

SILENE ALESSANDRA DOS SANTOS MELO

INFLUÊNCIA DA MATRIZ NA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO BEZAFIBRATO
POR 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

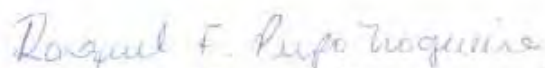
Araraquara
2007

SILENE ALESSANDRA DOS SANTOS MELO

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

Araraquara, 25 de junho de 2007

BANCA EXAMINADORA



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



Profª Drª Helena Redigolo Pezza
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Renato Sanches Freire
Instituto de Química – USP, São Paulo

**Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida
e sem as quais nada disso teria sido possível:
MINHA FAMÍLIA.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me conceder saúde, força e perseverança para lutar por meus objetivos.

Aos meus pais, Sebastião e Nancy, e minhas irmãs, Silvia e Alline, por sempre acreditarem na minha capacidade e estarem ao meu lado com amor e carinho me apoiando em todas as horas.

À minha avó Idalina, que sempre foi uma pessoa muito importante e presente em minha vida e sei que, mesmo agora, continua torcendo por mim.

Ao meu avô Manoel (*in memorian*), que de onde estiver está olhando por mim e me iluminando.

Ao meu namorado Rene por todo amor, carinho, apoio e compreensão em passar tantas manhãs de domingo torrando sob o sol para me ajudar com os experimentos.

À prof^a Raquel, pela orientação, dedicação e por viabilizar a realização deste trabalho.

Aos colegas do laboratório, Alam, Ivonete, Jeane, Jorge, Milady e Ricardo, pela agradável convivência durante esses dois anos.

À família Gonçalves, Sr. Valvídio, D. Luzia, tio Valdívio, tia Cidinha, Pedro, Fernanda, Renata e Fabiana, pela simpática acolhida, apoio e incentivo.

Às amigas de república, Adri, Carol, Simone e Andreza, pelo companheirismo, amizade e por tudo que compartilhamos durante estes dois anos.

Aos amigos Douglas, Estela e Solange, que mesmo de longe torcem por mim.

Aos amigos Livia, Néia, Zé Antônio e Margareth pelo apoio e importantes momentos de descontração.

Às funcionárias da biblioteca e seção de pós-graduação pela dedicação e solicitude.

À prof^a Valnice por disponibilizar o cromatógrafo líquido.

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

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

À CAPES pela bolsa concedida.

“Um homem que pensa e que, por isso mesmo,
quase sempre se encontra isolado no seu pensar
deve saber que os obstáculos e derrotas são a única rota
para possíveis vitórias, porque as idéias, quando genuínas,
unicamente triunfam após um caminho espinhoso”.
(Milton Santos)

RESUMO

Fármacos de diferentes classes terapêuticas têm sido detectados em ambientes aquáticos em diversas partes do mundo. Embora presentes em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1} , ensaios biológicos comprovam efeitos tóxicos em organismos de diferentes classes taxonômicas. Diante desse quadro, a preocupação com os ecossistemas aquáticos e o risco potencial de contaminação de águas destinadas ao consumo humano tem incentivado o estudo de métodos que sejam eficientes na degradação destes contaminantes, uma vez que os processos usuais de tratamento têm se mostrado ineficientes em tal propósito. O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do antilipêmico bezafibrato em água deionizada, água superficial e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE) empregando o processo foto-Fenton, bem como avaliar a influência do uso de irradiação solar ou de lâmpada de luz negra depois de definida a melhor condição para o processo oxidativo no que diz respeito à fonte e concentração de ferro e concentração de H_2O_2 . A melhor condição para degradação do fármaco foi definida como: $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, na qual a concentração do fármaco atingiu valores menores que o limite de detecção ($\text{LD} = 0,29 \text{ mg L}^{-1}$) após 3,5 minutos de irradiação solar ($0,71 \text{ J cm}^{-2}$) em água deionizada, água superficial e efluente de ETE. A mineralização atingiu 95% após 30 minutos ($6,22 \text{ J cm}^{-2}$) em água deionizada. O processo foto-Fenton mostrou-se eficiente na degradação do fármaco bezafibrato, especialmente sob irradiação solar. A utilização deste processo é bastante vantajosa, visto que é possível utilizar baixas concentrações dos reagentes e uma fonte de irradiação que não implica em custos ao processo.

ABSTRACT

Pharmaceuticals of different therapeutic classes have been detected in aquatic environments worldwide. Although they are present in the $\mu\text{g L}^{-1}$ or ng L^{-1} -range, biotests verify toxic effects in organisms from different taxonomical classes. The concern about aquatic ecosystems and the potential risk of drinking water contamination have stimulated the study of methods that are efficient on degradation of these contaminants, since the conventional treatment processes have been inefficient on that purpose. The aim of this work was to study the lipid regulator bezafibrate degradation in deionized water, surface water and effluent of sewage treatment plant (STP) by photo-Fenton process as well as to evaluate the influence of using solar irradiation or black-light lamp after optimizing the oxidation process with respect to iron source and concentration and H_2O_2 concentration. The optimum condition for the pharmaceutical degradation was defined as: $[\text{FeOx}] = 0.20 \text{ mmol L}^{-1}$ and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10.0 \text{ mmol L}^{-1}$, in which the pharmaceutical concentration was lower than the limit of detection ($\text{LD} = 0.29 \text{ mg L}^{-1}$) after 3.5 minutes solar irradiation (0.71 J cm^{-2}) in deionized water, surface water and STP effluent. The mineralization reached 95% after 30 minutes (6.22 J cm^{-2}) in deionized water. The photo-Fenton process was efficient on bezafibrate degradation, especially under solar irradiation. The use of this process is advantageous, once it allows low concentrations of the reagents and a costless irradiation source.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do bezafibrato.	15
Figura 2: Representação esquemática do sistema de fotodegradação solar (vista lateral).	36
Figura 3: Representação gráfica da relação tempo de irradiação vs. dose energia para os experimentos realizados sob irradiação solar.	37
Figura 4: Representação esquemática do sistema de fotodegradação com lâmpada de luz negra.....	38
Figura 5: Espectro de absorção do bezafibrato. $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$	46
Figura 6: Cromatograma de bezafibrato. Condições: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$, fase móvel metanol:água pH 2,9 (70:30), vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, detecção em 228 nm.	46
Figura 7: Representação gráfica da curva analítica do bezafibrato.....	46
Figura 8: Influência da fonte de ferro e fotólise na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B), sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$	49
Figura 9: Influência da variação da concentração de H_2O_2 na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B), sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$	50
Figura 10: Cromatogramas em 228 nm, obtidos na degradação do bezafibrato sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$	50
Figura 11: Consumo de H_2O_2 durante irradiação solar de bezafibrato.....	51
Figura 12: Espectros de absorção no UV-Vis durante irradiação solar do BZF sem adição de NaF (A) e depois da adição de NaF (B). Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$	52
Figura 13: Espectros de absorção no UV-Vis durante fotólise de solução de FeOx sob irradiação solar. Condições iniciais: $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$	53
Figura 14: Influência da variação da concentração de FeOx na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B), sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$	54
Figura 15: Consumo de H_2O_2 frente a diferentes concentrações de FeOx durante irradiação solar de bezafibrato. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$	55

Figura 16: Influência da matriz e fonte de irradiação na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B) sob irradiação solar (símbolos abertos) e lâmpada de luz negra (símbolos fechados). Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[FeOx] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$56

Figura 17: Espectros de absorção no UV-Vis de solução de FeOx $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e efluente de ETE.....58

Figura 18: Consumo de H_2O_2 em diferentes matrizes durante irradiação solar (símbolos abertos) e de lâmpada de luz negra (símbolos fechados) de BZF. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[FeOx] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$58

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Concentrações médias de fármacos detectados em ambientes aquáticos.	18
Quadro 2: Potencial padrão de redução (E^0) de algumas espécies oxidantes versus eletrodo normal de hidrogênio (ENH).	25
Quadro 3: Processos oxidativos avançados aplicados à degradação de fármacos.	32
Quadro 4: Procedência dos reagentes.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado das análises de COT para soluções de BZF em diferentes concentrações e temperatura de 25°C.....	42
Tabela 2: Recuperação de bezafibrato na concentração de 20,0 mg L ⁻¹ em diferentes cartuchos de EFS.	44
Tabela 3: Influência da matriz na recuperação de bezafibrato em diferentes concentrações em cartuchos Oasis HLB.	45
Tabela 4: Influência da matriz e fonte de irradiação na velocidade inicial de degradação do BZF utilizando 0,20 mmol L ⁻¹ de FeOx e 10,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BZF – Bezafibrato
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COD – Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
CI – Carbono Inorgânico
CT – Carbono Total
CV – Coeficiente de Variância
DAAE – Departamento Autônomo de Água e Esgoto
EC₅₀ – Concentração de substância que causa efeito negativo mensurável em 50% da população teste
EFS – Extração em Fase Sólida
ENH – Eletrodo Normal de Hidrogênio
ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
FeOx – Ferrioxalato
HDL – Lipoproteína de Alta Densidade (do inglês: “High Density Lipoprotein”)
K_f – Constante global de formação de complexos
LDL – Lipoproteína de Baixa Densidade (do inglês: “Low Density Lipoprotein”)
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
MeOH – Metanol
POA – Processo Oxidativo Avançado
SH – Substâncias Húmicas
UV – Ultravioleta
Vis – Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Bezafibrato	15
2.2. Resíduos de fármacos no ambiente.....	16
2.3. Destino dos fármacos no ambiente.....	21
2.4. Potencial ecotoxicológico	22
2.5. Tratamento convencional de efluentes	24
2.6. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	25
2.6.1. Fotólise de peróxido.....	27
2.6.2. Ozonização	28
2.6.3. Fotocatálise heterogênea	28
2.6.4. Fenton e foto-Fenton	30
3. OBJETIVO	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Reagentes.....	34
4.2. Preparo da solução de bezafibrato	34
4.3. Preparo da solução de ferrioxalato de potássio	34
4.4. Preparo da solução de metavanadato de amônio.....	35
4.5. Amostras de água superficial e efluente de ETE	35
4.6. Sistema de fotodegradação solar	36
4.7. Sistema de fotodegradação com lâmpada de luz negra	37
4.8. Análises químicas	38
4.8.1. Carbono Orgânico Total (COT).....	38
4.8.2. Extração em Fase Sólida (EFS).....	39
4.8.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	39
4.8.4. Peróxido de hidrogênio residual.....	40
4.8.5. Espectrofotometria de absorção molecular.....	40
4.8.6. Potenciometria direta com eletrodo sensível a cloreto.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Solução de bezafibrato (BZF)	42
5.2. Potenciometria direta com eletrodo cloreto-seletivo.....	43
5.3. EFS – Testes de recuperação	43
5.4. Avaliação do método cromatográfico	45
5.5. Determinação de COT	47
5.6. Influência da fonte de ferro sob irradiação solar	48
5.7. Influência da concentração de H ₂ O ₂ sob irradiação solar	49
5.8. Influência da concentração de FeOx sob irradiação solar	53
5.9. Influência da matriz e irradiação solar vs. lâmpada de luz negra.....	55
6. CONCLUSÃO	59
7. REFERÊNCIAS.....	60
ANEXO A – Certificado de Qualidade All Chemistry nº ALL 17052 – 20/09/2005.....	72
ANEXO B – Resultados de análise da amostra de água superficial	73
ANEXO C – Resultados de análise da amostra de efluente de ETE.....	75

1. INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e a expansão industrial trouxeram como consequência quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em nível mundial. Por outro lado, também tem havido uma maior conscientização quanto à deterioração do meio ambiente e à necessidade de se reverter ou ao menos minimizar este processo.

Questões relacionadas à qualidade das águas têm sido extensivamente discutidas, tendo em vista que se trata de um recurso natural imprescindível a um largo espectro das atividades humanas, onde se destacam, entre outros, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica, as atividades de lazer e recreação e a preservação da vida aquática (CETESB, 2007). Diante dessa conjuntura, temas como reuso, minimização e tratamento de resíduos vêm ganhando cada vez mais importância.

Na década de 70, começou-se a atentar para a presença de fármacos em ambientes aquáticos (GARRISON *et al.*, 1976; HIGNITE; AZARNOFF, 1977). Desde então, diversos estudos têm sido realizados e revelam a presença de resíduos de fármacos em várias partes do mundo.

A principal rota de aporte deste tipo de contaminante em águas superficiais é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos domésticos, uma vez que os fármacos são resistentes aos processos de tratamento utilizados, ou ainda o lançamento de esgoto *in natura*, visto que em muitas localidades há um grande déficit de infra-estrutura em saneamento. No Brasil, somente 20,2% dos municípios coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% só dispõem do serviço de coleta e em 47,8% dos municípios o esgoto não coletado é lançado diretamente em rios ou no mar. Na região Sudeste a situação é um pouco melhor, mas ainda assim, apenas 33,1% dos municípios têm serviço de coleta e tratamento do esgoto, 59,8% somente coletam e em 7,1% dos municípios não há sequer o serviço de coleta (IBGE, 2002).

A preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos e ao risco potencial de contaminação da água de abastecimento público tem incentivado estudos que buscam identificar e quantificar esses resíduos para que se possa evitar o descarte e desenvolver métodos eficientes para removê-los.

Os processos oxidativos avançados têm sido extensivamente estudados devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias.

Neste trabalho foi avaliada a eficiência do processo foto-Fenton na degradação do fármaco bezafibrato, considerando a influência da fonte e concentração de ferro, concentração de peróxido, matriz e fonte de irradiação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Bezafibrato

O bezafibrato (ácido p-[4-(clorobenzoil-amino-etil)-fenoxi]-b-metilpropionico) (Fig. 1) é uma droga hipolipemiante, pertencente ao grupo dos fibratos, no qual também se incluem clofibrato, etofibrato, fenofibrato, ciprofibrato e genfibrozil.

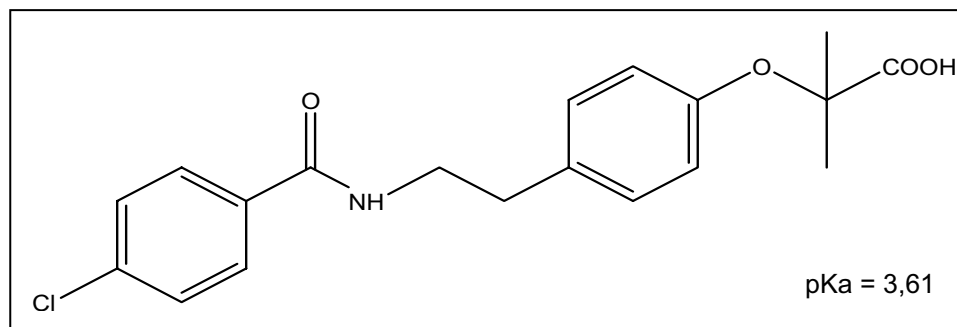


Figura 1: Estrutura química do bezafibrato.

Apesar de largamente utilizados desde a década de 60, o mecanismo de ação dos fibratos é complexo e ainda não completamente esclarecido.

Os fibratos são indicados para o tratamento de dislipemias, ou seja, distúrbios do metabolismo lipídico que repercurtem nos níveis das lipoproteínas, responsáveis pelo transporte de triglicerídeos e colesterol. Quando a dislipemia é resultado de ações medicamentosas ou consequência de alguma doença de base é chamada de secundária. Por exclusão, todas as outras formas de dislipemia são consideradas primárias. (MANO, 1999).

As dislipemias freqüentemente caracterizam-se pelo aumento do LDL (lipoproteínas de baixa densidade) e dos triglicerídeos sanguíneos e redução dos níveis de HDL (lipoproteínas de alta densidade), constituindo um dos principais fatores de risco para doenças cardiovasculares (PICON; BELTRAME, 2002).

Recentemente, o bezafibrato tem sido indicado para o tratamento da dislipemia secundária observada em pacientes portadores da síndrome de imunodeficiência adquirida (AIDS) após a introdução da terapia anti-retroviral (YU *et al.*, 2005).

2.2. Resíduos de fármacos no ambiente

Os primeiros estudos sobre a presença de fármacos no ambiente datam da década de 70 e foram realizados por Garrison e colaboradores (1976) e Hignite e Azarnoff (1977). Foi detectada a presença de ácido clofíbrico, metabólito dos antilipêmicos clofibrato e etofibrato, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) nos Estados Unidos.

