ARLEN MABEL LASTRE ACOSTA

**PROCESSOS DE TRATAMENTO NÃO CONVENCIONAIS PARA DEGRADAÇÃO
DO ANTIBIÓTICO SULFADIAZINA EM MEIO AQUOSO**

**São Paulo
2016**

ARLEN MABEL LASTRE ACOSTA

PROCESSOS DE TRATAMENTO NÃO CONVENCIONAIS PARA DEGRADAÇÃO DO
ANTIBIÓTICO SULFADIAZINA EM MEIO AQUOSO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

São Paulo
2016

ARLEN MABEL LASTRE ACOSTA

PROCESSOS DE TRATAMENTO NÃO CONVENCIONAIS PARA DEGRADAÇÃO DO
ANTIBIÓTICO SULFADIAZINA EM MEIO AQUOSO

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Lastre Acosta, Arlen Mabel

PROCESSOS DE TRATAMENTO NÃO CONVENCIONAIS PARA
DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFADIAZINA EM MEIO AQUOSO / A. M.

Lastre Acosta -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

111 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1.Antibiótico sulfadiazina 2.Processos avançados de oxidação (POA)
3.Sonoquímica 4.Foto-Fenton 5.Substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS)
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química II.t.

A minha tia Jhoany pela imensa saudade

AGRADECIMENTOS

Desafio grande foi utilizar apenas duas páginas para agradecer às pessoas que fizeram parte desta trajetória e contribuíram para meu crescimento científico e intelectual. Agradeço:

A Deus por ser minha fonte eterna de inspiração e amparo em todos os momentos da minha vida.

A meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, por ter me recebido tão bem e ter me orientado com toda a paciência do mundo. Obrigada pela atenção, pelos ensinamentos e sobretudo, pela amizade e dedicação. Mas, principalmente, pela competência, integridade e devoção com os quais conduz sua carreira.

Ao Prof. Dr. Ulises Javier Jáuregui Haza pelos ensinamentos e co-orientação do trabalho. Também pelo incentivo e pela disponibilidade durante minha estadia no *Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas* (InSTEC), Cuba.

Ao Prof. Dr. Antonio Arques pela dedicação e conhecimentos transmitidos durante minha estadia na *Universitat Politècnica de València* (UPV), Espanha.

Ao Prof. Dr. Galo Carrillo Le Roux pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis durante o doutorado.

A todos os professores do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (CESQ/PQI-EPUSP) que de alguma forma contribuíram para meu crescimento científico e intelectual. Em especial, obrigada ao Prof. Dr. Roberto Guardani e Prof. Dr. Reinaldo Giudici pela supervisão durante meu estágio supervisionado em docência (PAE).

Ao Brasil, e especialmente à Universidade de São Paulo (USP), que me abriram as portas e deram a oportunidade de aumentar meus conhecimentos e desenvolver este projeto de pesquisa.

A minha filhinha Isabella, presente que Deus colocou em minhas mãos e para quem eu me esforço em ser uma mãe cada dia melhor.

A meu marido Elyser, amor da minha vida, pela paciência, compreensão e companheirismo. Sou grata por cada gesto carinhoso e cada sorriso nos momentos mais difíceis, sempre me fazendo acreditar que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa.

A minha família pelo carinho, apoio e amor incondicional, mesmo quando separados por uma longa distância geográfica. Em especial, aos meus pais Mável e Ignácio que sempre torceram por mim e me apoiaram incondicionalmente. À minha querida avó Mine, o coração

da nossa família, que me ensinou a nunca desistir e lutar pelos meus sonhos. Aos meus sobrinhos Laurito e Amelia por cada sorriso, amor e alegria. A minha sogra Esperanza pelo apoio nesta etapa final. Aos demais membros da minha família, obrigada pelo apoio!

A minha tia Jhoany (*in memoriam*), presença constante em minha vida. Sem ela, este sonho teria sido impossível! Jamais te esquecerei!

Aos amigos distantes pela palavra amiga nas horas certas. Em especial, a minha melhor amiga Janet e minha linda Maye por todo amor e carinho.

A meus amigos pessoais Cristina, José Luis, Giselle, Alain, Osmel, Valtenice, Houari, entre outros que acompanharam meu percurso e me ofereceram seu apoio incondicional.

Aos amigos que conquistei e pude contar nesta longa jornada: Ana Paula, Kátia, Caroline, Christiane, Cátia, Flaviane, Leandro, Meriellen, Lidiane, Anita, Rodrigo, Joel, entre outros colegas que vêm e vão deixando sua contribuição. Em especial, a minha amiga e companheira Marcela Prado Silva pelos conhecimentos compartilhados, conversas e risadas.

Aos funcionários, Carminha, Elisete, Maria das Graças, Alexandre, entre outros, pela ajuda prestada.

À Coordenadoria de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro durante o doutorado.

A todos que indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e aos amigos que não mencionei, porém são muito importantes em minha vida.

RESUMO

A presença de antibióticos no meio ambiente aquático tem causado crescente preocupação mundial. Além dos relatos de resistência de bactérias a antibióticos, essa classe de fármacos também pode causar efeitos tóxicos e atuar como perturbadores endócrinos em diversos organismos vivos e, possivelmente, em humanos. Dentre os antibióticos comumente usados destacam-se as sulfonamidas, detectadas em águas subterrâneas e superficiais. Os processos avançados de oxidação (POA) têm sido apontados como tecnologias eficientes para tratamento de poluentes recalcitrantes em diferentes matrizes aquosas. Dentre os POA, o processo foto-Fenton é uma alternativa para a degradação de compostos não biodegradáveis, incluindo fármacos. Uma vez que a principal limitação do processo é o intervalo de pH (2,5-4,0), a reação pode ser vantajosamente conduzida empregando-se substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS) como agentes complexantes de Fe^{3+} em condições ligeiramente ácidas (pH 5). Por sua vez, o emprego da energia ultrassônica tem sido menos estudado. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a degradação do antibiótico sulfadiazina (SDZ) por meio do processo foto-Fenton na presença de substâncias bio-orgânicas solúveis (UV-vis/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{BOS}$) e do processo de cavitação por meio de ultrassom (US). Os resultados obtidos mostram que a sulfadiazina é eficientemente degradada por ultrassom de alta frequência. As maiores porcentagens e taxas de remoção são obtidas usando menor frequência de operação (580 kHz), maior potência dissipada e em pH ligeiramente ácido (melhor condição: pH 5,5). Além disso, a reação de Fenton, combinada com o tratamento US, melhorou notavelmente a degradação da SDZ, particularmente quando quantidades extras de H_2O_2 foram adicionadas ao sistema. Por sua vez, o uso de BOS como aditivos no processo foto-Fenton apresenta influência marcante na fotodegradação da SDZ em condições ligeiramente ácidas (pH 5). Os BOS podem estabilizar espécies de ferro em solução aquosa em pH próximos ao neutro, o que constitui uma propriedade de grande interesse. Sob as condições estudadas, o BOS CVT230 foi mais eficiente do que FORSUD, provavelmente devido às diferenças nos grupos funcionais presentes na composição destas substâncias. Finalmente, foram calculados os indicadores de consumo de energia elétrica por ordem de grandeza (E_{EO}) para o processo de ultrassom ($1572 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) e área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}) para o processo foto-Fenton ($8,07 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$).

