⁻¹)
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	VA*	VA
Cor (mg Pt L ⁻¹) ¹	<1,00	75
Turbidez (UNT) ²	<1,00	100
DBO ₅ (20°C) (mg L ⁻¹) de O ₂	13,00	5
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,20	5
PH	6,10	6,0 a 9,0
Alumínio dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,10	0,1
Nitrogênio amoniacal (mg L ⁻¹)	<0,50	3,70
Arsênio total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Bário total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,7
Berílio total (mg L ⁻¹)	<0,04	0,04
Boro total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,5
Benzeno (mg L ⁻¹)	<0,001	0,005
Benzo-a-pireno (µg L ⁻¹)	<0,001	0,05
Cádmio total (mg L ⁻¹)	<0,001	0,001
Cianeto livre (mg L ⁻¹)	<0,005	0,005
Chumbo total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Cloreto total (mg L ⁻¹)	3,10	250
Cloro residual total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Cobalto total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,05
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,009	0,009
Crômio total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,05
1,1-dicloroetano (mg L ⁻¹)	<0,001	0,003
1,2- dicloroetano (mg L ⁻¹)	<0,001	0,01
Fenóis (índices) (mg L ⁻¹)	<0,003	0,003
Ferro dissolvido (mg L ⁻¹)	0,25	0,3
Fluoreto total (mg L ⁻¹)	<0,05	1,4
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,10	0,1
Lítio total (mg L ⁻¹)	<0,05	2,5
Manganês total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,1
Mercúrio total (mg L ⁻¹)	<0,0002	0,0002
Níquel total (mg L ⁻¹)	<0,025	0,025
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,23	10
Nitrito (mg L ⁻¹)	<0,005	1,0
Prata total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Pentaclorofenol (mg L ⁻¹)	<0,002	0,009
Selênio total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	44,50	500
Substâncias tensoativas (mg L ⁻¹)	<0,05	0,5
Sulfato total (mg L ⁻¹)	<1,00	250

Sulfeto total (mg L ⁻¹)	<0,002	0,002
Tetracloroeteno (µg L ⁻¹)	<0,001	0,01
Tricloroeteno (µg L ⁻¹)	<0,001	0,03
Tetracloroeto de carbono (µg L ⁻¹)	<0,001	0,002
2,4,6-triclorofenol	<0,002	0,01
Urânio total (mg L ⁻¹)	<0,02	0,02
Vanádio total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,1
Zinco total (mg L ⁻¹)	<0,05	0,18
Aldrin + dieldrin (µg L ⁻¹)	<0,001	0,005
Clordano (µg L ⁻¹)	<0,005	0,04
DDT (µg L ⁻¹)	<0,001	0,002
Endrin (µg L ⁻¹)	<0,001	0,004
Endossulfan (µg L ⁻¹)	<0,001	0,056
Epóxido de heptacloro + heptacloro (µg L ⁻¹)	<0,001	0,01
Lindano (µg L ⁻¹)	<0,001	0,02
Metóxicloro (µg L ⁻¹)	<0,002	0,03
Dodecacloro pentaciclodecano (µg L ⁻¹)	<0,001	0,01
PCB's (µg L ⁻¹)	<0,001	0,001
Toxafeno (µg L ⁻¹)	<0,002	0,01
Demeton (µg L ⁻¹)	<0,001	0,1
Gution (µg L ⁻¹)	<0,005	0,005
Malation (µg L ⁻¹)	<0,005	0,1
Paration (µg L ⁻¹)	<0,005	0,04
Carbaril (µg L ⁻¹)	<0,005	0,02
Organofosforados e carbamatos totais (µg L ⁻¹)	<0,002	10
2,4-D (µg L ⁻¹)	<0,005	4
2,4,5-TP (µg L ⁻¹)	<0,005	10,0
2,4,5-T (µg L ⁻¹)	<0,005	2,0

1. cor: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/l
2. Turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT)

*virtualmente ausentes

Fonte: Grupo Química Analítica Ambiental – Instituto de Química - UNESP

ANEXO 2 – Resultados de análise da amostra de efluente de ETE

PARÂMETROS	EFLUENTE	PADRÃO EFLUENTE
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg O ₂ L ⁻¹)	136	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg O ₂ L ⁻¹)	30	<60 ^(a)
Remoção DQO (%)	66	-
Remoção DBO (%)	85	>80 ^(a)
PH	8	5-9 ^(a,b)
Condutividade (us cm ⁻¹)	528	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	583,0	-
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	335,0	-
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	248,0	-
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	73,0	-
Sólidos suspensos fixos (mg L ⁻¹)	9,0	-
Sólidos suspensos voláteis (mg L ⁻¹)	64,0	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	510,0	-
Sólidos dissolvidos fixos (mg L ⁻¹)	326,0	-
Sólidos dissolvidos voláteis (mg L ⁻¹)	184,0	-
Materiais sedimentáveis Cone Imhoff 1 hora (mL L ⁻¹)	0	<1 ^(a,b)
Substâncias solúveis em hexano (mg L ⁻¹)*	73	<70 ^(b)
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	5,0	-
Turbidez (NTU)	134	-
Cor (Hazen)	504	-
Cloreto (mg Cl L ⁻¹)	54,4	-
Amônia (mg N L ⁻¹)	23,4	<20,0 ^(b)
Nitrato (mg N L ⁻¹)	0,73	-
Nitrito (mg N L ⁻¹)	0,03	-
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	5,19	-
Remoção nitrogênio total (%)	-	-
Remoção fósforo total (%)	5	-
Temperatura ambiente (°C)	30	-
Temperatura da amostra (°C)	31	<40 ^(a,b)

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

Análise segundo Normas da 20^a ed. do Standard Methods for examination of water and Wastewater e CETESB.

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: DEPARTAMENTO AUTÔNOMO DE ÁGUA E ESGOTOS

Laboratório Físico-Químico e microbiológico

Rua Domingos Barbieri, 100 – Caixa Postal, 380 – Telefone: (16) 3324-9555

CEP 14802-510 – Araraquara – SP CNPJ 44.239.770/0001-27

e-mail – ete@daeararaquara.com.br