A principal rota de entrada de resíduos de fármacos no ambiente é o lançamento de efluentes de ETE em cursos de água, no entanto, também devem ser considerados os efluentes de indústrias farmacêuticas, a presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos e a disposição inadequada de fármacos após o vencimento dos mesmos (BILA; DEZOTTI, 2003; HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998; HEBERER, 2002a).

A maior parte dos fármacos que chegam às ETE é proveniente de excreção metabólica após utilização na medicina humana ou veterinária. Os resíduos seguem com o esgoto bruto para as ETE, onde são submetidos a processos convencionais de tratamento. Contudo, os processos convencionais a que são submetidos os esgotos domésticos, geralmente baseados na degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção de fármacos residuais por possuírem ação biocida ou estruturas químicas não passíveis à biodegradação. Assim, diversos estudos têm mostrado a presença desse tipo de contaminante em efluentes de ETE (ANDREOZZI *et al.*, 2003; BENDZ *et al.*, 2005; CARBALA *et al.*, 2004; CASTIGLIONI *et al.*, 2006; CLARA *et al.*, 2005; GOLET *et al.*, 2001; LINDQVIST *et al.*, 2005; RADJENOVIC *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2005; STACKELBERG *et al.*, 2004; STUMPF *et al.*, 1999; TERNES, 1998; TERNES *et al.*, 1999).

Fármacos de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, hormônios, antilipêmicos, antiinflamatórios, analgésicos, entre outros têm sido detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} em várias partes do mundo (Quadro 1).

Estudos demonstram que o padrão de concentração dos fármacos encontrados em ambientes aquáticos está relacionado com o padrão de consumo dos mesmos pelas populações, pela taxa de remoção nas ETE, pelo tipo de efluente que aporta

nas ETE e pela sazonalidade (CASTIGLIONI *et al.*, 2006; LINDQVIST *et al.*, 2005; TERNES, 1998).

Stumpf *et al.* (1999), investigaram a presença de 13 substâncias (11 fármacos e 2 metabólitos) em esgoto bruto, esgoto tratado e águas naturais no Estado do Rio de Janeiro, Brasil, sendo que 9 delas foram detectadas em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações máximas no esgoto bruto foram as do antilipêmico bezafibrato ($1,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e do ácido clofíbrico ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$), metabólito dos antilipêmicos clofibrato, etofibrato e fenofibrato. As concentrações nos efluentes tratados das ETE foram determinadas após a passagem do esgoto bruto por dois processos distintos: lodo ativado e filtro biológico, sendo que as taxas de remoção mínima e máxima foram de 34 e 83% e 9 e 71%, respectivamente para os dois processos. Para o bezafibrato e ácido clofíbrico as taxas de remoção foram de 50% e 34% no processo de lodo ativado e 27% e 15% no processo de filtro biológico. Em amostras de águas superficiais as concentrações máximas encontradas foram de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que estas amostras foram coletadas em rios próximos a áreas urbanas das cidades do Rio de Janeiro e Niterói. Em regiões menos populosas, no interior do Estado, nenhuma das substâncias foi encontrada acima do limite de detecção de $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em outro estudo realizado no Brasil, Ghiselli (2006) determinou as concentrações de fármacos, hormônios naturais e sintéticos e substâncias derivadas da atividade industrial em amostras de esgoto bruto, esgoto tratado, água superficial do rio Atibaia e água potável distribuída à população da região metropolitana de Campinas-SP. Dentre os fármacos pesquisados, o ibuprofeno apresentou as maiores concentrações, 54,2 e $48,4 \mu\text{g L}^{-1}$, em amostras de esgoto bruto e tratado, respectivamente. Paracetamol e diclofenaco também foram encontrados nessas matrizes, sendo que, o último também foi detectado em água superficial ($4,0 \mu\text{g L}^{-1}$). O hormônio sintético 17α -etinilestradiol, utilizado em contraceptivos orais, foi detectado em todas as matrizes avaliadas em concentrações de 1,7 à $5,8 \mu\text{g L}^{-1}$.

Quadro 1: Concentrações médias de fármacos detectados em ambientes aquáticos.

Fármaco (classe terapêutica)	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ambiente	Referência
Amoxicilina (antibiótico)	0,013	Esgoto bruto/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2006
	0,30	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
Atenolol (β -bloqueador)	0,16	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,49	Esgoto bruto/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2006
	0,28	Efluente de ETE/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2006
	0,54	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
Bezafibrato (antipérmico)	0,30	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,070	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	0,42	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST <i>et al.</i> , 2005
	1,2	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> , 1999
	2,2	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,35	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
	1,0	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
Carbamazepina (anticonvulsivante)	0,38	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	1,7	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	1,2	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,085	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	0,50	Esgoto bruto/Espanha	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
	0,48	Efluente de ETE/Espanha	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
	2,1	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,25	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
	0,81	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
Cetoprofeno (anti-inflamatório)	0,94	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,33	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	2,0	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST <i>et al.</i> , 2005
	1,1	Esgoto bruto/Espanha	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
	0,98	Efluente de ETE/Espanha	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
	0,15	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> , 1999
	0,20	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,060	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
Ciprofloxacina (antibiótico)	0,070	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,030	Efluente de ETE/Suécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,26	Esgoto bruto/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2006
	0,097	Efluente de ETE/Itália	CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2006
	0,37	Efluente de ETE/Suíça	GOLET <i>et al.</i> , 2001
	0,020	Água superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002

Diclofenaco (antiinflamatório)	0,33	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,84	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	2,47	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,16	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,12	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	2,9	Esgoto bruto/Brasil	GHISELLI, 2006
	1,8	Efluente de ETE/Brasil	GHISELLI, 2006
	4,0	Água superficial/Brasil	GHISELLI, 2006
	0,35	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST <i>et al.</i> , 2005
	0,81	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,15	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
17 α -Ethinilestradiol (hormônio contraceptivo)	5,8	Esgoto bruto/Brasil	GHISELLI, 2006
	5,0	Efluente de ETE/Brasil	GHISELLI, 2006
	2,4	Água superficial/Brasil	GHISELLI, 2006
	1,7	Água potável/Brasil	GHISELLI, 2006
	0,073	Água superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002
	0,001	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES <i>et al.</i> , 1999
Genfibrozil (antilipêmico)	0,009	Efluente de ETE/Canadá	TERNES <i>et al.</i> , 1999
	0,70	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,71	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	2,14	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,71	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,18	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,071	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	0,048	Água superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002
Ibuprofeno (antiinflamatório)	0,40	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> , 1999
	0,92	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,050	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,070	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	3,6	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,15	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	3,7	Esgoto bruto/Espanha	CARBALA <i>et al.</i> , 2004
	1,3	Efluente de ETE/Espanha	CARBALA <i>et al.</i> , 2004
	0,79	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	54,2	Esgoto bruto/Brasil	GHISELLI, 2006
	48,4	Efluente de ETE/Brasil	GHISELLI, 2006
	0,20	Água superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002
	13,1	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST <i>et al.</i> , 2005
	0,37	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,070	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998

Propanolol (β -bloqueador)	0,030	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,010	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,040	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,050	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,030	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,17	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,010	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
Naproxeno (antiinflamatório)	1,1	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	2,0	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	3,7	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,25	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,27	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	4,9	Esgoto bruto/Finlândia	LINDQVIST <i>et al.</i> , 2005
	4,7	Esgoto bruto/Espanha	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
	1,5	Efluente de ETE/Espanha	SANTOS <i>et al.</i> , 2005
	0,60	Esgoto bruto/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> , 1999
	0,020	Água superficial/Brasil	STUMPF <i>et al.</i> , 1999
	0,30	Efluente de ETE/Alemanha	TERNES, 1998
	0,070	Água superficial/Alemanha	TERNES, 1998
Sulfametoxazol (antibiótico)	0,080	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,090	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,010	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,020	Efluente de ETE/Suécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,58	Esgoto bruto/Espanha	CARBALA <i>et al.</i> , 2004
	0,25	Efluente de ETE/Espanha	CARBALA <i>et al.</i> , 2004
	0,049	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	0,40	Efluente de ETE/Alemanha	HIRSCH <i>et al.</i> , 1999
	0,41	Água subterrânea /Alemanha	SACHER <i>et al.</i> , 2001
Tetraciclina (antibiótico)	0,05	Água superficial/EUA	STACKELBERG <i>et al.</i> , 2004
	0,11	Água superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002
Trimetoprim (antibiótico)	0,030	Efluente de ETE/França	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,080	Efluente de ETE/Grécia	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,070	Efluente de ETE/Itália	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2003
	0,080	Esgoto bruto/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,040	Efluente de ETE/Suécia	BENDZ <i>et al.</i> , 2005
	0,065	Efluente de ETE/Canadá	GAGNÉ <i>et al.</i> , 2006
	0,32	Efluente de ETE/Alemanha	HIRSCH <i>et al.</i> , 1999
	0,15	Água superficial/EUA	KOLPIN <i>et al.</i> , 2002

2.3. Destino dos fármacos no ambiente

Os fármacos empregados com um propósito terapêutico, após atuarem no organismo, podem ser excretados como metabólitos, em geral hidrolisados, ou na forma original. Podem ainda estar conjugados com moléculas polares como glicuronídeos, no entanto, esses conjugados são facilmente clivados disponibilizando substâncias farmacologicamente ativas nos esgotos domésticos (HEBERER, 2002b; FENT *et al.*, 2006).

A taxa de excreção de forma inalterada depende do fármaco, da dose e do indivíduo. No entanto, para a maioria, 40 a 90% da dose administrada é excretada em sua forma original (BENDZ *et al.*, 2005; CALAMARI *et al.*, 2003; MULROY, 2001).

Uma vez no ambiente, o destino dos fármacos depende de suas características estruturais e propriedades físico-químicas como fotossensibilidade, biodegradabilidade, lipofilicidade.

Em águas naturais, a presença de substâncias húmicas (SH) e íons nitrato pode colaborar para a degradação de fármacos residuais, uma vez que, sob irradiação podem gerar espécies altamente reativas como oxigênio singlete (1O_2) e radicais hidroxila (Eq. 1-2) (ZEPP *et al.*, 1985, 1987; ZHAN *et al.*, 2006). Por outro lado, as substâncias húmicas absorvem numa faixa extensa de comprimento de onda, podendo reduzir a quantidade de energia livre para as outras moléculas orgânicas, funcionando como um filtro contra fotólise direta (ZEPP *et al.*, 1985). O efeito total da presença de substâncias húmicas depende do balanço entre suas contribuições opostas, sendo que para cada substância alvo de degradação tal efeito pode ser diferente.



Lam e Mabury (2005) estudaram a fotodegradação dos fármacos atorvastatina (antilipêmico), carbamazepina (anticonvulsante), levofloxacina e sulfametoxazol (antibióticos) e sugeriram que reações de fototransformação constituem um importante fator de limitação da persistência destes fármacos em águas superficiais, seja por fotólise direta, como observado para os antibióticos, ou indireta, pela reação com espécies reativas.

A susceptibilidade à fotodegradação dos antilipêmicos bezafibrato, fenofibrato e genfibrozil foi investigada por Cermola *et al.* (2005). Soluções dos fármacos em água destilada foram submetidas à irradiação em um simulador solar e, após 200 h, somente 10% de degradação foi observada. Na presença de ácidos húmicos e íons nitrato os mesmos resultados foram obtidos para os dois primeiros, no entanto, não se observou degradação do genfibrozil nestas condições. Foi também avaliada a fotólise utilizando efluente de ETE, situação na qual, os fármacos bezafibrato e genfibrozil não apresentaram degradação apreciável; para o fenofibrato não houve alteração quanto aos resultados.

Alguns fármacos, como o ácido acetilsalicílico e a cafeína são biodegradáveis e, portanto, eficientemente removidos nas ETE, alcançando taxas de remoção de 99,9% (HEBERER, 2002b; RICHARDSON; BOWRON, 1985). As penicilinas também são dificilmente encontradas no ambiente, devido à instabilidade química de seu anel β -lactâmico, que as faz susceptíveis à hidrólise e biodegradação por microorganismos que possuam a enzima β -lactamase (HIRSCH *et al.*, 1999).

Os hormônios estrogênicos e o antibiótico tetraciclina tendem a adsorverem-se no lodo das ETE e/ou sedimentos, devido à alta lipofilicidade e formação de precipitado com cálcio e íons similares, respectivamente (HEBERER, 2002a; HERNANDO *et al.*, 2006; HIRSCH *et al.*, 1999).

Existem diversos mecanismos que limitam a persistência dos fármacos em ambiente aquáticos, mas por outro lado, o aporte deste tipo de contaminante é constante, assim, os fármacos possuem um caráter de pseudo-persistência (DAUGHTON, 2004).

2.4. Potencial ecotoxicológico

Apesar das baixas concentrações dos fármacos detectados no ambiente ($\mu\text{g} - \text{ng L}^{-1}$), este quadro gera grande preocupação, uma vez que são substâncias biologicamente ativas que podem desencadear efeitos fármaco-dinâmicos em organismos aquáticos que possuem receptores enzimáticos compatíveis (BOUND; VOULVOULIS, 2004; FENT *et al.*, 2006). Assim, a presença de fármacos pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos, alterando a biodiversidade e equilíbrio de ecossistemas aquáticos.

Os hormônios constituem a classe de fármacos mais amplamente discutida na literatura com relação a efeitos adversos em vários organismos. Eles são classificados como alteradores endócrinos e caracterizam-se por afetar adversamente o desenvolvimento e reprodução de organismos aquáticos, além de estarem relacionados ao desenvolvimento de vários tipos de cânceres em humanos (REIS FILHO *et al.*, 2006).

Folmar *et al.* (2000) observaram que concentrações a partir de 200 ng L⁻¹ de 17 β -estradiol e 100 ng L⁻¹ de 17 α -etinilestradiol induziram a síntese da proteína vitelogenina (regulada por estrogênios e, portanto, usualmente encontrada em fêmeas) em peixes machos da espécie *Cyprinodon variegatus*.

No estudo de Rodgers-Gray *et al.* (2001), peixes jovens da espécie *Rutilus rutilus* foram expostos a concentrações gradativas de efluente de ETE por 150 dias. Os resultados mostraram que a exposição induziu a feminização de peixes machos. Subseqüentemente, os peixes foram gradativamente expostos a águas naturais por mais 150 dias, resultando na redução de vitelogenina no plasma, porém, não se observou alteração no sistema sexual feminizado dos peixes, indicando que o desenvolvimento da anomalia no sistema reprodutivo foi permanente.

Cleuvers (2003) realizou bioensaios de toxicidade com *Daphnia magna* (imobilização após 48 h), *Desmodesmus subscapicatus* e *Lemna minor* (inibição do crescimento após 3 e 7 dias) e determinou a concentração de fármaco que causa efeito negativo mensurável em 50% da população teste (EC₅₀). Para a maioria dos fármacos, os valores de EC₅₀ variaram entre 10 e 100 mg L⁻¹ (toxicidade moderada). O β -bloqueador propranolol se mostrou tóxico (1 mg L⁻¹ < EC₅₀ < 10 mg L⁻¹) nos testes realizados com *Daphnia magna* (EC₅₀ = 7,5 mg L⁻¹) e *Desmodesmus subscapicatus* (EC₅₀ = 5,8 mg L⁻¹) e o antiinflamatório diclofenaco se mostrou tóxico a *Lemna minor* (EC₅₀ = 7,5 mg L⁻¹).

O antilipêmico genfibrozil e o metabólito ácido clofíbrico se mostraram altamente tóxicos para bactérias (EC₅₀ < 1 mg L⁻¹), no entanto para outras classes taxonômicas os efeitos foram bastante heterogêneos, dependendo da espécie estudada e da idade dos organismos (HERNANDO *et al.*, 2006).

Em um estudo de toxicidade frente a algas, o antibiótico amoxicilina mostrou-se altamente tóxico a cianofíceas *Synechococcus leopolensis* (EC₅₀ = 0,002 mg L⁻¹), mas não apresentou toxicidade às clorofiláceas *Pseudokirkneriella subcapitata* e *Closterium ehrenbergii* (EC₅₀ > 100 mg L⁻¹) (ANDREOZZI *et al.*, 2004).