Palavras-chave: Antibióticos. Sulfonamidas. Sulfadiazina. Processos avançados de oxidação (POA). Cavitação acústica. Alta frequência ultrassônica. Foto-Fenton. Substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS).

ABSTRACT

The potential impacts of antibiotic residues in the environment have become an emerging concern during recent years due to their relation with the development of resistant bacteria, and in some cases to their ability to cause toxic and endocrine disrupting effects in humans and other living organisms. Highlighted among the commonly used antibiotics are the sulfonamides, detected in groundwater and surface water. Advanced oxidation processes (AOP) might constitute an important alternative to deal with pharmaceuticals degradation. Among them, the photo-Fenton process has been widely used. One of its major drawbacks is the highly acidic pH needed (2,5-4,0) to avoid the formation of photochemically inactive iron oxides and hydroxides. The ability of soluble bio-organic substances (SBO) to complex metal cations such as iron is useful for the development of photo-Fenton at mild acidic conditions (pH 5). In turn, the use of ultrasonic energy has been less studied. In this context, the aim of this work is to study the degradation of the antibiotic sulfadiazine (SDZ) by the photo-Fenton process in the presence of soluble bio-organic substances (UV-vis/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{SBO}$) and by ultrasonic cavitation (US). The results confirm that SDZ is effectively degraded by high-frequency ultrasound. Higher SDZ percent removals and removal rates were observed for the lowest operating frequency (580 kHz), higher dissipated power, and in slightly acidic solution (pH 5.5). On the other hand, SDZ degradation is highly improved in the case of the US/ $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. The use of the SBO as Fenton additives in turn has a remarkable influence in SDZ photodegradation at slightly acid conditions (pH 5). This could be ascertained to the complexation of iron by the SBO, hence maintained in the reaction medium as a photoactive species. Under the studied conditions, the BOS CVT230 was more efficient than FORSUD, probably due to differences in the functional groups present in the composition of these substances. Finally, the figures-of merit electrical energy per order (E_{EO}) and collector area per order (A_{CO}) were calculated for the ultrasound ($1572 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) and photo-Fenton ($8,07 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) processes respectively.

Keywords: Antibiotics. Sulfonamides. Sulfadiazine. Advanced oxidation processes (AOP). Acoustic cavitation. High frequency ultrasound. Photo-Fenton. Soluble bio-organic substances (SBO).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do antibiótico sulfadiazina. Fonte: LIN, CHANG e LIN, 1997.	29
Figura 2 - Equilíbrio de dissociação da SDZ. Fonte: LIN, CHANG e LIN, 1997.	30
Figura 3 - Crescimento e implosão de bolhas de cavitação em um líquido irradiado com ultrassom. Fonte: PANG, ABDULLAH e BHATIA, 2011.	33
Figura 4 - Montagem experimental do reator ultrassônico: 1- gerador ultrassônico, 2- transdutores, 3- reator de vidro, 4- agitador, 5- termômetro.	49
Figura 5 - Foto da instalação utilizada nos experimentos.	49
Figura 6 - Efeito da concentração inicial na degradação sonoquímica da SDZ (862 kHz, 31 W, 30 °C, pH ₀ = 5,5). (♦) 25 mg L ⁻¹ , (■) 50 mg L ⁻¹ , (▲) 70 mg L ⁻¹ , (---) perfis de concentração obtidos a partir de um modelo cinético de pseudo primeira-ordem.	51
Figura 7 - Influência da frequência e da potência ultrassônica real na degradação da SDZ ([SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , 30 °C, pH ₀ =5,5). (a) Porcentagem de remoção após 120 minutos. (b) Taxa inicial de degradação. (c) Relação entre constantes de pseudo primeira-ordem e a potência. (♦) 580 kHz, (●) 862 kHz, (▲) 1142 kHz.	54
Figura 8 - Influência do pH inicial na porcentagem de remoção de SDZ após 120 minutos (▲) e nas constantes de pseudo primeira-ordem (○). Condições experimentais: 580 kHz, 22 W, [SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , 30 °C.....	56
Figura 9 - Porcentagem molares das diferentes espécies da SDZ (forma catiônica, neutra e aniônica) em função do pH. Fonte: ZARFL, MATTHIES e KLASMEIER, 2008.	57
Figura 10 - Efeito do <i>n</i> -butanol na remoção sonoquímica da SDZ. (▲) com <i>n</i> -butanol, (■) sem <i>n</i> -butanol e (---) perfis de concentração obtidos a partir de um modelo cinético de pseudo primeira-ordem. Condições experimentais: 580 kHz, 22 W, [SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , 30 °C.	59
Figura 11 - Influência da concentração de H ₂ O ₂ sobre a porcentagem de remoção de SDZ após 120 minutos (▲) e constante cinética de pseudo primeira-ordem (○). Condições experimentais: 580 kHz, 22 W, [SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , 30 °C, pH ₀ =5,5..	60
Figura 12 - Efeito de [H ₂ O ₂] ₀ e [Fe ²⁺] ₀ sobre a % de degradação da SDZ após 15 minutos (580 kHz, 22 W, [SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , 30 °C, pH ₀ =3). (a) (♦) [Fe ²⁺] ₀ =2 mg L ⁻¹ , (■)	

[Fe ²⁺] ₀ =11 mg L ⁻¹ , (Δ) [Fe ²⁺] ₀ =20 mg L ⁻¹ . (b) barras cinza-claro: [H ₂ O ₂] ₀ =122 mg L ⁻¹ , barras cinza-escuro: [H ₂ O ₂] ₀ =671 mg L ⁻¹ , barras pretas: [H ₂ O ₂] ₀ =1220 mg L ⁻¹	62
Figura 13 - Degradação da SDZ usando diferentes processos (580 kHz, 22 W, [SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , 30 °C; H ₂ O ₂ :SDZ = 180 mol/mol para os processos de US/H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ ; H ₂ O ₂ :SDZ = 198 mol/mol para os processos de US/Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ e Fenton). (□) H ₂ O ₂ , (▲) Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , (○) US/H ₂ O ₂ , (◆) US, (Δ) US/Fe ²⁺ , (■) US/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	63
Figura 14 - Simulador solar utilizado nos experimentos.....	69
Figura 15 - Espectro de emissão da lâmpada de xenônio e espectros de absorção UV-vis de (a) SDZ (25 mg L ⁻¹) em pH 3, 5 e 7, (b) diferentes BOS (20 mg L ⁻¹) em pH 3, (c) diferentes BOS (20 mg L ⁻¹) em pH 5 e (d) diferentes BOS (20 mg L ⁻¹) em pH 7.	72
Figura 16 - Fotólise da SDZ na presença de BOS usando luz solar simulada. [SDZ] ₀ = 25 mg L ⁻¹ ; [BOS] ₀ = 20 mg L ⁻¹ ; pH = 3, 5 e 7.	73
Figura 17 - Remoção de SDZ por diferentes processos ([SDZ] ₀ = 25 mg L ⁻¹ , [CVT230] ₀ = 20 mg L ⁻¹ , [Fe ³⁺] ₀ = 5 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 244 mg L ⁻¹) em: (a) pH = 3; (b) pH = 5 e (c) pH = 7. (■) UV-vis, (□) UV-vis/BOS, (Δ) UV-vis/H ₂ O ₂ , (▲) UV-vis/BOS/H ₂ O ₂ , (○) UV-vis/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ , (●) UV-vis/BOS/H ₂ O ₂ /Fe ³⁺	76
Figura 18 - Experimentos de fotodegradação da SDZ na presença de supressores de espécies reativas de oxigênio ([SDZ] ₀ = 25 mg L ⁻¹ , [CVT230] ₀ = 20 mg L ⁻¹ , [Fe ³⁺] ₀ = 5 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 244 mg L ⁻¹ , [2-propanol] ₀ = 20 mmol L ⁻¹ , [álcool furfurílico] ₀ = 1 mmol L ⁻¹ , pH 5).....	77
Figura 19 - Diagrama de Pareto para a resposta $t_{50\%}$ obtida para degradação foto-Fenton da SDZ na presença de CVT230, adicionando (a) [H ₂ O ₂] ₀ = 244 mg L ⁻¹ e (b) [H ₂ O ₂] ₀ = 61 mg L ⁻¹ . X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes codificadas. Condições experimentais: [SDZ] ₀ =25 mg L ⁻¹ , [CVT230] ₀ =5-50 mg L ⁻¹ , [Fe ³⁺] ₀ =1-15mg L ⁻¹ , pH 3, 5 e 7.	80
Figura 20 - Superfícies de resposta descritas pela Equação 16 para a variável dependente ($t_{50\%}$).	81
Figura 21 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) como uma função do pH e de [CVT230] ₀ , para [Fe ³⁺] ₀ = 1, 8 e 15 mg L ⁻¹ e [H ₂ O ₂] ₀ = 244 mg L ⁻¹	82
Figura 22 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) como uma função da [CVT230] ₀ e de [Fe ³⁺] ₀ , em pH 3, 5 e 7 e [H ₂ O ₂] ₀ = 244 mg L ⁻¹	83

Figura 23 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) como uma função de $[CVT230]_0$ e de $[Fe^{3+}]_0$, para alta e baixa concentração inicial de H_2O_2 , em pH 5.	84
Figura 24 - Diagrama de Pareto para a resposta $t_{50\%}$ obtida para degradação foto-Fenton da SDZ na presença de BOS FORSUD. X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes codificadas. Condições experimentais: $[SDZ]_0=25 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=244 \text{ mg L}^{-1}$, $[FORSUD]_0=5-50 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]_0=1-15 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5.	85
Figura 25 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) em função de $[BOS]_0$ e $[Fe^{3+}]_0$ para CVT230 e FORSUD, em pH 5 e $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$	86
Figura 26 - Reator solar CPC empregado na degradação da sulfadiazina em meio aquoso pelo processo foto-Fenton na presença de BOS: (a) Vista frontal e (b) Vista posterior.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais fármacos detectados em águas e efluentes no Brasil.....	25
Tabela 2 - Propriedades da SDZ. K_a : constante de equilíbrio ácido-base, K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água.....	30
Tabela 3 - Exemplos do uso de ultrassom na remoção de antibióticos em diferentes matrizes aquosas.	35
Tabela 4 - Aplicação do processo foto-Fenton na degradação de antibióticos em matrizes aquosas.	39
Tabela 5 - Biodegradabilidade para diferentes tipos de BOS. Adaptado de GOMIS <i>et al.</i> (2015a).....	42
Tabela 6 - Diferentes parâmetros dos BOS antes e após serem irradiados durante 6 horas na presença de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: $[BOS]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 215 \text{ mg L}^{-1}$ (quantidade estequiométrica requerida para oxidar completamente os BOS presentes nas amostras). Adaptado de GOMIS <i>et al.</i> (2015a).....	43
Tabela 7 - Emprego de BOS como auxiliares químicos em processos avançados de oxidação.	45
Tabela 8 - Reagentes empregados no estudo da degradação sonoquímica da SDZ.	48
Tabela 9 - Relação entre as potências nominal e real versus frequências ultrassônicas.	50
Tabela 10 - Reagentes empregados no estudo de degradação da SDZ por meio da reação foto-Fenton.	67
Tabela 11 - Caracterização dos BOS estudados: tempo de compostagem, descrição da fonte e quantidade de ferro.	68
Tabela 12 - Domínio experimental da matriz uniforme Doehlert para três variáveis independentes. As variáveis X1 , X2 e X3 representam os valores codificados de $[Fe^{3+}]_0$, $[BOS]_0$ e pH, respectivamente.....	70
Tabela 13 - Domínio experimental da matriz uniforme Doehlert para duas variáveis independentes em pH 5 e $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$. As variáveis X1 e X2 representam os valores codificados de $[Fe^{3+}]_0$ e $[BOS]_0$, respectivamente.	71
Tabela 14 - Constantes de pseudo primeira-ordem ($k \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) para a fotodegradação da SDZ sob diferentes condições experimentais. $[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $[BOS]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{3+}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$	74