Efeitos de toxicidade costumam ser observados somente em concentrações acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, é importante salientar que os bioensaios de toxicidade focam efeitos agudos, quando na realidade os organismos aquáticos são expostos a baixas concentrações de forma contínua e, portanto, efeitos crônicos são mais prováveis (FENT *et al.*, 2006). Não menos importantes são as considerações de que os organismos são expostos a muitos compostos diferentes simultaneamente, podendo ocorrer efeito aditivo ou até mesmo sinérgico entre os fármacos ou com outras substâncias presentes no ambiente (BOUND; VOULVOULIS, 2004; CLEUVERS, 2003).

2.5. Tratamento convencional de efluentes

Os processos convencionais de tratamento de efluentes são baseados na degradação biológica dos contaminantes. Os processos biológicos são os mais freqüentemente utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, compostos recalcitrantes não são eficientemente degradados e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos. Em estudos de biodegradação de fármacos as taxas de remoção foram da ordem de 50% para sistemas convencionais de lodo ativado (CLARA *et al.*, 2005; RADJENOVIC *et al.*, 2007).

Os processos físicos (decantação, flotação, filtração, adsorção) são caracterizados pela transferência de fase do contaminante, sem que este seja de fato degradado. Por outro lado, costumam ser bastante eficientes, podendo ser úteis como pré ou pós-tratamento do processo final (FREIRE *et al.*, 2000; KUNZ *et al.*, 2002). Em ETE que operam com sistema de lodos ativados a adsorção é o principal mecanismo de remoção de fármacos lipofílicos, como os estrógenos (FENT *et al.*, 2006; RADJENOVIC *et al.*, 2007).

Os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização deste tipo de tratamento não promove a mineralização completa dos contaminantes a CO_2 , havendo a formação de uma grande variedade de sub-produtos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso

da utilização de Cl_2 , há a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (VELLA; MUNDER, 1993).

A presença de fármacos em efluentes de ETE é reflexo da baixa eficiência de remoção dos mesmos pelos processos convencionais de tratamento e leva à contaminação de águas superficiais. Tal situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao ambiente.

2.6. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas por radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (GLAZE *et al.*, 1987), espécies extremamente reativas e pouco seletivas. O potencial padrão de redução dos radicais hidroxila (Quadro 2), muito superior ao dos oxidantes convencionais, faz com que atuem de maneira mais eficiente na oxidação de uma grande variedade de substâncias.

Quadro 2: Potencial padrão de redução (E^0) de algumas espécies oxidantes versus eletrodo normal de hidrogênio (ENH).

Espécie	E^0 (V)
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,08
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,73
$\text{O}_{(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,43
$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	2,08
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{ClO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HClO}_2$	1,28
$\frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,23

Fonte: BRATSCH, 1989; WARDMAN, 1989.

Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores) (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os radicais podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura destes. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos (mineralização) (Eq. 3-4) (LEGRINI *et al.*, 1993).



Compostos orgânicos que contêm ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos (Eq. 5) (LEGRINI *et al.*, 1993).



No caso de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supra citados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica (Eq. 6) (LEGRINI *et al.*, 1993).



Diversos trabalhos da literatura relatam a eficiência dos POA na degradação de uma vasta gama de compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2002, 2004; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000; NOGUEIRA; MODÉ, 2002; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996a; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996b), incluindo pesticidas (PIGNATELLO, 1992; CHIRON *et al.*, 2000; MALATO *et al.*, 2003; PATERLINI; NOGUEIRA, 2005) e corantes (NEAMTU *et al.*, 2003; PÉREZ *et al.*, 2002; RODRIGUEZ *et al.*, 2002; TORRADES *et al.*, 2004).

Os princípios dos principais POA são descritos a seguir e o quadro 3 traz uma compilação de trabalhos da literatura empregando diferentes POA para a degradação de fármacos.

2.6.1. Fotólise de peróxido

A molécula de H_2O_2 , sob irradiação UV, sofre quebra homolítica produzindo radicais hidroxila (Eq. 7) com rendimento quase unitário ($\Phi_{HO^\bullet} = 0,98$ a 254 nm) (DOMÈNECH *et al.*, 2001).



Geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão que emitem em 254 nm, no entanto, a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa neste comprimento de onda ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), sendo necessárias altas concentrações do oxidante para atingir a oxidação satisfatória dos contaminantes. Alternativamente, podem ser usadas lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio que emitem na faixa entre 210 e 240 nm, no entanto, isto implica diretamente no aumento dos custos do processo (DOMÈNECH *et al.*, 2001).

O processo apresenta baixa eficiência no tratamento de efluentes com alta absorvância abaixo de 300 nm (DOMÈNECH *et al.*, 2001; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996b) e é fortemente dependente do pH, sendo favorecido em condições alcalinas. No entanto, a elevação excessiva do pH prejudica o processo devido ao seqüestro de radicais hidroxila por íons carbonato e bicarbonato (Eq. 8-9). A ação competitiva desses íons constitui a principal interferência nos processos oxidativos baseados na produção de radicais $HO^\bullet$ (DOMÈNECH *et al.*, 2001; LEGRINI *et al.*, 1993).



Em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, podem ocorrer reações que consomem radicais $HO^\bullet$ (Eq. 10-12), afetando negativamente o processo de degradação (DOMÈNECH *et al.*, 2001).



2.6.2. Ozonização

O ozônio pode atuar na oxidação de contaminantes por mecanismo direto ou indireto. No primeiro a molécula de ozônio reage diretamente por ataque eletrofílico a átomos com uma densidade de carga negativa ou a insaturações.

O mecanismo indireto envolve a produção radicais hidroxila em meio alcalino (Eq. 13-15) ou por irradiação do ozônio (Eq. 16-17) (ANDREOZZI *et al.*, 1999; DOMÈNECH *et al.*, 2001).



A principal vantagem em se utilizar O_3 para gerar radicais hidroxila é que sua absorvidade molar é bem maior que a do H_2O_2 ($\epsilon_{254} = 3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e, portanto, pode ser aplicado ao tratamento de efluentes com alta absorbância (DOMÈNECH *et al.*, 2001).

A ozonização não requer obrigatoriamente o uso de irradiação, uma vez que os radicais $HO^\bullet$ podem ser produzidos pela combinação de O_3 e H_2O_2 . No entanto, perdem-se as contribuições da fotólise do H_2O_2 e fotoativação do contaminante orgânico, embora esta última seja irrelevante na maioria dos casos (OLLIS, 1993).

Pode-se ainda usar a combinação $O_3/H_2O_2/UV$ que acelera a produção de radicais hidroxila (Eq. 17), aumentando a eficiência do processo (ANDREOZZI *et al.*, 1999; DOMÈNECH *et al.*, 2001).

As desvantagens da ozonização estão relacionadas ao custo de produção do O_3 e a limitações de transferência de massa do O_3 gasoso à fase aquosa (DOMÈNECH *et al.*, 2001).

2.6.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes mediada por um semicondutor ativado por radiação UV (OLLIS, 1993). Em geral, utiliza-se TiO_2 , devido à sua alta fotoatividade, estabilidade e baixo custo,

relativamente aos demais semicondutores disponíveis (DOMÈNECH *et al.*, 2001; GÁLVEZ; RODRÍGUEZ, 2001; OLLIS, 1993).

A irradiação do semicondutor promove-o a um estado eletronicamente excitado, no qual um elétron da banda de valência passa para a banda de condução gerando um par elétron-lacuna (Eq. 18).



O caráter oxidante da lacuna da banda de valência gera radicais hidroxila pela oxidação de moléculas de H₂O adsorvidas na superfície do semicondutor (mecanismo indireto) (Eq. 19) e também é capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas (Eq. 20). No entanto, o mecanismo de oxidação indireta dos contaminantes predomina sobre o direto devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (LEGRINI *et al.*, 1993).



O oxigênio dissolvido funciona como aceptor de elétrons na banda de condução gerando radicais superóxido (O₂^{•-}) que, subsequentemente, geram H₂O₂ (Eq. 21-23) e impedem a recombinação do par elétron-lacuna (Eq. 24) (LEGRINI *et al.*, 1993).



O peróxido de hidrogênio também atua como aceptor de elétrons e sua adição ao processo é mais vantajoso que o borbulhamento de oxigênio porque, além de evitar o arraste de compostos voláteis, ainda torna o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (Eq. 25) (LEGRINI *et al.*, 1993).



Os semicondutores disponíveis para processos de fotocatalise heterogênea apresentam bandas de absorção no UV próximo (320-400 nm) ou no visível (400-800 nm) permitindo seu uso aplicações solares (DOMÈNECH *et al.*, 2001; GÁLVEZ; RODRÍGUEZ, 2001).

Apesar da elevada eficiência na mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem inconvenientes de ordem prática que dificultam o

tratamento em larga escala, como dificuldade de penetração da irradiação no meio reacional e separação dos catalisadores que são utilizados na forma de finas suspensões (KUNZ *et al.*, 2002).

2.6.4. Fenton e foto-Fenton

No processo Fenton os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H_2O_2 na presença de íons $Fe(II)$ em meio ácido (Eq. 26).



A oxidação de uma substância orgânica pela combinação de $Fe(II)$ e peróxido de hidrogênio foi reportada primeiramente por Fenton (1894) que observou a oxidação de ácido tartárico nessas condições.

Em solução aquosa, os íons Fe^{3+} existem na forma de aquo/hidroxo complexos, cuja proporção depende do pH. As espécies hidroxiladas possuem banda de transferência de carga ligante-metal na região do UV-Vis e quando irradiadas ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, resultando na redução de $Fe(III)$ a $Fe(II)$ e oxidação do ligante (Eq. 27). Assim, a combinação do processo Fenton com irradiação aumenta a eficiência da oxidação, no chamado processo foto-Fenton, uma vez que regenera $Fe(II)$ para a reação com H_2O_2 , além de produzir radicais hidroxila adicionais. (PIGNATELLO, 1992; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996b; ZEPP *et al.*, 1992).



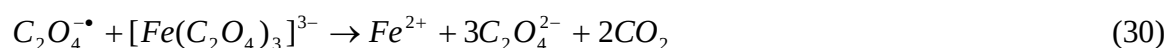
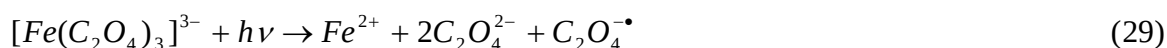
O pH do meio tem papel muito importante na eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton, valores acima de 3,0 fazem com que $Fe(III)$ precipite na forma de hidróxido insolúvel, por outro lado, abaixo de 2,5 altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila (Eq. 28) (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000; PIGNATELLO, 1992), além disso predominam espécies menos hidroxiladas que apresentam menor absorvidade (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996b), sendo a necessidade de controle de pH a maior limitação destes processos.



A utilização de complexos policarboxilatos de $Fe(III)$ tem se mostrado bastante interessante, considerando a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH.

Além disso, a banda de transferência de carga ligante-metal destes complexos estende-se até a região do visível, o que os torna viáveis como fonte de ferro em aplicações que empregam irradiação solar (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O ferrioxalato (FeOx) apresenta absorvidade máxima da ordem de $10^3 - 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ no intervalo entre 200 e 480 nm, e alto rendimento quântico na formação de íons Fe^{2+} , atingindo 1,24 em 300 nm, enquanto que a irradiação de hidroxocomplexos tem rendimento de 0,14 em 313 nm (DOMÈNECH *et al.*, 2001; HATCHARD; PARKER, 1956; PIGNATELLO, 1992; SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996a, 1996b), além disso, os radicais formados na fotólise do FeOx (Eq. 29-31) podem colaborar para a oxidação de substâncias orgânicas.



Trovó *et al.* (2005) verificaram que o uso de FeOx aumenta a eficiência do processo foto-Fenton solar na degradação dos herbicidas diuron e tebutiuron, alcançando total mineralização de ambos após 30 minutos de irradiação, enquanto que utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi obtida, no máximo, 50% de mineralização. O aumento na eficiência do processo foto-Fenton empregando irradiação solar também foi observado por Safarzadeh-Amiri (1996a) na degradação de tolueno.

O processo foto-Fenton emprega reagentes de baixo custo e não tóxicos ao ambiente nas concentrações empregadas. Além disso, é adequado para o tratamento de efluentes com alta absorvância abaixo de 300 nm, devido à alta absorvidade do FeOx, e permite o aproveitamento da irradiação solar, sendo bastante atrativo do ponto de vista econômico.

Quadro 3: Processos oxidativos avançados aplicados à degradação de fármacos.

Fármaco	POA	Referência
Amoxicilina	O ₃	ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2005
Bezafibrato	O ₃ , O ₃ / H ₂ O ₂	HUBER <i>et al.</i> , 2003
	TiO ₂ / UV	LAMBROPOULOU <i>et al.</i> , 2006
Carbamazepina	O ₃ / H ₂ O ₂	HUBER <i>et al.</i> , 2003
	O ₃	TERNES <i>et al.</i> , 2003
	H ₂ O ₂ / UV	VOGNA; MAROTTA; ANDREOZZI <i>et al.</i> , 2004
Diazepam	O ₃ / H ₂ O ₂	HUBER <i>et al.</i> , 2003
	O ₃	HUBER <i>et al.</i> , 2005
Diclofenaco	TiO ₂ / UV	CALZA <i>et al.</i> , 2006
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /solar	PÉREZ-ESTRADA <i>et al.</i> , 2005
	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV	RAVINA <i>et al.</i> , 2002
	O ₃ , H ₂ O ₂ /UV	VOGNA; MAROTTA; NAPOLITANO <i>et al.</i> , 2004
	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂	ZWIENER; FRIMMEL, 2000
Dipirona	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /solar	PÉREZ-ESTRADA <i>et al.</i> , 2006
	TiO ₂ /solar	
17α-Etinilestradiol	TiO ₂ /UV	COLEMAN <i>et al.</i> , 2004
	O ₃ / H ₂ O ₂	HUBER <i>et al.</i> , 2003
Ibuprofeno	O ₃	HUBER <i>et al.</i> , 2005
	O ₃ / H ₂ O ₂	ZWIENER; FRIMMEL, 2000
Iopromida	O ₃	HUBER <i>et al.</i> , 2005
	O ₃ / H ₂ O ₂ , O ₃ / UV	TERNES <i>et al.</i> , 2003
Metronidazol	H ₂ O ₂ / UV	
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂	SHEMER <i>et al.</i> , 2006
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV	
Naproxeno	O ₃	HUBER <i>et al.</i> , 2005
	H ₂ O ₂ / UV	PEREIRA <i>et al.</i> , 2007
Paracetamol	O ₃	
	H ₂ O ₂ / UV	ANDREOZZI; CAPRIO <i>et al.</i> , 2003
Ranitidina	TiO ₂ / UV	ADDAMO <i>et al.</i> , 2005
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂	LATCH <i>et al.</i> , 2003
Sulfametazina	TiO ₂ / UV	
	ZnO/ UV	KANIOU <i>et al.</i> , 2005
Sulfametoxazol	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV	GONZÁLEZ <i>et al.</i> , 2006
	O ₃ / H ₂ O ₂	HUBER <i>et al.</i> , 2003
	O ₃	TERNES <i>et al.</i> , 2003
Tetraciclina	TiO ₂ / UV	ADDAMO <i>et al.</i> , 2005
	Fe ³⁺ , FeOx/ H ₂ O ₂ / UV, solar	BAUTITZ; NOGUEIRA, 2007

3. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação do antilipêmico bezafibrato presente em água deionizada, água superficial e efluente de ETE empregando o processo foto-Fenton, bem como avaliar a influência do uso de irradiação solar ou de lâmpada de luz negra, depois de definida a melhor condição para o processo oxidativo no que diz respeito à fonte e concentração de ferro e concentração de H_2O_2 .

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Quadro 4: Procedência dos reagentes.

Substância química	Procedência
Ácido acético	Synth
Ácido sulfúrico	Synth
Bezafibrato	All Chemistry (Anexo A)
Cloreto de sódio	Mallinckrodt
Fluoreto de sódio	Merck
Metanol	J. T. Baker
Metavanadato de amônio	Vetec
Nitrato de ferro (III)	Mallinckrodt
Nitrato de sódio	Mallinckrodt
Oxalato de potássio	Mallinckrodt
Peróxido de hidrogênio	Merck

4.2. Preparo da solução de bezafibrato

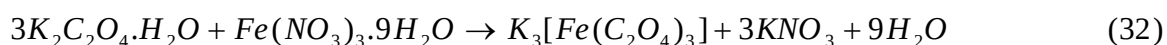
O bezafibrato apresenta baixa solubilidade em água. Observou-se a formação de uma suspensão e devido a esse fato, houve a necessidade de determinar a massa de fármaco que resultaria na mais alta concentração possível. Assim, foram preparadas três soluções, adicionando-se 20, 40 e 60 mg de bezafibrato a 1,00 L de água deionizada.

Após 1 hora de agitação magnética, as suspensões foram filtradas em membrana de 0,45 µm. Foi ainda avaliado se o aumento no tempo de agitação, de 1 h para 24h, contribuiria para o aumento da concentração final.

A concentração das soluções foi determinada pelo conteúdo de carbono orgânico dissolvido.

4.3. Preparo da solução de ferrioxalato de potássio

O ferrioxalato de potássio foi sintetizado pela reação entre oxalato de potássio ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) e nitrato de ferro (III) ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) conforme a equação 32 (HATCHARD; PARKER, 1956).



Foram adicionados 17,0 mL da solução de nitrato férrico $1,76 \text{ mol L}^{-1}$ a 50,0 mL da solução de oxalato de potássio $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação. Houve o aparecimento de coloração verde característica do complexo. Nesta solução foi adicionado um pequeno cristal de ferrioxalato de potássio para servir como primeiro núcleo de cristalização. O complexo foi recristalizado três vezes em água e foi obtido um rendimento médio de 78%.

4.4. Preparo da solução de metavanadato de amônio

A solução de metavanadato de amônio $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pela dissolução de 3,5094 g do sólido em 15,00 mL de H_2SO_4 concentrado sob agitação e aquecimento, sendo o volume completado para 500,00 mL com água deionizada.

4.5. Amostras de água superficial e efluente de ETE

A amostra de água superficial foi coletada na Represa Fucci na cidade de Taquaritinga – SP em 13 de dezembro de 2006. O anexo B apresenta os valores de diversos parâmetros analisados para essa amostra, em função dos quais esse manancial é classificado como de classe 2, destinado ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, segundo estabelece a Resolução Federal CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

O efluente de ETE foi coletado na cidade de Araraquara – SP em 6 de dezembro de 2006 pelo Departamento Autônomo de Água e Esgotos (DAAE). A ETE emprega tratamento por sistema de lodo ativado e o efluente atende aos padrões de lançamento definidos pela Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005).

As amostras foram armazenadas sob refrigeração à temperatura de 4°C por até 1 semana.

As soluções para os experimentos de fotodegradação foram preparadas adicionando-se 40 mg de bezafibrato a 1,00 L de cada amostra e seguindo-se o mesmo procedimento para o preparo das soluções em água deionizada, descrito no item 4.2.

4.6. Sistema de fotodegradação solar

O reator solar, com volume de 510 mL, é composto por um tubo de vidro com 3,6 cm de diâmetro interno e 49,5 cm de comprimento com as extremidades afuniladas, apoiado sobre uma superfície refletora inclinada a 22°, que é aproximadamente a latitude de Araraquara (21°47'37"). A distância entre o tubo e a superfície é de 3,0 cm (Fig. 2).

O tubo de vidro é proveniente de lâmpada fluorescente da qual foi retirado o sal que faz o recobrimento da superfície interna. O vidro utilizado para a fabricação de lâmpadas retém uma quantidade muito pequena de radiação, razão pela qual este foi utilizado. Determinações feitas com o auxílio de um radiômetro (PMA 2100 Solar Light Co.) na região UVA (320-400nm) mostraram que aproximadamente 8% da radiação é retida.

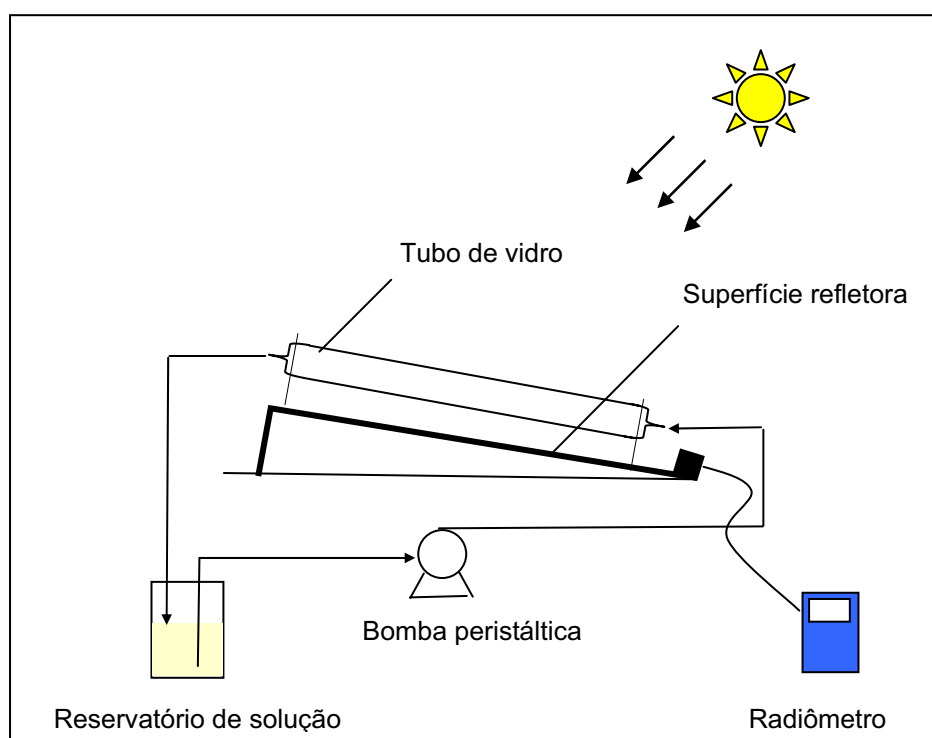


Figura 2: Representação esquemática do sistema de fotodegradação solar (vista lateral).

Para a execução dos experimentos, adicionou-se a solução de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou FeOx) a 750 mL de solução de bezafibrato, ajustou-se o pH a 2,6 com H_2SO_4 9 mol L^{-1} e por último foi acrescentado o H_2O_2 . A solução foi bombeada do reservatório para o reator por bomba peristáltica (Masterflex L/S 7518-12) a uma vazão de 102 mL min^{-1} e até que o tubo de vidro fosse completamente preenchido, o sistema permaneceu coberto. Só então foi exposto ao sol, sendo que a irradiância e

a dose de energia acumulada durante o tempo de exposição foram medidas com o auxílio de um radiômetro. O tempo de residência da solução no reator foi de 5 minutos.

Como o volume total de solução é maior que o volume do reator, o tempo total do experimento não corresponde ao tempo de irradiação da solução. O tempo de irradiação pode ser obtido pela equação 33 (NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000):

$$t_{\text{irradiação}} = \frac{t_{\text{total}} \times V_{\text{reator}}}{V_{\text{total}}} \quad (33)$$

onde t é tempo em minutos e V é o volume em mL.

Os experimentos foram realizados durante a primavera e o verão, no período entre 11:00 e 13:00 h, sendo a irradiância média igual a 21 W m^{-2} .

Como ocorrem grandes variações na intensidade da radiação solar em um mesmo dia e ao longo do ano, para que os resultados pudessem ser comparados, estes foram expressos em função da dose de energia acumulada no período (NOGUEIRA *et al.*, 2004), sendo que a relação tempo de irradiação vs. dose de energia é mostrada na figura 3.

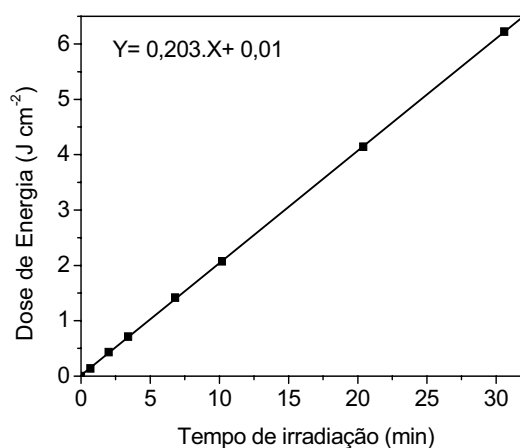


Figura 3: Representação gráfica da relação tempo de irradiação vs. dose energia para os experimentos realizados sob irradiação solar.

4.7. Sistema de fotodegradação com lâmpada de luz negra

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 volume total de 280 mL. A fonte de irradiação é uma lâmpada de luz negra de 15 W de potência concêntrica ao tubo,

com emissão máxima em 365 nm e irradiância média (320-400 nm) igual a 19 W m^{-2} (Fig. 4).

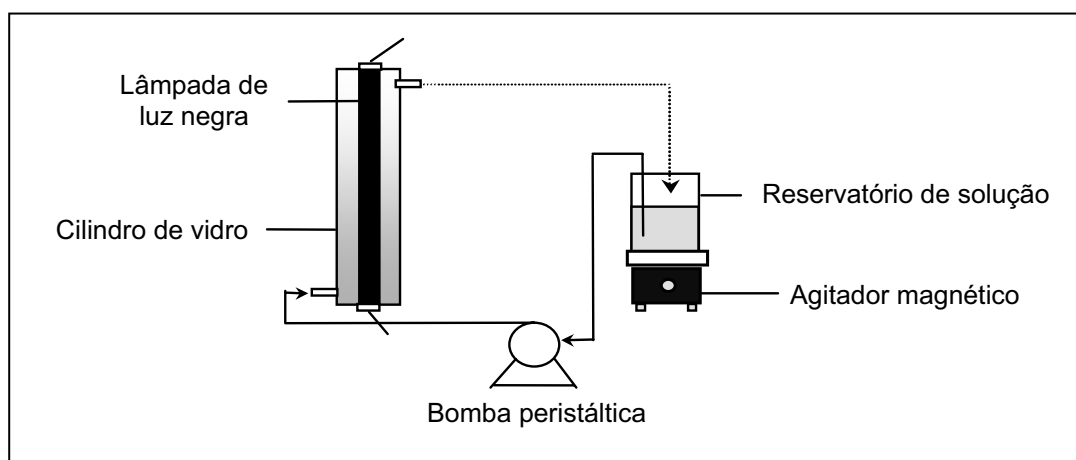


Figura 4: Representação esquemática do sistema de fotodegradação com lâmpada de luz negra.

Para a execução dos experimentos, adicionou-se a solução de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou FeOx) a 450 mL de solução de bezafibrato, ajustou-se o pH a 2,6 com H_2SO_4 9 mol L^{-1} e por último foi acrescentado o H_2O_2 . A solução foi bombeada para a base do reator por meio de uma bomba peristáltica a uma vazão de 56 mL min^{-1} e a lâmpada foi ligada quando o reator estava completamente preenchido.

Para possibilitar comparações entre os experimentos empregando irradiação solar e lâmpada de luz negra foram mantidos constantes o tempo de residência da solução no reator (5 min) e o tempo de irradiação para retirada das amostras, ajustando-se o volume de solução (Eq. 33) e a vazão da bomba peristáltica (Eq. 34).

$$Q = \frac{V_{\text{reator}}}{\theta} \quad (34)$$

Q corresponde à vazão da bomba peristáltica em mL min^{-1} e θ é o tempo de permanência da solução no reator em minutos.

4.8. Análises químicas

4.8.1. Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de COT foram feitas em analisador de carbono Shimadzu TOC-5000A antes e durante os experimentos utilizando-se alíquotas de 4,00 mL injetadas imediatamente no equipamento sem tratamento preliminar.

O COT é determinado indiretamente pela diferença entre o conteúdo de carbono total da amostra (CT) e o carbono inorgânico (CI). Para a determinação de CT, a amostra sofre oxidação catalítica a CO_2 em um tubo de combustão a 680°C e para a determinação do CI a amostra é injetada em uma solução de ácido fosfórico 25% e o carbono inorgânico presente é convertido a CO_2 . O equipamento quantifica o CO_2 formado em ambos os casos por absorção no infravermelho não dispersivo.

4.8.2. Extração em Fase Sólida (EFS)

Para o monitoramento da concentração de bezafibrato durante o processo de degradação é necessário separar o fármaco do meio reacional oxidante para interromper a reação. Com este propósito, fez-se uso de extração em fase sólida, uma vez que não é possível realizar as análises de cromatografia imediatamente após a retirada das amostras e a ausência de irradiação não é suficiente para interromper a reação de Fenton.

A extração em fase sólida é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida clássica, usualmente empregada no isolamento de um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise (LANÇAS, 2004).

Foram testados 3 tipos de cartuchos: Sep-Pack C-18 Waters, Strata X Phenomenex e Oasis HLB Waters.

Diferentes formas de condicionamento e eluição foram testadas, com base em trabalhos da literatura (LINDQVIST *et al.*, 2005; LÖFFLER; TERNES, 2003; MASNATTA *et al.* 1996; MIAO *et al.*, 2002; QUINTANA; REEMTSMA, 2004; SANTOS *et al.*, 2005).

4.8.3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A concentração de bezafibrato foi monitorada no decorrer dos experimentos por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa com detecção por absorção no ultravioleta (190 - 370 nm).

Foi utilizado cromatógrafo Shimadzu SCL-10Avp com detector de arranjo de diodos SPD-M10Avp, coluna Luna 5μ C-18 (250 X 4,60 mm) (Phenomenex). A fase

móvel utilizada foi metanol:água pH 2,9, acidificada com ácido acético, na proporção 70:30, com vazão de 1,0 mL min⁻¹.

4.8.4. Peróxido de hidrogênio residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual é importante parâmetro a ser avaliado, visto que uma vez consumido, o processo de fotodegradação fica prejudicado, sendo necessária sua reposição.

O método utilizado para determinar a concentração de peróxido de hidrogênio foi descrito por Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005). Baseia-se na reação do H₂O₂ com metavanadato de amônio em meio ácido resultando na formação do cátion peroxovanádio (Eq. 35) que apresenta absorvância máxima em 450 nm.



A concentração de peróxido pode ser calculada pela relação:

$$\Delta A_{450} = \epsilon [H_2O_2] \frac{V_1}{V_2} \quad (36)$$

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

A concentração de H₂O₂ foi monitorada durante os experimentos tomando-se alíquotas de 5,00 mL da amostra, às quais foram adicionados 1,00 mL de solução de metavanadato de amônio 0,060 mol L⁻¹ em H₂SO₄ e diluídas para 10,00 mL com água destilada em balão volumétrico. A absorvância das soluções foi medida em 450 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV Mini1240.

4.8.5. Espectrofotometria de absorção molecular

Análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis podem fornecer informações qualitativas quanto à degradação de uma substância e/ou formação de intermediários de degradação pelo deslocamento, atenuação ou desaparecimento de bandas de absorção ou aparecimento de novas bandas, se ocorrer formação de intermediário que absorva nessa região do espectro.

As análises espectrofotométricas foram feitas em espectrofotômetro Shimadzu UV Mini1240, utilizando cubeta de quartzo com 1,00 cm de caminho óptico.

4.8.6. Potenciometria direta com eletrodo sensível a cloreto

Durante a degradação de substâncias orgânicas cloradas ocorre a liberação de íons cloreto, o que pode ser usado como uma medida indireta da degradação dessas substâncias.

A geração de íons cloreto foi monitorada por potenciometria direta, utilizando eletrodo sensível a íons cloreto (Cole Parmer 800-323-4340) pelo método de adição de padrão para eliminar efeitos de interferência da matriz.

Foram feitas determinações de íons cloreto antes do início e durante os experimentos. Para isso, 10,00 mL de amostra foram transferidos para um béquer e ajustada a força iônica para $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com solução de NaNO_3 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Foi medido o potencial antes e após a adição de cada alíquota de $10,0 \text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, até $30,0 \text{ }\mu\text{L}$. Os valores de potencial medidos foram lançados em uma planilha apropriada para o cálculo das concentrações de cloreto, baseado na equação de Nernst.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Solução de bezafibrato (BZF)

Como mencionado no item 4.2, o BZF apresenta baixa solubilidade em água e houve a necessidade de determinar a massa de fármaco que resultaria na mais alta concentração possível.