Tabela 15 - Coeficientes do modelo e efeitos estimados dos fatores sobre o tempo de irradiação necessário para a remoção de 50% da quantidade inicial de SDZ ($t_{50\%}$).....	79
Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta ($t_{50\%}$). Considera-se 95% de confiança.	79
Tabela 17 - Diferentes exemplos de valores de E_{EO} e E_{EM} publicados na literatura científica.	94
Tabela 18 - Desempenho dos processos ultrassom (US) e foto-Fenton na presença de BOS (UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /CVT230) quanto ao consumo de energia elétrica (E_{EO}) e à área do coletor (A_{CO}) para degradação de SDZ em solução aquosa.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-CP	4-clorofenol
ANOVA	Análise de variância
AZT	Azitromicina
BOS	Substâncias bio-orgânicas solúveis
CHPL	Cloranfenicol
CIP	Ciprofloxacino
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CPC	Coletores parabólicos compostos
CTCN	Clortetraciclina
DBO ₅	Demanda biológica de oxigênio
DIPY	Dipirona
DITEXPA	Departamento de Ingeniería Textil y Papelera
DQO	Demanda química de oxigênio
EDDS	Ácido etilenodiamina-N,N'-disuccínico
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ETA	Estações de tratamento de água
ETE	Estações de tratamento de esgoto/efluentes
EUA	Estados Unidos da América
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HUSM	Hospital Universitário de Santa Maria
OFL	Ofloxacino
PEN-G	Penicilina G
POA	Processos avançados de oxidação
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SDZ	Sulfadiazina
SMR	Sulfamerazina
SMT	Sulfametazina
SMZ	Sulfametoxazol
TC	Tetraciclina
TNZ	Tinidazol
US	Ultrassom
USP	Universidade de São Paulo
UV	Radiação Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área do coletor	m^2
A_{CO}	Área do coletor por ordem de grandeza por volume	$m^2 m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$
A_{CM}	Área do coletor por unidade de massa	$m^2 kg^{-1}$
R^2	Coefficiente de determinação	-
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol/água	-
$[C]_t$	Concentração final do poluente	$mg L^{-1}$
$C_{H_2O_2}$	Concentração inicial do peróxido de hidrogênio	$mg L^{-1}$
$[C]_{t=0}$	Concentração inicial do poluente	$mg L^{-1}$
k	Constante cinética de pseudo primeira-ordem	min^{-1}
K_a	Constante de equilíbrio ácido-base	-
H_2O_2/O	Consumo de peróxido de hidrogênio por volume	$mg L^{-1} \text{ ordem}^{-1}$
E_{EO}/H_2O_2	Energia elétrica equivalente	$kWh m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$
E_{EO}	Energia elétrica por ordem de grandeza por volume	$kWh m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$
E_{EM}	Energia elétrica por unidade de massa	$kWh kg^{-1}$
$E_{EO/total}$	Energia elétrica total	$kWh m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$
$E_s^\circ t_0$	Irradiância normalizada com base no espectro solar padrão AM 1.5 sobre uma superfície horizontal em um tempo de referência	$W h m^{-2}$
$\bar{E}_s$	Irradiância solar média	$W m^{-2}$
P_{el}	Potência elétrica da lâmpada	W
E°	Potencial padrão de redução	$Volts$
T	Tempo de irradiação	h, min
$t_{50\%}$	Tempo de irradiação necessário para a remoção de 50% da quantidade inicial de SDZ	min
V	Volume tratado	L

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS COM ANTIBIÓTICOS E TRATAMENTOS NÃO CONVENCIONAIS.....	22
3.1 ANTIBIÓTICOS: MICROPOLUENTES EMERGENTES	22
3.2 VIAS DE ENTRADA E OCORRÊNCIA DE ANTIBIÓTICOS NO AMBIENTE..	23
3.3 ECOTOXICIDADE DOS ANTIBIÓTICOS	28
3.4 SULFONAMIDAS	29
3.5 VIAS ALTERNATIVAS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES FARMACÊUTICOS: PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	31
3.5.1 Ultrassom	32
3.5.2 Oxidação Fenton	37
3.6 SUBSTÂNCIAS BIO-ORGÂNICAS SOLÚVEIS	40
3.6.1 Isolamento e caracterização dos BOS	41
3.6.2 Estudos de toxicidade e biodegradabilidade dos BOS	42
3.6.3 Fotodegradação dos BOS	43
3.6.4 Vantagens do uso de BOS como auxiliares químicos em processos avançados de oxidação.....	44
4. DEGRADAÇÃO SONOQUÍMICA DE SULFADIAZINA EM SOLUÇÕES MODELO	47
4.1 INTRODUÇÃO	47
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.2.1 Reagentes	47
4.2.2 Equipamento experimental.....	48
4.2.3 Cromatografia líquida de alta eficiência	50
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.3.1 Influência da concentração inicial do antibiótico.....	51
4.3.2 Influência da frequência e da potência ultrassônica.....	53
4.3.3 Influência do pH inicial das soluções.....	56