As análises de COT para determinação da concentração das soluções foram feitas em triplicata.

Tabela 1: Resultado das análises de COT para soluções de BZF em diferentes concentrações e temperatura de 25°C.

Solução	Massa de fármaco (mg) dissolvida em 1 L	Tempo de agitação (h)	COT (mg L ⁻¹)	Concentração média do fármaco (mg L ⁻¹)
1	20,1	1	10,61	16,55 ± 0,33
			10,09	
			10,61	
2	40,0	1	12,43	19,97 ± 0,40
			12,44	
			12,91	
3	60,2	1	11,78	18,82 ± 0,38
			11,68	
			12,15	
4	40,0	24	12,58	19,68 ± 0,39
			12,91	
			11,75	

O melhor resultado foi obtido quando se utilizou 40,0 mg de bezafibrato, sendo que o aumento no tempo de agitação não implicou num aumento da concentração da solução. Assim optou-se por preparar as soluções de trabalho conforme o preparo da solução 2.

A concentração de BZF utilizada em todos os experimentos foi de 20 mg L⁻¹ ($5,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). Embora os níveis de concentração de fármacos no ambiente reportados na literatura estejam na faixa de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, tal concentração foi empregada a fim de garantir resultados confiáveis, levando em consideração o limite de quantificação do método, e também devido às dificuldades analíticas em se trabalhar com traços.

Ravina *et al.* (2002) estudaram a influência da concentração do fármaco diclofenaco na degradação por processo foto-Fenton. Na faixa de concentração estudada (10,0 a 80,0 mg L⁻¹), constatou-se que as menores concentrações são mais rapidamente degradadas. As concentrações de 10,0 mg L⁻¹ e 80,0 mg L⁻¹ foram

mineralizadas após 20 e 80 minutos, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado por Zhou *et al.* (2004) na fotodegradação do estrogênio sintético dietilestilbestrol (2,0 a 10,0 mg L⁻¹) na presença de ferrioxalato e irradiação UV, demonstrando que a tendência num processo de tratamento é a diminuição da eficiência quando a concentração do composto alvo aumenta. Assim, espera-se que o processo apresente pelo menos o mesmo comportamento se aplicado às concentrações presentes em amostras ambientais.

5.2. Potenciometria direta com eletrodo cloreto-seletivo

Em trabalhos anteriores do grupo com clorofenóis e herbicidas foi possível verificar que a liberação de íons cloreto é uma medida indireta da degradação destas substâncias organocloradas (NOGUEIRA *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2004; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000; NOGUEIRA; MODÉ, 2002; PATERLINI; NOGUEIRA, 2005).

Nos experimentos de fotodegradação solar do BZF tentou-se monitorar a liberação de íons cloreto por potenciometria direta utilizando eletrodo cloreto-seletivo com o intuito de acompanhar a degradação. No entanto, as concentrações de trabalho foram muito baixas, ficando muito próximas ou abaixo do limite de detecção (LD = 3,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹). Considerando que ao final do processo houvesse 100% de descloração do bezafibrato, a concentração teórica de íons cloreto seria de 5,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, embora acima do limite de detecção, está muito próxima, e por se tratar de concentrações muito baixas o erro relativo é grande. Assim, tais análises não forneceram dados consistentes.

5.3. EFS – Testes de recuperação

Nos experimentos preliminares, para a escolha da classe de cartuchos para extração em fase sólida, foi comparada a recuperação do analito a partir de soluções com concentração de 20,0 mg L⁻¹ e pH 2,6.

Após a etapa de condicionamento dos cartuchos, foram aplicados 5,0 mL da solução do analito e a fase aquosa descartada. Em seguida, os cartuchos foram lavados com 5,0 mL de H₂O e eluídos com 5,0 mL do solvente orgânico. Estes procedimentos foram executados com o auxílio de uma seringa de vidro a uma

vazão de 5 mL min⁻¹. Os resultados considerando os tipos de cartuchos utilizados, forma de condicionamento e eluição estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Recuperação de bezafibrato na concentração de 20,0 mg L⁻¹ em diferentes cartuchos de EFS.

Cartucho	Condicionamento	Eluição	Recuperação (%)	Média ± desvio padrão	CV (%)
Sep-Pack C18 (100 mg)	MeOH/H ₂ O	MeOH	63,9	67,1 ± 17,3	25,8
			51,7		
			85,8		
	Acetona		58,4	65,9 ± 17,2	26,1
			85,5		
			53,7		
	MeOH/H ₂ O pH2,6	MeOH	63,8	75,2 ± 12,1	16,1
			89,4		
			66,6		
	Acetona		80,9	49,7 ± 24,4	49,1
			85,9		
			43,2		
Strata X (30 mg)	MeOH/H ₂ O	MeOH	34,3	48,6 ± 1,9	3,9
			35,5		
			0,0		
	Hexano/Acetona/MeOH/H ₂ O pH2,6	MeOH	0,0		
Oasis HLB (60 mg)	MeOH/H ₂ O	MeOH	50,6	98,1 ± 0,5	0,51
			48,2		
			46,9		
	MeOH/H ₂ O pH2,6	MeOH	77,2	77,8 ± 1,3	1,7
			74,9		
			79,2		
		Acetona	76,7		
			77,5		
			74,9		

Os cartuchos Oasis HLB apresentaram os melhores resultados quanto à recuperação do analito e repetibilidade, quando condicionados com 5 mL de MeOH e 5 mL de H₂O em pH natural e eluídos com 5 mL de MeOH.

Foi ainda avaliada a recuperação para os cartuchos Oasis HLB em diferentes níveis de concentração do bezafibrato em matrizes de água deionizada e efluente de ETE e na presença de FeOx e Fe(NO₃)₃, uma vez que a eficiência do método pode variar em função da concentração da substância e da complexidade da matriz. Os resultados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Influência da matriz na recuperação de bezafibrato em diferentes concentrações em cartuchos Oasis HLB.

C_{BZF} (mg L ⁻¹)	C_{BZF} recuperada	Recuperação (%)	Média ± desvio padrão	CV (%)
5,0	4,40	87,9	89,6 ± 1,6	1,8
	4,55	91,1		
	4,48	89,7		
5,0 ^a	4,43	88,6	89,1 ± 2,8	3,1
	4,61	92,2		
	4,33	86,6		
10,0	8,54	85,4	85,8 ± 0,5	0,6
	8,64	86,4		
	8,57	85,7		
10,0 ^a	8,48	84,8	85,0 ± 1,2	1,4
	8,63	86,3		
	8,40	84,0		
10,0 ^b	7,70	77,0	77,7 ± 1,0	1,3
	7,88	78,8		
	7,72	77,2		
10,0 ^c	6,96	69,6	70,7 ± 2,0	2,8
	6,95	69,5		
	7,30	73,0		
20,0	19,7	98,4	98,1 ± 0,5	0,5
	19,7	98,4		
	19,5	97,5		
20,0 ^a	19,6	98,0	96,8 ± 1,3	1,3
	19,1	95,5		
	19,4	97,0		

^aMatriz efluente de ETE.^bNa presença de FeOx 0,20 mmol L⁻¹.^cNa presença de Fe(NO₃)₃ 0,20 mmol L⁻¹.

Como é comum na maioria dos casos, a dispersão dos resultados, expressa pelo coeficiente de variação (CV), aumentou com a diminuição da concentração e pôde-se observar também que na presença de Fe(NO₃)₃ e FeOx a recuperação do analito foi prejudicada. No entanto, os valores obtidos estão dentro do intervalo aceitável, proposto por Ribani e colaboradores (2004), entre 70 e 120% e CV de até ± 20%.

5.4. Avaliação do método cromatográfico

As condições cromatográficas para determinação de BZF por CLAE foram definidas com base no trabalho de Löffler e Ternes (2003), substituindo a acetonitrila por metanol na fase móvel, uma vez que este apresenta propriedades eluotrópicas semelhantes e menor toxicidade. A proporção da fase móvel foi ajustada para que o tempo de retenção não fosse muito próximo ao tempo morto da coluna e nem o tempo de corrida fosse muito extenso. Utilizando a proporção 70:30 para a fase móvel metanol:água pH 2,9, o tempo de retenção foi de 8 minutos. O comprimento

de onda utilizado para monitorar a degradação do fármaco no detector de arranjo de diodos foi 228 nm, determinado a partir do espectro de absorção no UV-Vis (Fig. 5). A figura 6 apresenta um cromatograma típico de bezafibrato na concentração de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$.

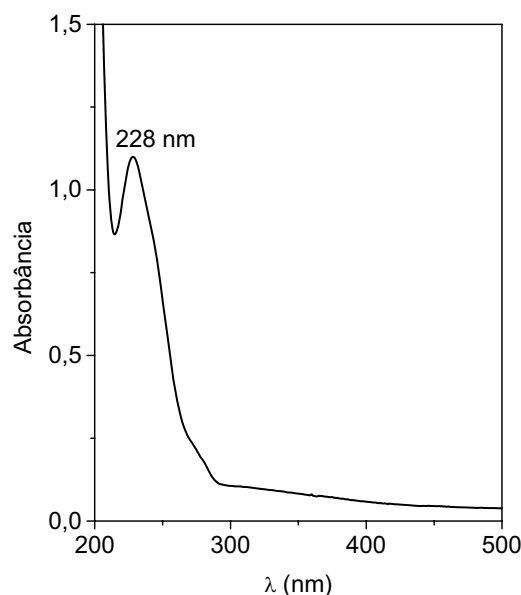


Figura 5: Espectro de absorção do bezafibrato. $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$.

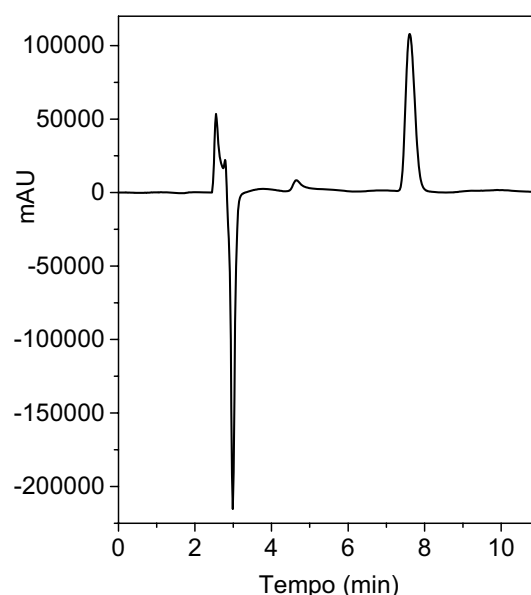


Figura 6: Cromatograma de bezafibrato. Condições: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$, fase móvel metanol:água pH 2,9 (70:30), vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, detecção em 228 nm.

Foi construída uma curva analítica com 9 pontos no intervalo de 0,156 a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ de bezafibrato (Fig. 7), sendo que para cada concentração foram feitas injeções em triplicata.

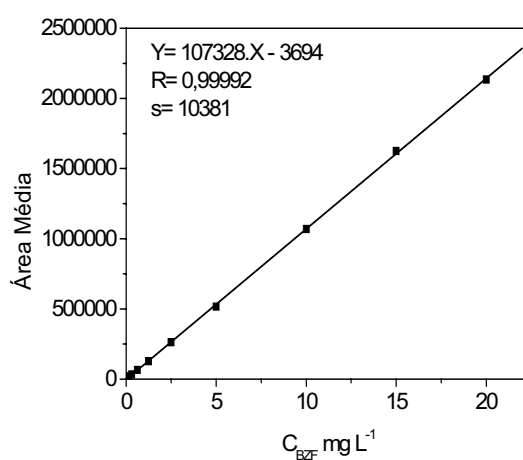


Figura 7: Representação gráfica da curva analítica do bezafibrato.

O cálculo do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) foi feito com base em parâmetros da curva analítica (CURRIE, 1999; IUPAC, 1997).

O LD representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O LD pode ser expresso como:

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad (37)$$

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

O LQ é a concentração mínima do analito que pode ser quantificada pelo método. Pode ser calculado pela equação:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (38)$$

Para o método em questão obteve-se: $LD = 0,29 \text{ mg L}^{-1}$ e $LQ = 0,97 \text{ mg L}^{-1}$.

5.5. Determinação de COT

A análise de COT permite determinar a eficiência da mineralização da matéria orgânica presente em uma amostra. A concentração de COT inclui além do composto alvo, intermediários de degradação do bezafibrato, além de oxalato nas amostras em que ferrioxalato foi utilizado como fonte de ferro.

O bezafibrato apresenta 63,1% de carbono em sua composição química. Assim, $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ de bezafibrato corresponde a $12,6 \text{ mg L}^{-1}$ de COT.

A utilização de FeOx faz aumentar o COT inicial das soluções: $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ corresponde a $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ de carbono. No entanto, o FeOx é totalmente fotolisado e sua contribuição quanto à carga orgânica não prejudica a remoção de COT.

Para o método de determinação de COT, $LD = 0,10 \text{ mg L}^{-1}$ e $LQ = 0,34 \text{ mg L}^{-1}$, calculados pelas equações 37 e 38, respectivamente.

5.6. Influência da fonte de ferro sob irradiação solar

A fonte de ferro é um fator que pode influenciar significativamente a eficiência do processo de degradação. Nogueira, Silva e Trovó (2005) estudaram a influência da fonte ferro na degradação de diversos compostos por processo foto-Fenton solar e concluíram que a degradação de ácido dicloroacético, formaldeído, dos herbicidas diuron e tebutiuron e do corante verde de malaquita foi favorecida pelo uso de FeOx. Por outro lado, a degradação de 4-clorofenol mostrou-se mais eficiente quando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi utilizado.

Foram feitos experimentos para avaliar se diferentes fontes de ferro apresentariam resultados diferentes quanto à degradação do bezafibrato e também um experimento na ausência de ferro e peróxido simultaneamente para verificar qual o efeito somente da irradiação no processo de degradação.

A figura 8 apresenta os resultados obtidos para a degradação do fármaco e remoção de COT utilizando ferrioxalato e nitrato férrico.

Após uma dose de energia de $0,71 \text{ J cm}^{-2}$ (3,5 minutos de irradiação), 85% e 96% do bezafibrato havia sido degradado, utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeOx, respectivamente (Fig. 8A). A velocidade inicial da reação, calculada pelo decaimento da concentração após 1 minuto de experimento, foi de $8,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ com FeOx, enquanto que com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ foi $5,8 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Em $6,22 \text{ J cm}^{-2}$, a remoção de COT alcançou 78% utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e 94% utilizando FeOx. É importante deixar claro que a concentração de COT inicial quando utilizado FeOx foi maior, por isso houve grande diferença entre os resultados expressos em termos percentuais, apesar dos resultados em termos absolutos serem bastante próximos. Por outro lado, foi possível observar que a cinética de decaimento do conteúdo de COT foi favorecida pelo uso do FeOx, apesar de sua contribuição para o aumento da carga orgânica inicial. Além disso, observou-se que o FeOx, na concentração inicial de $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, foi totalmente mineralizado após uma dose de energia de $4,14 \text{ J cm}^{-2}$ (20 minutos de irradiação) (Fig. 8B).