4.3.4	Degradação sonoquímica da SDZ na presença de supressores de radicais	58
4.3.5	Influência do H_2O_2 na sonólise da SDZ	59
4.3.6	Combinação de ultrassom com o reagente de Fenton	61
4.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	64
5.	EFEITO DAS SUBSTÂNCIAS BIO-ORGÂNICAS SOLÚVEIS NO PROCESSO FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÕES MODELOS DE SULFADIAZINA	66
5.1	INTRODUÇÃO	66
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	67
5.2.1	Reagentes	67
5.2.2	Condições experimentais	68
5.2.3	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	69
5.2.4	Planejamento experimental e superfície de resposta	69
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.3.1	Irradiação da SDZ na presença dos BOS	71
5.3.2	Processo foto-Fenton na presença dos três diferentes BOS estudados	74
5.3.3	Estudo detalhado do processo foto-Fenton na presença de CVT230	75
5.3.4	Fotodegradação da SDZ na presença de supressores de espécies reativas de oxigênio	76
5.3.5	Efeito das variáveis operacionais no processo foto-Fenton na presença de BOS ..	78
5.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	87
6.	DESEMPENHO DOS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO COM BASE NOS INDICADORES ENERGIA ELÉTRICA POR ORDEM DE GRANDEZA (E_{EO}) E ÁREA DO COLETOR POR ORDEM DE GRANDEZA (A_{CO})	89
6.1	INTRODUÇÃO	89
6.2	ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE POA	89
6.2.1	Área do coletor por unidade de massa (A_{CM})	90
6.2.2	Área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO})	91
6.2.3	Energia elétrica por unidade de massa (E_{EM})	91
6.2.4	Energia elétrica por ordem de grandeza (E_{EO})	92
6.2.5	Custo de oxidantes auxiliares	92
6.2.6	Exemplos desses indicadores (E_{EO} , E_{EM} , A_{CO} , A_{CM}) publicados na literatura científica	93

6.3	EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO SDZ POR MEIO DE ULTRASSOM E PELO PROCESSO FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE BOS	94
6.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	97
CONCLUSÕES FINAIS		98
REFERÊNCIAS.....		100

1. INTRODUÇÃO

Micropoluentes emergentes, incluindo produtos farmacêuticos, são um grupo de substâncias químicas detectadas no meio ambiente, tipicamente em baixas concentrações. Nos últimos anos, muitos estudos relatam que produtos farmacêuticos, como antibióticos, têm sido identificados e quantificados em diferentes matrizes aquosas (água e/ou águas residuais) (FICK *et al.*, 2009; KUMMERER, 2009; LIU *et al.*, 2012).

Uma vez ingeridos terapêuticamente, muitos desses antibióticos não são totalmente metabolizados, sendo excretados na urina e/ou nas fezes na sua forma não metabolizada ou por meio de seus metabólitos ativos. Posteriormente, se dispersam no ambiente provocando a contaminação dos recursos hídricos e aumentando a probabilidade de desenvolvimento de bactérias resistentes (KUMMERER, 2009).

Dentre os antibióticos comumente usados na medicina humana e veterinária destacam-se as sulfonamidas, que inibem a multiplicação de bactérias patogênicas, agindo como inibidores competitivos do ácido *p*-aminobenzóico no ciclo metabólico do ácido fólico desses organismos (SARMAH, MEYER e BOXALL, 2006). As sulfonamidas já foram detectadas em águas subterrâneas e superficiais em concentrações entre 0,07-0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ (STOLKER e BRINKMAN, 2005).

Diferentes estudos científicos têm relatado que as estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) apenas reduzem parcialmente a concentração de compostos farmacêuticos como antibióticos, mas isso não garante a degradação dos mesmos, uma vez que o lodo pode conter elevadas concentrações desses poluentes, podendo estar até 1000 vezes mais concentrado em compostos farmacêuticos do que o efluente de entrada da estação (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014).

Nesse contexto, os processos avançados de oxidação (POA) têm sido apontados como uma alternativa de solução para a remoção desses poluentes emergentes, inclusive os pertencentes à classe das sulfonamidas. Nesses processos não convencionais há geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), forte oxidante não seletivo que reage com a maioria dos compostos orgânicos em um tempo relativamente curto, seguindo reações de segunda ordem com constantes cinéticas da ordem de 10^8 - $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993).

Nas últimas décadas, o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$) tem se mostrado uma alternativa eficiente para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com compostos

não biodegradáveis, incluindo antibióticos (DE LA CRUZ *et al.*, 2012; BATISTA, PIRES e TEIXEIRA, 2014). Uma vez que a principal limitação dos processos Fenton e foto-Fenton é o intervalo de pH (ca. 2,5-4,0), a reação pode ser vantajosamente conduzida em condições em que íons de ferro normalmente não são solúveis, empregando-se substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS) como agentes complexantes de Fe^{3+} . Os BOS são compostos semelhantes a macromoléculas presentes na matéria orgânica natural dissolvida (ácidos húmicos) em sistemas aquosos em termos de sua estrutura química e boas propriedades como agentes complexantes e surfactantes (MONTONERI *et al.*, 2011). Além do processo foto-Fenton, dentre os POA a utilização de energia ultrassônica e o emprego de radiações ionizantes (radiação gama) têm sido menos pesquisados, embora se mostrem sistemas eficientes na degradação de produtos farmacêuticos (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012; KIM *et al.*, 2013; LIU e WANG, 2013).

Resulta difícil a comparação dos resultados obtidos entre os vários trabalhos encontrados na literatura, pois as diferentes configurações dos fotorreatores, as características intrínsecas do composto a ser tratado, as fontes de luz empregadas, entre outras, fazem com que o desempenho desses processos seja muito variável (OPPENLÄNDER, 2003). Desta forma, a diminuição da concentração de um composto em função do tempo de irradiação não é um parâmetro suficiente para que tal processo seja aplicado na prática. Para isso, deve-se também levar em conta se ele é viável ou não economicamente, bem como o conhecimento do consumo energético.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a degradação do antibiótico sulfadiazina (SDZ), detectado em vários efluentes industriais e em águas subterrâneas e superficiais, por meio de processos não convencionais de tratamento de sistemas aquosos. Dessa forma, as principais contribuições do trabalho são:

- ✓ Estudar a sonólise de alta frequência da sulfadiazina, para a qual as informações na literatura científica são limitadas e restritas ao uso de baixa frequência;
- ✓ Investigar o papel dos BOS como fotossensibilizadores e agentes complexantes nos processos fotoquímicos (fotólise, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton) para tratamento de soluções-modelo contendo sulfadiazina, em condições ligeiramente ácidas e neutras;
- ✓ Determinar a eficiência da degradação do antibiótico sulfadiazina (SDZ) por meio de ultrassom (US) utilizando o indicador de consumo de energia elétrica por ordem de grandeza (E_{EO}) e a eficiência do processo foto-Fenton na presença de BOS (UV-

vis/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{BOS}$) por meio do indicador área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}), ambos propostos por BOLTON *et al.* (2001).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é estudar a degradação do antibiótico sulfadiazina em soluções-modelo, por meio de métodos não convencionais de tratamento, como ultrassom (US) e foto-Fenton na presença de substâncias bio-orgânicas solúveis (UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /BOS).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar a eficiência do processo de degradação por meio de ultrassom (US) quanto à remoção da sulfadiazina em solução aquosa;
- ✓ Avaliar a eficiência do processo foto-Fenton na presença de substâncias bio-orgânicas solúveis (UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /BOS) quanto à remoção da sulfadiazina em solução aquosa;
- ✓ Discutir os resultados obtidos com base nas propriedades físico-químicas do antibiótico sulfadiazina, avaliando os efeitos das variáveis de operação;
- ✓ Avaliar o desempenho dos processos estudados (US e UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /BOS) usando os indicadores energia elétrica por ordem de grandeza (E_{EO}) e área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}).

3. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS COM ANTIBIÓTICOS E TRATAMENTOS NÃO CONVENCIONAIS

3.1 ANTIBIÓTICOS: MICROPOLUENTES EMERGENTES

Micropoluentes emergentes incluindo produtos farmacêuticos, compostos perfluorados, pesticidas, hormônios, perturbadores endócrinos, entre outros, são um grupo de substâncias químicas identificadas e quantificadas em águas, solos, sedimentos fluviais, tipicamente presentes em baixas concentrações. Estes compostos não precisam persistir no ambiente para causar efeitos adversos, uma vez que as taxas de transformação/remoção, se não forem baixas, podem ser compensadas pela sua entrada contínua nos compartimentos ambientais (BARCELO, 2003).

Uma vasta quantidade de antibióticos de diferentes grupos, prescritos e de venda em muitos casos livre, é consumida anualmente em todo o mundo. Eles são utilizados extensivamente em medicina humana e veterinária, assim como na aquicultura, com a finalidade de prevenir (profilaxia) ou tratar infecções microbianas (IKEHATA, NAGHASHKAR e EI-DIN, 2006; KUMMERER, 2009).

Estes fármacos são consumidos em grandes quantidades, mas os padrões de uso podem ser diferentes em distintos países. Nos Estados Unidos de América (EUA), por exemplo, o uso de estreptomicina na fruticultura é generalizado, enquanto é proibido em outros países para este fim, como é o caso da Alemanha. Portanto, dados comparáveis sobre o consumo de antibióticos no mundo são escassos e a informação disponível atual é muito heterogênea. Estima-se que o consumo global de antibióticos em todo o mundo oscile entre 100 mil e 200 mil toneladas por ano (KUMMERER, 2009).

Finalmente, os antibióticos são concebidos para apresentar efeito fisiológico nos seres humanos e nos animais, mantendo sua estrutura química por um tempo suficiente para exercer sua ação terapêutica. Por tais motivos sua presença no ambiente é considerada preocupante, tanto a altas como baixas concentrações, sendo dessa forma considerados contaminantes emergentes (MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2008).

3.2 VIAS DE ENTRADA E OCORRÊNCIA DE ANTIBIÓTICOS NO AMBIENTE

Depois da administração, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e nas fezes e, posteriormente, entram nas plantas de tratamento de águas residuais onde são tratados juntamente com outros componentes orgânicos e inorgânicos (IKEHATA, NAGHASHKAR e EI-DIN, 2006). Admite-se que entre 10% e 90% do composto ativo dos antibióticos administrados terapêuticamente sejam excretados inalterados para o meio ambiente e ali persistem (KUMMERER, 2009). Além disso, alguns destes compostos farmacêuticos não são eliminados por completo nas plantas de tratamento de águas residuais usando as tecnologias existentes (KUMMERER, 2009; QUESADA-PENATE *et al.*, 2009).

Somam-se a essa rota os efluentes da indústria farmacêutica e da agroindústria, as descargas da aquicultura, o esterco animal usado para adubação, os resíduos domésticos e hospitalares e a disposição de medicamentos vencidos em lixões ou aterros sanitários. Apesar da opinião geral, os efluentes hospitalares não constituem a principal fonte dos produtos farmacêuticos existentes em esgoto municipal (KUMMERER, 2009).

Em países como Índia e China, líderes na produção de muitos princípios ativos e medicamentos genéricos, estudos mostram que as plantas farmacêuticas podem ser as fontes pontuais mais importantes das maiores concentrações de fármacos no meio ambiente. De fato, têm sido identificados efluentes industriais com concentrações de antibióticos superiores a 10 mg L⁻¹, como é o caso do ciprofloxacino (LARSSON, DE PEDRO e PAXEUS, 2007; LI *et al.*, 2008). Em Tel Aviv, Israel, altas concentrações de fármacos em efluente de processo de formulação de medicamentos têm sido reportadas. As concentrações médias identificadas em um efluente de planta de formulação de medicamentos foram de 0,84 e 11,7 mg L⁻¹, para uma mistura de anticonvulsivo (carbamazepina) e antidepressivo (venlafaxina), respectivamente (LESTER *et al.*, 2013). Além disso, concentrações elevadas de ciprofloxacino (6,5 mg L⁻¹), cetirizina (1,2 mg L⁻¹), norfloxacino (0,52 mg L⁻¹) e enoxacina (0,16 mg L⁻¹) foram detectadas em dois lagos em Haiderabade, na Índia (FICK *et al.*, 2009). Mais recentemente, no norte da China, LIU *et al.* (2012) observaram concentrações elevadas de oxitetraciclina (0,36-12,36 mg L⁻¹) em efluente de processo industrial de formulação dessa tetraciclina.