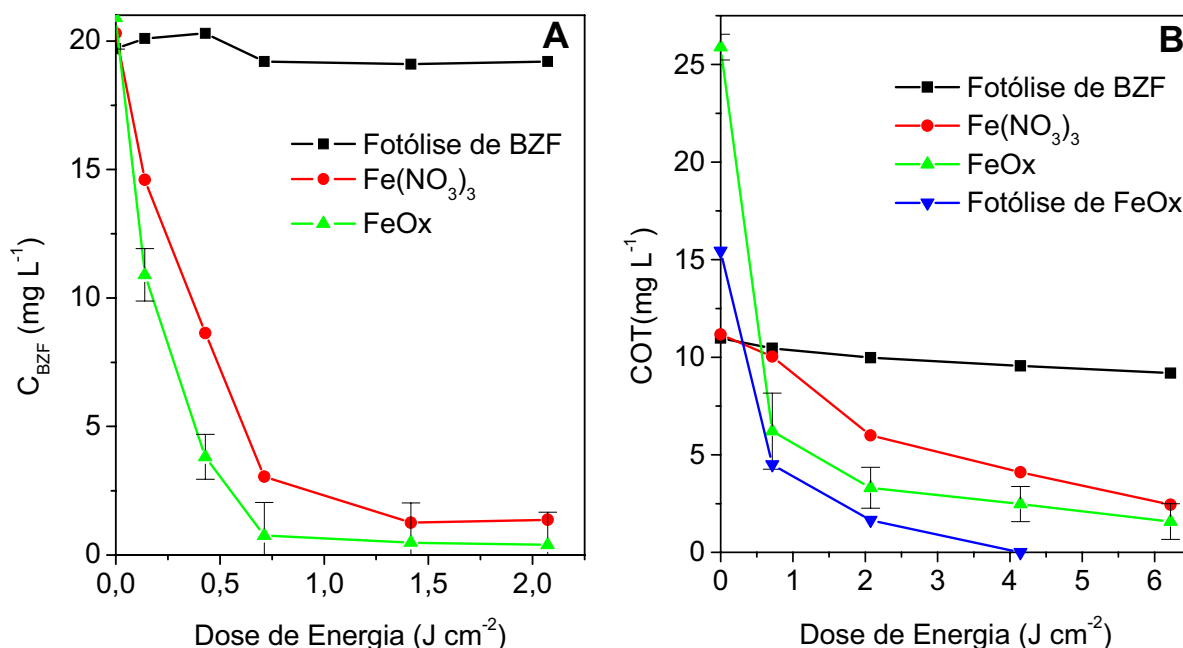


Figura 8: Influência da fonte de ferro e fotólise na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B), sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

No experimento somente com irradiação não se observou decréscimo significativo na concentração do BZF e nem de COT, ou seja, a contribuição da fotólise para a degradação do fármaco é negligenciável. Tal resultado já era esperado considerando a baixa absorbância do BZF acima de 300 nm e os resultados obtidos por Cermola *et al.* (2005).

5.7. Influência da concentração de H₂O₂ sob irradiação solar

A decomposição do H₂O₂ é responsável pela geração de radicais hidroxila e conseqüentemente pelo processo oxidativo, no entanto, em excesso pode atuar como seqüestrador de radicais (Eq. 10) ou ainda, os radicais podem sofrer recombinação (Eq. 12).

A concentração de H₂O₂ foi variada (3,0 - 10,0 mmol L⁻¹) utilizando-se FeOx na concentração de 0,20 mmol L⁻¹.

Utilizando a concentração de 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂ obtiveram-se melhores resultados quanto à degradação do BZF (Fig. 9A). Após 3,5 minutos de irradiação (0,71 J cm⁻²) a concentração de BZF já se encontrava abaixo do LD. Na mesma dose de energia, para as concentrações de 3,0 e 5,0 mmol L⁻¹ observou-se 88% e 96% de degradação, respectivamente.

A remoção de COT (Fig. 9B) alcançou 95% utilizando $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , no entanto, este resultado não diferiu significativamente dos demais.

Nos cromatogramas apresentados na figura 10 pode-se observar a diminuição da intensidade do pico referente ao BZF até chegar abaixo do LD do método.

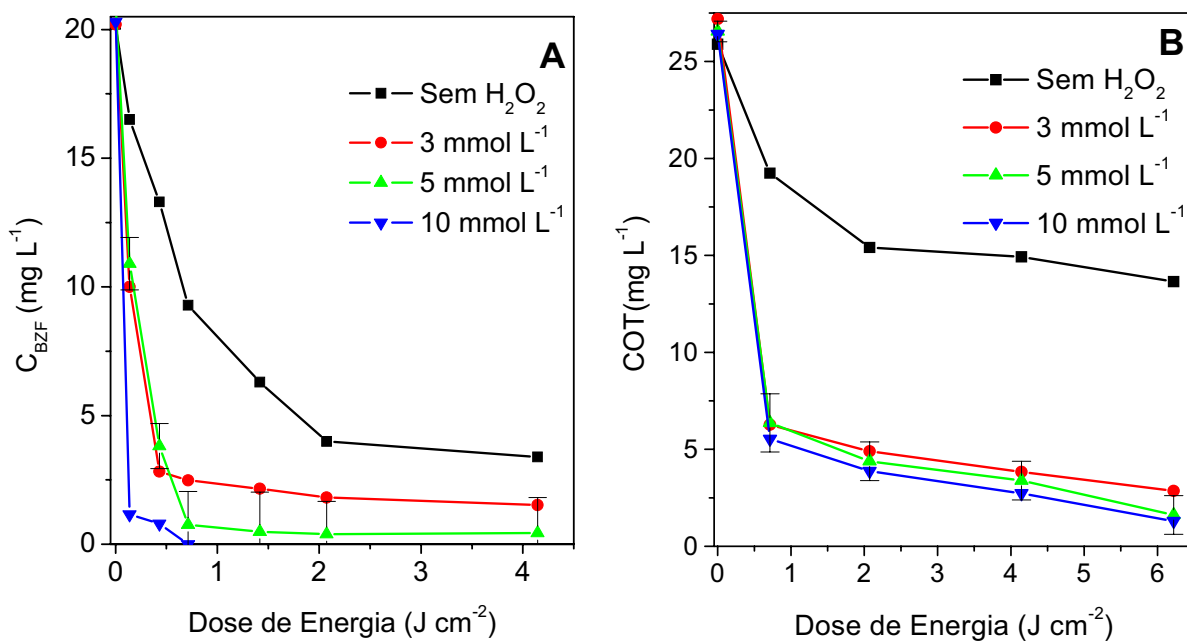


Figura 9: Influência da variação da concentração de H_2O_2 na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B), sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$.

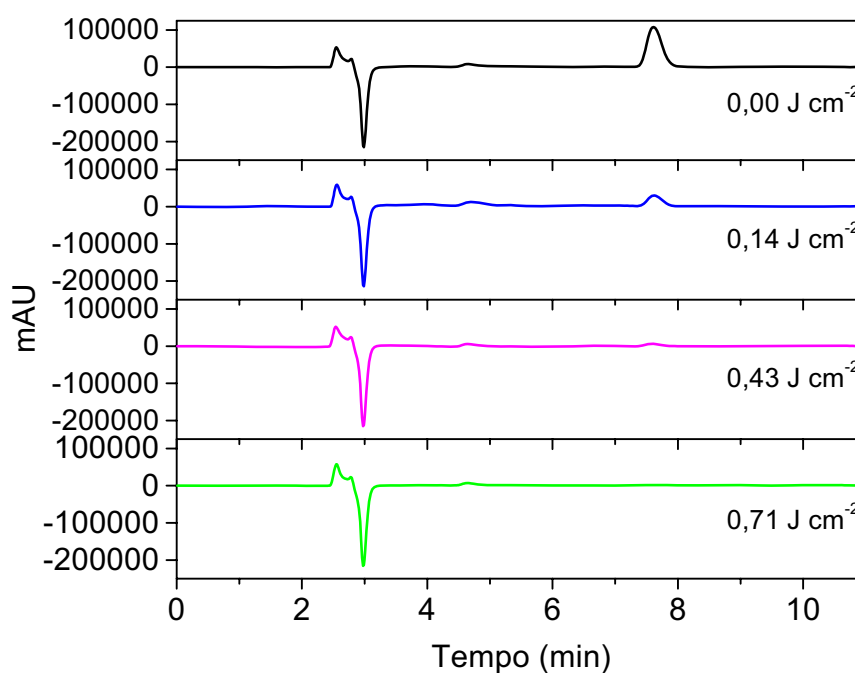


Figura 10: Cromatogramas em 228 nm, obtidos na degradação do bezafibrato sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

É possível observar que mesmo na ausência de H_2O_2 ocorreu degradação do BZF (Fig. 9A). Zhou *et al.* (2004) também evidenciaram a degradação do estrogênio sintético dietilestilbestrol somente na presença de FeOx e irradiação UV. Tal observação pode ser atribuída à geração de radicais $HO^\bullet$ pela fotólise de espécies hidroxiladas de ferro (Eq. 27), além da contribuição de radicais provenientes da fotólise do FeOx (Eq. 29-31) e formação de H_2O_2 *in situ*, conforme indica a equação 39 (JEONG; YOON, 2005).



Em concentrações mais altas de H_2O_2 a cinética de formação dos radicais $HO^\bullet$ é favorecida, refletindo na degradação da substância alvo. Por outro lado, à medida que o H_2O_2 vai sendo consumido diminui a taxa de formação de radicais $HO^\bullet$, sendo que, nas concentrações mais baixas, praticamente todo o peróxido é consumido (Fig. 11), levando a uma menor geração de radicais e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência da degradação do BZF.

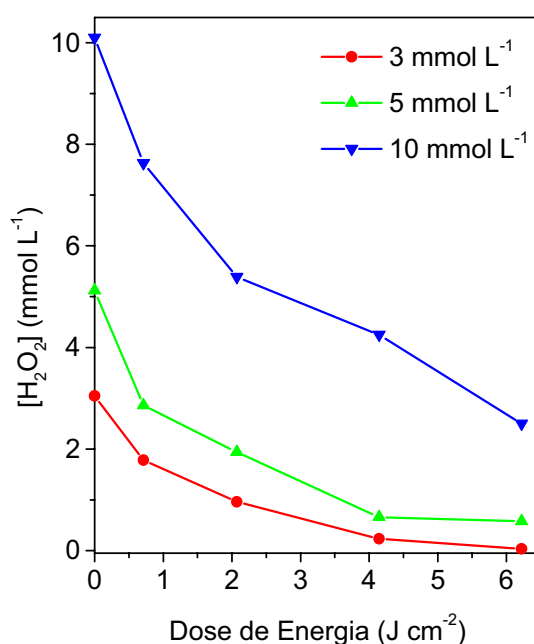


Figura 11: Consumo de H_2O_2 durante irradiação solar de bezafibrato. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[FeOx] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$.

A remoção de COT na ausência de H_2O_2 foi de apenas 50% (Fig. 9B), evidenciando a formação de intermediários de degradação do BZF em baixas concentrações de radicais $HO^\bullet$.

Nos experimentos utilizando 3,0 mmol de H_2O_2 , as análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis permitiram verificar o aparecimento de uma banda em 300 nm, cuja intensidade diminuiu com o tempo (Fig. 12A), podendo ser indício da formação de um intermediário de degradação que se complexou com ferro e posteriormente foi sendo degradado.

Para investigar tal hipótese, foi adicionada solução de NaF 0,10 mol L^{-1} às alíquotas antes das análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis, uma vez que os íons fluoreto têm a capacidade de formar um complexo com ferro altamente estável e que não absorve na região visível (Eq. 40) (VOGEL, 1981).



O desaparecimento da banda em 300 nm após a adição de NaF (Fig. 12B) comprovou se tratar de um complexo formado entre um produto de degradação do BZF e ferro, menos estável que o $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Se a banda fosse do FeOx, a intensidade de absorção não seria alterada, uma vez que o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$ ($K_f = 1,0 \times 10^{20} \text{ L mol}^{-1}$) é muito mais estável que o $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ($K_f = 1,0 \times 10^{16} \text{ L mol}^{-1}$) (HARRIS, 2005; WISMER, 1991). Além disso, o FeOx é totalmente fotolisado durante o período de irradiação (Fig. 13).

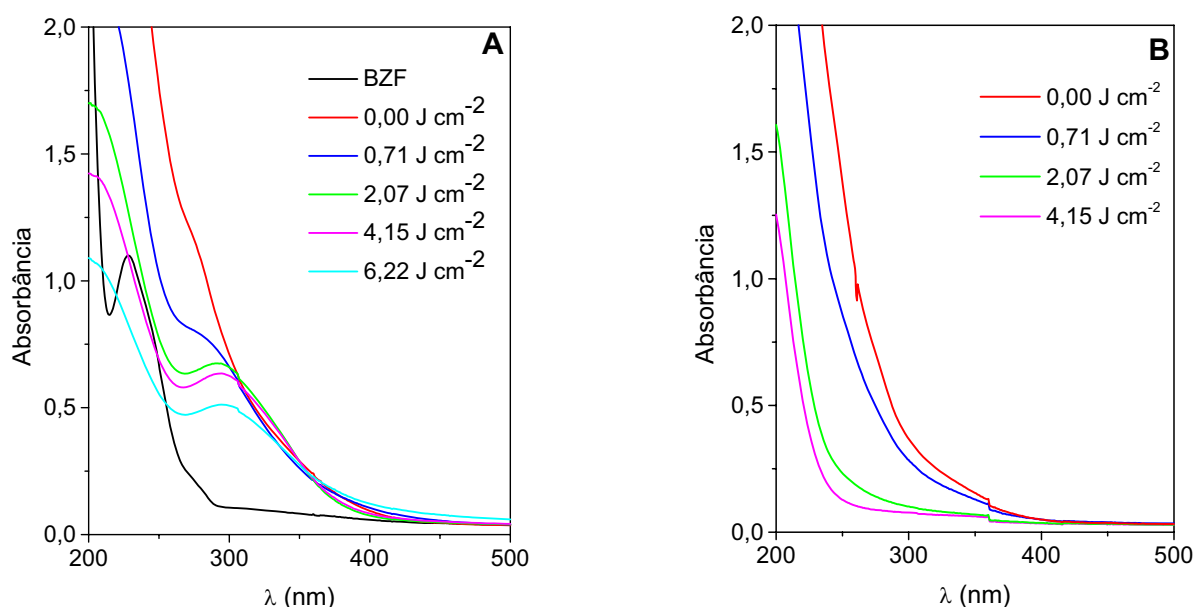


Figura 12: Espectros de absorção no UV-Vis durante irradiação solar do BZF sem adição de NaF (A) e depois da adição de NaF (B). Condições iniciais: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

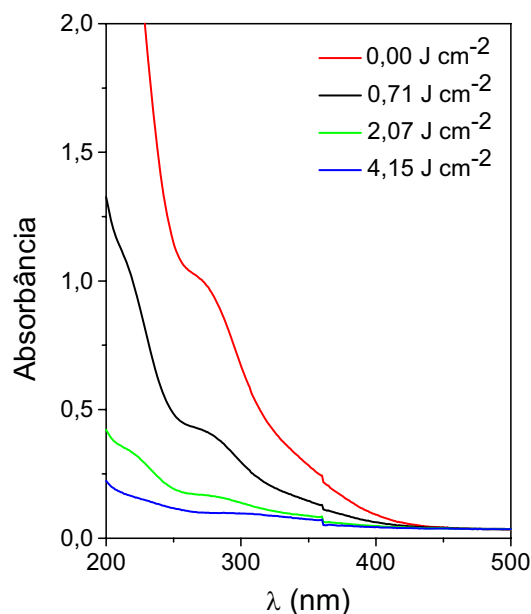


Figura 13: Espectros de absorção no UV-Vis durante fotólise de solução de FeOx sob irradiação solar. Condições iniciais: $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$.

5.8. Influência da concentração de FeOx sob irradiação solar

O ferro é utilizado como catalisador na decomposição de H_2O_2 e sua concentração tem influência principalmente sobre a velocidade da reação. Baixas concentrações de ferro podem prejudicar a formação de $\text{HO}^\bullet$, no entanto, em altas concentrações pode atuar como seqüestrador de radicais hidroxila (Eq. 41) (JEONG; YOON, 2005; PIGNATELLO *et al.*, 2006), além da necessidade de remoção de ferro antes do descarte do efluente.



A Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) determina que a concentração de ferro total em efluentes descarregados direta ou indiretamente em corpos de água não deve ultrapassar 15 mg L^{-1} ($0,27 \text{ mmol L}^{-1}$).

A concentração de FeOx foi variada ($0,10 - 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$) mantendo-se a concentração de H_2O_2 constante e igual a $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Nos experimentos utilizando $0,20$ e $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeOx os resultados da degradação do BZF foram muito próximos (Fig. 14A), sendo assim julgou-se mais adequada a menor concentração, considerando os limites para descarte. Além disso, a variação da concentração de FeOx no intervalo considerado também não foi capaz de influenciar a remoção de COT (Fig. 14B).

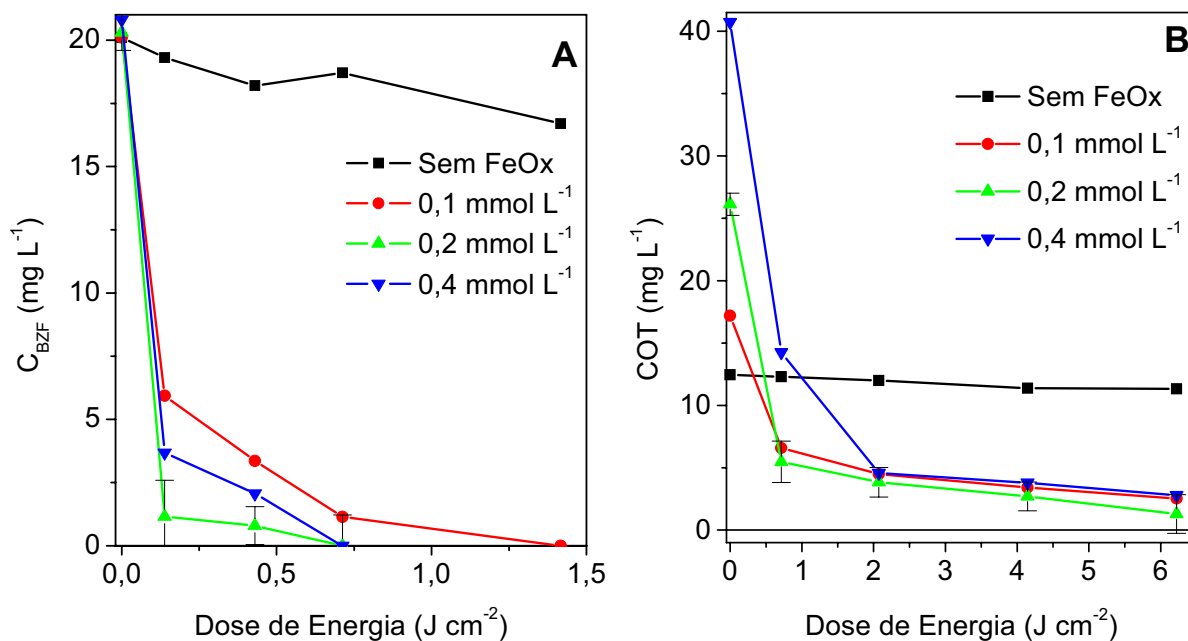


Figura 14: Influência da variação da concentração de FeOx na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B), sob irradiação solar. Condições iniciais: $C_{BZF} = 20,0$ mg L⁻¹; $[H_2O_2] = 10,0$ mmol L⁻¹.

No experimento feito na ausência de FeOx para verificar se os radicais hidroxila provenientes exclusivamente da fotólise do peróxido de hidrogênio (Eq. 7) teriam participação no processo oxidativo nenhuma mudança foi observada. Isso foi confirmado pelas análises de peróxido residual (Fig. 15), em que não se observou consumo de H_2O_2 . Tal comportamento já era esperado, uma vez que o H_2O_2 absorve irradiação abaixo de 300 nm e a intensidade dessa faixa de irradiação é baixa no espectro solar.

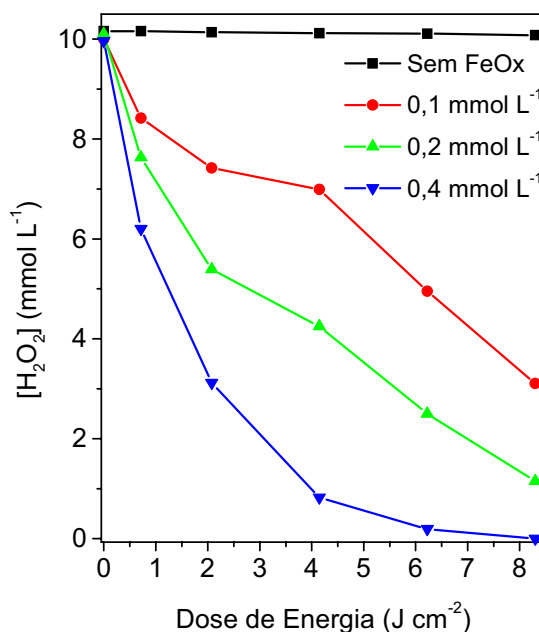


Figura 15: Consumo de H_2O_2 frente a diferentes concentrações de FeOx durante irradiação solar de bezafibrato. Condições iniciais: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

O processo foto-Fenton mostrou-se bastante eficiente na degradação do BZF em água deionizada. Sob irradiação solar, utilizando $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ de FeOx e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , total degradação foi atingida após 3,5 minutos e 95% de mineralização após 30 minutos e, portanto, tal condição foi definida como a mais adequada para a avaliação dos efeitos da matriz e irradiação com lâmpada de luz negra. Em estudo de fotodegradação de BZF (1 mg L^{-1}) por fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor TiO_2 (100 mg L^{-1}), Lambropoulou *et al.* (2006) observaram total degradação do fármaco somente após 200 minutos de irradiação UV. Utilizando ozonização direta ($2 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$), após 10 minutos de reação, Huber *et al.* (2003) alcançaram, em média, 98% de degradação do BZF ($0,36 \text{ mg L}^{-1}$) em diferentes amostras de água superficial.

5.9. Influência da matriz e irradiação solar vs. lâmpada de luz negra

Os processos de degradação de contaminantes são sempre desenvolvidos visando uma possível aplicação, por isso é importante que se avalie o processo em matrizes onde a substância alvo costuma estar presente.

A complexidade da matriz é um fator muito importante a ser considerado no que diz respeito à influência sobre a taxa de degradação de poluentes. Em geral, a

matéria orgânica e as espécies inorgânicas presentes podem contribuir para o consumo de $\text{HO}^\bullet$, diminuindo a eficiência do processo de degradação.

As amostras de água superficial e efluente de ETE apresentaram valores de COD de 4,4 e 23,8 mg L^{-1} e valores de CI de 10,9 e 58,9 mg L^{-1} , respectivamente. Após o ajuste de pH para 2,60, parte do CI é convertido a CO_2 e liberado da amostra, assim, no início dos experimentos os valores de CI eram 6,3 mg L^{-1} em água superficial e 40,8 mg L^{-1} em efluente de ETE.

A influência da fonte de irradiação também é um fator importante a ser considerado. Apesar da irradiação solar ser mais viável do ponto de vista econômico não se pode negligenciar que não é possível implementar um sistema de tratamento que opere somente com luz solar, uma vez que a geração de resíduos é um processo contínuo e o uso da luz solar é limitado entre 8 e 10 horas por dia, dependendo da estação do ano. Assim, além do efeito da matriz, também foi avaliada a influência da fonte de irradiação para a degradação e mineralização do BZF nas diferentes matrizes.

Os experimentos para avaliar os efeitos da matriz e da fonte de irradiação sobre a degradação do bezafibrato foram feitos empregando 0,20 mmol L^{-1} de FeOx e 10,0 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Os resultados são apresentados na figura 16.

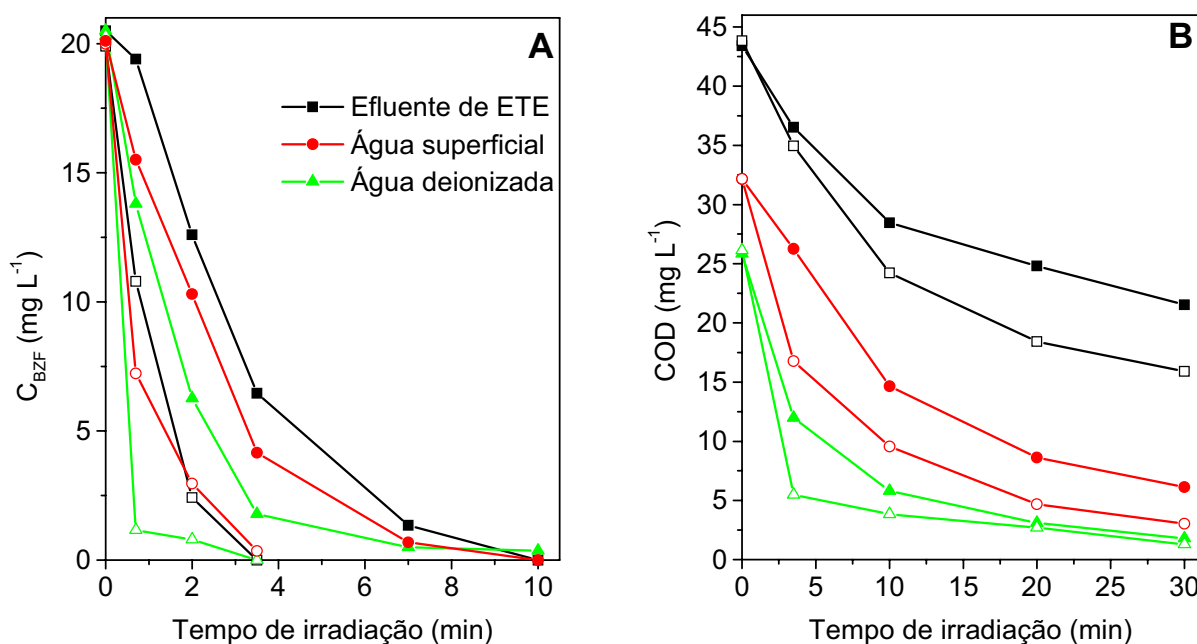


Figura 16: Influência da matriz e fonte de irradiação na degradação do BZF (A) e na remoção de COT (B) sob irradiação solar (símbolos abertos) e lâmpada de luz negra (símbolos fechados). Condições iniciais: $C_{\text{BZF}} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

As matrizes água superficial e efluente de ETE afetaram a cinética da degradação do bezafibrato, diminuindo a velocidade das reações em relação à água deionizada (Tabela 4). Tal observação foi atribuída à presença de espécies inorgânicas de carbono, bicarbonato e carbonato, capazes de afetar significativamente a eficiência do processo de degradação, uma vez que atuam como seqüestradores de radicais hidroxila (Eq. 8-9).

Tabela 4: Influência da matriz e fonte de irradiação na velocidade inicial de degradação do BZF utilizando 0,20 mmol L⁻¹ de FeOx e 10,0 mmol L⁻¹ de H₂O₂.

Matriz	Velocidade Inicial de Reação (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	
	Irradiação solar	Lâmpada de luz negra
Água deionizada	19,1	6,7
Água superficial	12,8	4,6
Efluente de ETE	9,1	1,1

Os íons Cl⁻ também podem participar de reações que envolvem seqüestro de radicais hidroxila, complexação de Fe(II) e decomposição do peróxido de hidrogênio a radicais HO₂[•], no entanto efeitos negativos sobre a eficiência do processo de degradação só são observados em concentrações acima de 10 mmol L⁻¹ (DE LAAT *et al.*, 2004; PIGNATELLO, 1992). Nas amostras de água superficial e efluente de ETE as concentrações de cloreto eram 0,087 mmol L⁻¹ e 1,6 mmol L⁻¹, respectivamente (Anexos B e C) e, portanto, a influência desta espécie é negligenciável.

Além da interferência de espécies inorgânicas, compostos orgânicos que absorvem na mesma região que o FeOx podem restringir a absorção de irradiação, prejudicando a fotólise do FeOx e, conseqüentemente, a disponibilidade de íons ferro livres. O espectro de absorção no UV-Vis do efluente de ETE (Fig. 17) e o baixo consumo de H₂O₂ (Fig. 18) comprovam a presença de tais espécies.

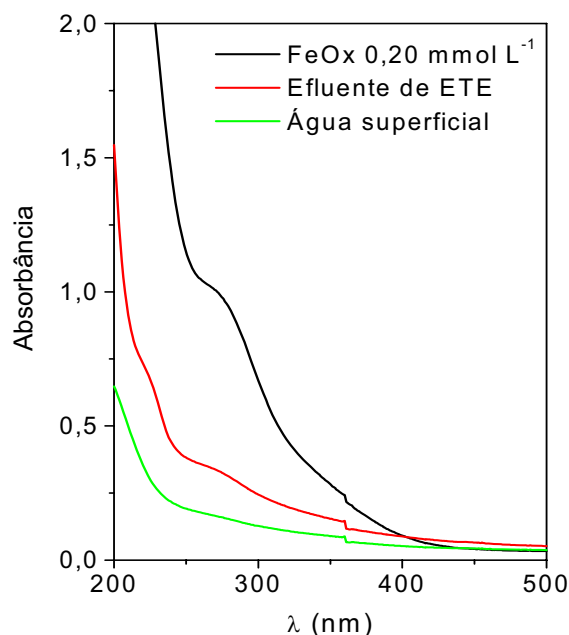


Figura 17: Espectros de absorção no UV-Vis de solução de FeOx 0,20 mmol L⁻¹ e efluente de ETE.

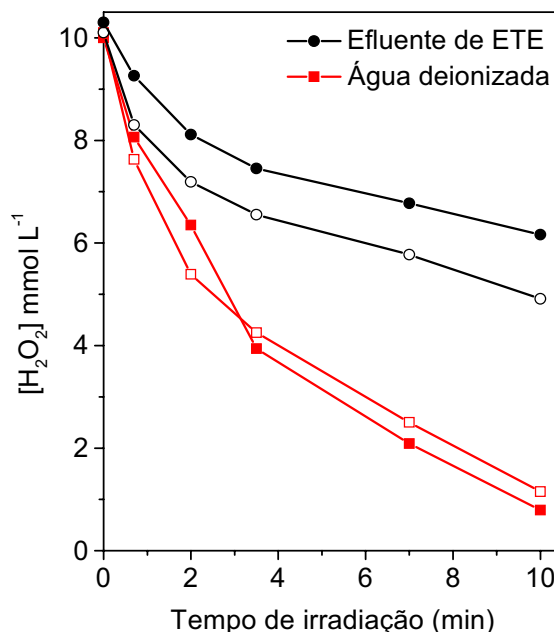


Figura 18: Consumo de H₂O₂ em diferentes matrizes durante irradiação solar (símbolos abertos) e de lâmpada de luz negra (símbolos fechados) de BZF. Condições iniciais: C_{BZF} = 20,0 mg L⁻¹; [FeOx] = 0,20 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹.

A fonte de irradiação mostrou um efeito ainda mais crítico. Após 3,5 minutos de irradiação solar o BZF foi totalmente degradado, enquanto que com lâmpada de luz negra foi necessário um intervalo de tempo quase 3 vezes maior para todas as matrizes avaliadas.

A mineralização também foi favorecida pela irradiação solar nas matrizes de água superficial e efluente de ETE, alcançando 91% e 64%, respectivamente, enquanto que utilizando lâmpada de luz negra os resultados foram 81% e 50% para as mesmas matrizes. Tal resultado já era esperado, uma vez que a absorção do FeOx fica limitada à faixa do espectro UV emitido pela lâmpada, enquanto sob irradiação solar há também absorção na região visível. Em água deionizada, o uso de lâmpada de luz negra fez com que a velocidade inicial de mineralização fosse menor comparativamente ao uso de irradiação solar. A velocidade inicial de remoção de COT foi de 13,9 mg L⁻¹ min⁻¹ utilizando lâmpada e 20,7 mg L⁻¹ min⁻¹ utilizando irradiação solar, no entanto, em ambos os casos, alcançou 95% após 30 minutos.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível avaliar a degradação do fármaco bezafibrato por processo foto-Fenton, utilizando como parâmetros a influência da fonte e concentração de ferro, concentração de H_2O_2 , matriz e fonte de irradiação. A melhor condição para degradação do fármaco foi definida como: $[\text{FeOx}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, na qual a concentração de BZF atingiu valores menores que o LD após 3,5 minutos de irradiação solar ($0,71 \text{ J cm}^{-2}$) em água deionizada, água superficial e efluente de ETE. A mineralização alcançou 95% após 30 minutos ($6,22 \text{ J cm}^{-2}$) em água deionizada. Em água superficial e efluente de ETE, a mineralização atingiu 91% e 64%, respectivamente, devido à interferência de matéria orgânica e espécies inorgânicas presentes nestas matrizes. A fonte de irradiação influenciou significativamente o processo oxidativo: com lâmpada de luz negra foi necessário um tempo 3 vezes maior para a degradação do fármaco e a remoção de COT caiu para 81% e 50% em água superficial e efluente de ETE, respectivamente.