Segundo LAPWORTH *et al.* (2012), as principais rotas de entrada de resíduos de fármacos no ambiente são o lançamento de esgotos domésticos e industriais e oriundos de

estações de tratamento de águas residuais municipais, fossas sépticas, complexos hospitalares e atividades pecuárias. Contudo, independentemente da rota de entrada dos antibióticos no ambiente, tais compostos acabarão se depositando no solo e nas águas, podendo afetar a qualidade dessas matrizes, o ecossistema e a saúde humana.

Adicionalmente, sabe-se que os fármacos são introduzidos no ambiente continuamente e prevalecem em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, estes compostos são desenvolvidos para manter suas propriedades químicas o tempo suficiente para servirem a um propósito terapêutico. Porém, ainda se sabe muito pouco sobre o destino e efeitos dos antibióticos no meio ambiente no Brasil. Ao mesmo tempo, não há dados e informações suficientes na literatura sobre o volume de produção de medicamentos, inclusive antimicrobianos, voltados à medicina humana e veterinária no país (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014).

A Tabela 1 apresenta trabalhos que abordam a ocorrência de produtos farmacêuticos em diferentes matrizes aquosas no Brasil. STUMPF *et al.* (1999) e TERNES *et al.* (1999) descreveram a presença de hormônios, fármacos e seus metabólitos em efluentes de estações de tratamento de esgoto e em águas fluviais no Rio de Janeiro. Segundo ALMEIDA e WEBER (2005), foram identificados alguns fármacos no Reservatório Billings, tais como: acetaminofeno, atenolol, bezafibrato, buformin, cafeína, diazepam, diclofenaco e ibuprofeno. Mais recentemente, no Rio Grande do Sul, WILDE *et al.* (2012) avaliaram o risco da exposição ambiental a β -bloqueadores em efluentes do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), alertando para a necessidade de um sistema mais eficiente de tratamento do efluente hospitalar. Na Tabela 1 é possível observar que fármacos de diversas classes terapêuticas, como antibióticos, hormônios contraceptivos, anti-inflamatórios, analgésicos, entre outros, têm sido detectados em diferentes matrizes aquosas (esgoto doméstico, água superficial e potável, efluente hospitalar etc.) em várias partes do país, em concentrações na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 1 - Principais fármacos detectados em águas e efluentes no Brasil.

Fármaco	Concentrações	Matriz	Localidade	Referência
Acetaminofeno (analgésico)	0,3-10,3 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
Amoxicilina (antibiótico)	0,46-17 ng L ⁻¹	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)
Ampicilina (antibiótico)	< 0,45 ng L ⁻¹	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)
Atenolol (β -bloqueador)	0,9-16,4 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
	6,1 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
	2,5 µg L ⁻¹	Efluente hospitalar	Efluente do pronto atendimento, HUSM, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
	0,95 µg L ⁻¹	Efluente hospitalar	Efluente geral do HUSM, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
Bezafibrato (antilipêmico)	1,2-3,7 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
	≤ 0,03 µg L ⁻¹	Água superficial	Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
	1,2 µg L ⁻¹	Esgoto bruto	ETE, Rio de Janeiro	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
Buformina (antidiabético)	2,6-18,4 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
Caféina (estimulante e diurético)	0,35-28,3 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
	2,5 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
	294 µg L ⁻¹	Esgoto bruto	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	1,3 µg L ⁻¹	Esgoto tratado	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	1-17 µg L ⁻¹	Água superficial	Rio Atibaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	3,3 µg L ⁻¹	Água potável	Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
Carbamazepina (anticonvulsivo)	0,41 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
Cefalexina (antibiótico)	0,64-29 ng L ⁻¹	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)

Tabela 1 (cont.) - Principais fármacos detectados em águas e efluentes no Brasil.

Fármaco	Concentrações	Matriz	Localidade	Referência
Ciprofloxacino (antibiótico)	0,41-2,5 ng L ⁻¹	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)
17 α -etinil estradiol (hormônio contraceptivo)	< 0,12-5,9 μ g L ⁻¹	Água superficial	Bacia do rio Iguaçu, Curitiba, Paraná	MACHADO <i>et al.</i> (2014)
17 β -estradiol (hormônio contraceptivo)	0,02 μ g L ⁻¹	Esgoto bruto	ETE da Penha, Rio de Janeiro	TERNES <i>et al.</i> (1999)
	< 0,10-13,5 μ g L ⁻¹	Água superficial	Bacia do rio Iguaçu, Curitiba, Paraná	MACHADO <i>et al.</i> (2014)
Diazepam (ansiolítico)	0,2-4,8 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
	0,39 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
Diclofenaco (anti-inflamatório)	8,1-394,5 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
	0,67 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
	2,9 μ g L ⁻¹	Esgoto bruto	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	1,8 μ g L ⁻¹	Esgoto tratado	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	0,01-0,06 μ g L ⁻¹	Água superficial	Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
Dipirona (analgésico)	36,4 μ g L ⁻¹	Esgoto bruto	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	23,7 μ g L ⁻¹	Esgoto tratado	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
Eritomicina (antibiótico)	0,24 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
Ibuprofeno (anti-inflamatório)	10,0-78,2 ng L ⁻¹	Água superficial	Represa Billings, São Paulo	ALMEIDA e WEBER (2005)
	11,6 ng g ⁻¹	Sedimentos	Baía de Todos os Santos e costa norte de Salvador, Bahia	BERETTA <i>et al.</i> (2014)
	54,2 μ g L ⁻¹	Esgoto bruto	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	48,4 μ g L ⁻¹	Esgoto tratado	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	$\leq$ 0,01 μ g L ⁻¹	Água superficial	Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro	STUMPF <i>et al.</i> (1999)

Tabela 1 (cont.) - Principais fármacos detectados em águas e efluentes no Brasil.