Uma vez que os processos convencionais de tratamento de efluentes não alcançam total remoção de fármacos, a utilização do processo foto-Fenton apresenta-se como uma alternativa promissora, podendo ser utilizado após o tratamento biológico para a remoção de BZF residual de efluentes, pois alcança degradação satisfatória em um curto período de tempo, utilizando reagentes de baixo custo, sem efeitos tóxicos ao ambiente e em baixas concentrações. Além disso, o processo é favorecido sob irradiação solar, não implicando em custos adicionais ao processo, o que constitui mais um fator de viabilidade para sua aplicação.

7. REFERÊNCIAS

ADDAMO, M.; AUGIGLIARO, V.; DI PAOLA, A.; GARCÍA-LOPEZ, E.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. **J. Appl. Eletrochem.**, v. 35, p. 765-774, 2005.

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

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDORÉ, M.; GIUDICE, R.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the environment: occurrence in italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, p. 6832-6838, 2004.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Cat. Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

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

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXÉUS, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p. 1319-1330, 2003.

BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process: Solar irradiation and matrix effects. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 187, p. 33-39, 2007.

BENDZ, D.; PAXÉUS, N. A.; GINN, T. R.; LOGR, F. J. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. **J. Hazard. Mat.**, v. 122, p. 195-204, 2005.

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

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

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2007.

BRATSCH, S. G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15K. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 18, p. 1-21, 1989.

CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in the Northern Italy. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 1241-1248, 2003.

CALZA, P.; SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A.; PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T. Photocatalytic degradation study of the pharmaceutical agent diclofenac using titanium dioxide suspensions. In: EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES, 1., 2006, Chania. **E-proceedings...** Chania, 2006, p. 25. 1 CD-ROM.

CARBALA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Res.**, v. 38, p. 2918-2926, 2004.

CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCCATO, E. Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. **Environ. Sci. Technol.**, v. 40, p. 357-363, 2006.

CERMOLA, M.; DELLAGRECA, M.; IESCE, M. R.; PREVITERA, L.; RUBINO, M.; TEMUSSI, F.; BRIGANTE, M. Phototransformation of fibrates drugs in aqueous media. **Environ. Chem. Lett.**, v. 3, p. 43-47, 2005.

CETESB. **Água: rios e reservatórios**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/informacoes.asp>>. Acesso em: 14 abr. 2007.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Res.**, v. 34, p. 366-377, 2000.

CLARA, M.; STRENN, B.; GUNS, O.; MATINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Res.**, v. 39, p. 4797-4807, 2005.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicol. Lett.**, v. 142, p. 185-194, 2003.

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 immobilised titanium dioxide catalyst. **Water Res.**, v. 38, p. 3233-3240, 2004.

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

DAUGHTON, C. G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environ. Impact Assessment Rev.**, v. 24, p. 711-732, 2004.

DE LAAT, J.; LE, G. T.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$. **Chemosphere**, v. 55, p. 715-723, 2004.

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

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquat. Toxicol.**, v. 76, p. 122-159, 2006.

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

FOLMAR, L. C.; HEMMER, M.; HEMMER, R.; BOWMAN, C.; KROLL, K.; DENSLOW, N. D. Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. **Aquat. Toxicol.**, v. 49, p. 77-88, 2000.

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

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

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M. **Solar detoxification**. França: Unesco, 2001.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. CG/MS analysis of organic compounds in domestic wastewater. In: KEITH, C. H. (Ed.). **Identification and analysis of organic pollutants in water**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1976. cap. 30, p. 517-556.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)**. 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000398476.pdf>>. Acesso em: 14 abr. 2007.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Sci. Eng.**, v. 9, p. 335-352, 1987.

GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. **Anal. Chem.**, v. 73, p. 3632-3638, 2001.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. In: EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES, 1., 2006, Chania. **E-proceedings...** Chania, 2006, p. 75. 1 CD-ROM.

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

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução J. A. P. Bonapace; O. E. Barcia. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 876 p.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A new sensitive chemical actinometer II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. **Proc. R. Soc. London**, v. 235, p. 518-536, 1956.

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

HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. **J. Hydrol.**, v. 266, p. 175-189, 2002b.

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

HIGNITE, C.; AZARNOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. **Life Sci.**, v. 20, p. 220-225, 1977.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Sci. Total Environ.**, v. 225, p. 109-118, 1999.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARKER, G.-Y.; GUNTEN, U. V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 1016-1024, 2003.

HUBER, M. M.; GÖBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LÖFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A.; GUNTEN, U. V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 4290-4299, 2005.

IBGE: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. 2002. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>>. Acesso em: 28 abr. 2007.

IUPAC. **Compendium of chemical terminology**. 2nd ed. 1997. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/compendium/index.html>>. Acesso em: 28 abr. 2007.

JEONG, J.; YOON, J. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. **Water Res.**, v. 39, p. 2893-2900, 2005.

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

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. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 1202-1211, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAMBROPOULOU, D. A.; KONSTANTINOOU, I. K.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; HERNANDO, M. D.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; ALBANIS, T. A. Degradation of bezafibrate by heterogeneous photocatalysis on TiO₂ aqueous suspensions: identification of main intermediates and toxicity assessment. In: EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES, 1., 2006, Chania. **E-proceedings...** Chania, 2006, p. 81. 1 CD-ROM.

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

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

LATCH, D. E.; STENDER, B. L.; PACKER, J. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: cimetidine and ranitidine. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 3342-3350, 2003.

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

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

LÖFFLER, D.; TERNES, T. A. Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 1021, p. 133-144, 2003.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M. I.; CÁCERES, J.; GERNJAK, W. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. **Solar Energy**, v. 77, p. 329-336, 2003.

MANO, R. **Manuais de cardiologia**. Livro virtual, ano 8, 1999. Disponível em: <<http://www.manuaisdecardiologia.med.br/Dislipemia/Lipid1.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2006.

MASNATTA, L. D.; CUNIBERTI, L. A.; REY, R. H.; WERBA, J. P. Determination of bezafibrate, ciprofibrate and fenofibric acid in human plasma by high-performance liquid chromatography. **J. Chromatogr. B**, v. 687, p. 437-442, 1996.

MIAO, X.-S.; KOENIG, B. G.; METCALFE, C. D. Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 952, p. 139-147, 2002.

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

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dyes aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 161, p. 87-93, 2003.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. **Ecl. Quim.**, v. 27, p. 169-185, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, p. 384-392, 2005.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; PATERLINI, W. C. Evaluation of the combined solar TiO_2 /photo-Fenton process using multivariate analysis. **Wat. Sci. Technol.**, v. 49, p. 195-200, 2004.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Quim. Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLLIS, D. F. Comparative aspects of advanced oxidation processes. In: TEDDER, D. W.; POHLAND, F. G. (Ed.). **Emerging technologies in hazardous waste management III**. Washington: American Chemical Society, 1993. cap. 2, p. 18-34.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, p. 1107-1116, 2005.

PEREIRA, V. J.; WEINBERG, H. S.; LINDEN, K. G.; SINGER, P. C. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 1682-1688, 2007.

PÉREZ-ESTRADA, L. A.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FÉRNANDEZ-ALBA, A. R. Photocatalytic treatment of dipyrone using solar energy: identification of intermediate products. In: EUROPEAN CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES, 1., 2006, Chania. **E-proceedings...** Chania, 2006, p. 53. 1 CD-ROM.

PÉREZ-ESTRADA, L. A.,; MALATO, S.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; THURMAN, E. M.; FERRER, I.; FÉRNANDEZ-ALBA, A. R. Photo-fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 8300-8306, 2005.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Res.**, v. 36, p. 2703-2710, 2002.

PICON, P. D.; BELTRAME, A. (Ed.) **Protocolo clínico e diretrizes terapêuticas: dislipemias em pacientes de alto risco de desenvolver eventos cardiovasculares.** p. 125-134, 2002. Disponível em: <http://www.opas.org.br/medicamentos/docs/pcdt/do_d07_01.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2006.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{+3} - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 1-84, 2006.

QUINTANA, J. B.; REEMTSMA, T. Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Rapid Commun. Mass Spectrom.**, v. 18, p. 765-774, 2004.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor. **Anal. Bional. Chem.**, v. 387, p. 1365-1377, 2007.

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

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Quim. Nova**, v. 29, p. 817-822, 2006.

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

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment: a review. **J. Pharm. Pharmacol.**, v. 37, p. 1-12, 1985.

RODGERS-GRAY, T. P.; JOBLING, S.; KELLY, C.; MORRIS, S.; BRIGHTY, G. WALDOCK, M. J.; SUMPTER, J. P.; TYLER, C. R. Exposure of juvenile roach (*rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 462-470, 2004.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **J. Photochem. Photobiol. A**, v. 151, p. 129-135, 2002.

SACHER, F.; LANGE, F.; BRAUCH, H.-J.; BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters – Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. **J. Chromatogr. A**, v. 938, p. 199-210, 2001.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. **Solar Energy**, v. 56, p. 439-443, 1996a.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **J. Adv. Oxid. Technol.**, v. 1, p. 18-26, 1996b.

SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M. Simultaneous determination of pharmaceutically active compounds in wastewater samples by solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array and fluorescence detectors. **Anal. Chim. Acta**, v. 550, p. 116-122, 2005.

SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 63, p. 269-276, 2006.

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

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

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Res.**, 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 Res.**, v. 37, p. 1976-1982, 2003.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage plants – I Investigation in Germany, Canada and Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 225, p. 81-90, 1999.

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

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

VELLA, P. A.; MUNDER, J. A. Toxic pollutant destruction: comparison of the oxidants potassium permanganate, Fenton's reagent, and chlorine dioxide on the toxicity of substituted phenols. In: TEDDER, D. W.; POHLAND, F. G. (Ed.). **Emerging technologies in hazardous waste management III**. Washington: American Chemical Society, 1993. cap. 5, p. 85-105.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. Tradução A. Gimeno. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

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, 2004.

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

WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 18, p. 1637-1723, 1989.

WISMER, R. K. **Qualitative analysis with ionic equilibrium**. New York: Macmillan Publishing, 1991. 327 p.

YU, P. C.; CALDERARO, D.; LIMA, E. M. O.; CARAMELLI, B. Terapia hipolipemiante em situações especiais: síndrome de imunodeficiência adquirida. **Arquivos Brasileiros de Cardiologia**, v. 85, p. 58-61, 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. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 313-319, 1992.

ZEPP, R. G.; HOIGNÉ, J.; BADER, H. Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water. **Environ. Sci. Technol.**, v. 21, p. 443-450, 1987.

ZEPP, R. G.; SCHLOTZHAUER, P. F.; SINK, R. M. Photosensitized transformations involving electronic energy transfer in natural waters: role of humic substances. **Environ. Sci. Technol.**, v. 19, p. 74-81, 1985.

ZHAN, M.; YANG, X.; XIAN, Q.; KONG, L. Photosensitized degradation of bisphenol A involving reactive oxygen species in the presence of humic substances. **Chemosphere**, v. 63, p. 378-386, 2006.

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

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

ANEXO A – Certificado de Qualidade All Chemistry nº ALL 17052 – 20/09/2005

Insumo: Bezafibrato
Fabricação: 01/07/2004
Validade: 01/07/2007
Lote: ALL 17052
Origem: Itália
Fórmula: $C_{19}H_{20}ClNO_4$
Peso molecular: 361,82
CAS: 41859-67-0

Ensaio	Especificação	Resultado
Descrição	Pó branco cristalino	De acordo
Solubilidade	Praticamente insolúvel em água, ligeiramente solúvel em acetona e álcool	De acordo
Aparência da solução	BY5	De acordo
Cor da solução	Máx. 0,070 ABS	0,014%
Identificação	IR, TLC, HPLC	De acordo
Cinzas sulfatadas	Máx. 0,10%	0,03%
Cloretos	Máx. 300 ppm	< 300 ppm
Impurezas totais	Máx. 0,75%	0,28%
Metais pesados	Máx. 10 ppm	< 10 ppm
Perda por secagem (100-105°C)	Máx. 0,50%	0,35%
Ponto de fusão	181-185°C	182°C
Solvente residual	Máx. 1000 ppm	345 ppm
Teor (NaOH)	98,0 – 102,0%	100,3%

Fonte: All Chemistry do Brasil Ltda.

ANEXO B – Resultados de análise da amostra de água superficial

Amostra: Água da Represa Fucci – Chácara Fucci – Taquaritinga
Coleta: 13 de dezembro de 2006.

RESULTADOS PARA FINS DE ORIENTAÇÃO

PARÂMETRO	CONCENTRAÇÃO	CONAMA (VMP)
Óleos e graxas (mg L ⁻¹)	VA	VA
Cor (mg Pt L ⁻¹)	100,00	75
Turbidez (UNT)	16,00	100
DBO ₅ (20°C) (mg L ⁻¹ de O ₂)	<5,00	5
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	7,10	5
pH	7,11	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)	<0,05	0,3
Fluoreto total (mg L ⁻¹)	<0,05	1,4
Fósforo total (ambiente lótico) (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)	<0,05	10
Nitrito (mg L ⁻¹)	<0,005	1,0
Prata total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Pentaclorofenol (µg L ⁻¹)	<0,002	0,009
Selênio total (mg L ⁻¹)	<0,01	0,01
Sólidos totais dissolvidos (mg L ⁻¹)	50,60	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
Tetracloroetano (µg L ⁻¹)	<0,001	0,01
Tricloroetano (µg L ⁻¹)	<0,001	0,03
Tetracloreto de carbono (µg L ⁻¹)	<0,001	0,002

2,4,6-triclorofenol ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<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 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,005
Clordano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	0,04
DDT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,002
Endrin ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,004
Endossulfan ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,056
Epóxido de heptacloro + heptacloro ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,01
Lindano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,02
Metóxicloro ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,002	0,03
Dodecacloro pentaciclodecano ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,01
PCB's ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,001
Toxafeno ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,002	0,01
Demeton ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,001	0,1
Gution ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	0,005
Malation ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	0,1
Paration ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	0,04
Carbaril ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	0,02
Organofosforados e carbamatos totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,002	10
2,4-D ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	4
2,4,5-TP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	10,0
2,4,5-T ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<0,005	2,0

Notas:

- VMP: valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357 de 17/03/2005.
- VA: virtualmente ausente.
- UNT: unidade nefelométrica de turbidez.

- **Conclusão:** De acordo com os parâmetros determinados e listados neste resultado analítico, trata-se de água que atende os padrões de qualidade estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 17 de Março de 2005 para águas doces de classe 2.

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

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

Local da coleta: ETE – Araraquara

Data da coleta: 06/12/2006

RESULTADOS ANALÍTICOS

PARÂMETRO	EFLUENTE	PADRÃO EFLUENTE
Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg O ₂ L ⁻¹)	265	-
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (mg O ₂ L ⁻¹)	66	<60 ^(a)
Remoção Carbono DQO (%)	55	-
Remoção Carbono DBO (%)	80	> 80 ^(a)
pH	7	5 - 9 ^(a, b)
Condutividade (μs cm ⁻¹)	730	-
Sólidos totais (mg L ⁻¹)	717,0	-
Sólidos fixos (mg L ⁻¹)	306,0	-
Sólidos voláteis (mg L ⁻¹)	411,0	-
Sólidos suspensos totais (mg L ⁻¹)	146,0	-
Sólidos suspensos fixos (mg L ⁻¹)	30,0	-
Sólidos suspensos voláteis (mg L ⁻¹)	116,7	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	571,0	-
Sólidos dissolvidos fixos (mg L ⁻¹)	276,0	-
Sólidos dissolvidos voláteis (mg L ⁻¹)	294,3	-
Materiais sedimentáveis cone Imhoff 1 hora (mL L ⁻¹)	0	< 1 ^(a, b)
Substâncias solúveis em hexano (mg L ⁻¹)*	58	< 70 ^(b)
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ L ⁻¹)	2,1	-
Turbidez (UNT)	275	-
Cor (mg Pt L ⁻¹)	600	-
Cloreto (mg Cl L ⁻¹)	57,7	-
Amônia (mg N L ⁻¹)	18,8	< 20,0 ^(b)
Nitrato (mg N L ⁻¹)	0,42	-
Nitrito (mg N L ⁻¹)	0,01	-
Nitrogênio total Kjeldahl (mg N L ⁻¹)	39,20	-
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	7,00	-
Remoção nitrogênio total (%)	10	-
Remoção fósforo total (%)	SR	-
Temperatura ambiente (°C)	30	-
Temperatura da amostra (°C)	29	< 40 ^(a, b)

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

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

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

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

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