Fármaco	Concentrações	Matriz	Localidade	Referência
Metoprolol (β -bloqueador)	4,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente hospitalar	Efluente do pronto atendimento, HUSM, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
	0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente hospitalar	Efluente geral do HUSM, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
	1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente hospitalar	Córrego receptor, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
Naproxeno (anti-inflamatório)	0,01-0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água superficial	Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro	STUMPF <i>et al.</i> (1999)
Norfloxacina (antibiótico)	0,41-2,2 ng L^{-1}	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)
Paracetamol (analgésico)	18,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Esgoto bruto	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
	5,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	Esgoto tratado	ETE Samambaia, Campinas, São Paulo	GHISELLI (2006)
Propranolol (β -bloqueador)	0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente hospitalar	Efluente do pronto atendimento, HUSM, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
	0,32 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente hospitalar	Efluente geral do HUSM, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
	0,56 $\mu\text{g L}^{-1}$	Efluente hospitalar	Córrego receptor, Rio Grande do Sul	WILDE, KUEMMERER e MARTINS (2012)
Sulfametoxazol (antibiótico)	0,78-1,8 ng L^{-1}	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)
Tetraciclina (antibiótico)	2,5-11 ng L^{-1}	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)
Trimetoprima (antibiótico)	2,3-6,9 ng L^{-1}	Água superficial	Bacia do Rio Atibaia, São Paulo	LOCATELLI, SODRÉ e JARDIM (2011)

3.3 ECOTOXICIDADE DOS ANTIBIÓTICOS

Os antibióticos são fundamentais na prevenção e no tratamento de infecções microbianas, interrompendo o crescimento e a reprodução de bactérias patogênicas (efeito bacteriostático) e/ou induzindo a morte bacteriana (efeito bactericida) (KUMMERER, 2009). No entanto, o uso desenfreado destes fármacos acarreta efeitos secundários indesejados. Por um lado, provoca a contaminação dos recursos hídricos e, por outro, aumenta a possibilidade de desenvolvimento de bactérias resistentes.

Sua presença no ambiente aquático tem causado crescente preocupação mundial. Além dos relatos de resistência de bactérias a antibióticos (LIU *et al.*, 2012; JOHNNING *et al.*, 2013), essa classe de fármacos também pode causar efeitos tóxicos e atuar como perturbadores endócrinos em diversos organismos vivos e, possivelmente, em humanos (CHATZITAKIS *et al.*, 2008; MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2008). Segundo KUMMERER (2009), as bactérias, os fungos e as microalgas são os organismos mais afetados pela presença destes compostos.

LIU *et al.* (2012) investigaram comunidades microbianas em efluentes tratados e lodos de estações de tratamento de efluentes provenientes de uma planta de fabricação de antibióticos em Hebei, China. Eles descobriram abundância de genes resistentes à oxitetraciclina de uma a quatro ordens de grandeza maior em relação à habitualmente reportada em estações de tratamento de esgoto. Esta comparação mostra claramente que os genes resistentes poderiam acabar, em algum momento, no ambiente através da descarga de efluentes tratados e/ou mediante a eliminação do excesso de lodo de sistemas de tratamento de águas residuais oriundas da planta farmacêutica.

Ainda não existe consenso entre os pesquisadores com respeito ao risco potencial associado com a presença de produtos farmacêuticos em baixas concentrações no ambiente sobre a saúde humana. Não obstante, em alguns estudos têm sido observada inibição do crescimento de células embrionárias humanas quando expostas a diferentes tipos de medicamentos (POMATI *et al.*, 2006).

Portanto, são necessárias maiores quantidades de pesquisas sobre os problemas de ecotoxicidade derivados da exposição prolongada a baixas concentrações de antibióticos e/ou da mistura destes compostos, assim como os impactos causados por seus metabólitos (REGITANO e PEREIRA LEAL, 2010).

3.4 SULFONAMIDAS

O termo sulfonamida é utilizado como nome genérico para referir-se aos derivados do composto *p*-amino-benzeno-sulfonamida (sulfanilamida). As sulfonamidas são antibióticos bacteriostáticos de amplo espectro usados no tratamento de doenças infecciosas causadas por microorganismos Gram-positivos e Gram-negativos. Esses compostos inibem a multiplicação de bactérias patogênicas, agindo como inibidores competitivos do ácido *p*-aminobenzóico no ciclo metabólico do ácido fólico (SARMAH, MEYER e BOXALL, 2006). Elas são eficientemente empregadas tanto na medicina humana como veterinária. As sulfonamidas não são facilmente degradadas ou completamente removidas nas estações convencionais de tratamento de água e esgoto. Além disso, têm sido detectadas em águas subterrâneas e superficiais em concentrações entre 0,07-0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ (STOLKER e BRINKMAN, 2005).

Em relação à sua estrutura química, as sulfonamidas são substâncias representadas por moléculas anfóteras que apresentam dois importantes grupos funcionais ionizáveis, uma amina ($-\text{NH}_2$) e uma amida ($-\text{NH}-\text{R}$) (Figura 1). Além disso, estes compostos mostram diferentes valores de pK_a (2 a 10,6), massas molares bastantes variáveis (172,2 a 300,3 g mol^{-1}), baixa volatilidade (constante de Henry de $1,3 \times 10^{-12}$ a $1,8 \times 10^{-8} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ e baixa pressão de vapor de $1,1 \times 10^{-11}$ a $3,6 \times 10^{-11} \text{ mm Hg}$). A solubilidade em água para este grupo de antibióticos oscila entre 7,5 e 1500 mg L^{-1} e o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) apresenta valores de $\log K_{ow}$ entre -0,1 e 1,7 (REGITANO e PEREIRA LEAL, 2010).

Figura 1 - Estrutura molecular do antibiótico sulfadiazina. Fonte: LIN, CHANG e LIN, 1997.

Como comentado anteriormente, os valores de pK_a das diferentes sulfonamidas variam conforme os grupos funcionais presentes. O valor de $\text{pK}_{a,1}$ está associado ao grupo amino, enquanto os diferentes grupos $-\text{R}$ que interagem com o grupo amida têm papel crucial no valor de $\text{pK}_{a,2}$. Na maioria das sulfonamidas, a amida ligada ao enxofre é desprotonada a $\text{pH} > 5,5-7$; liberando H^+ . Em meio ácido, abaixo do valor do $\text{pK}_{a,1}$, a maioria das moléculas está ionizada por protonação da amina ligada ao anel aromático. Portanto, a maioria das moléculas das sulfonamidas estão carregadas positivamente em condições ácidas e ligeiramente ácidas

(pH entre 2,5 e 6 aproximadamente) e carregadas negativamente em condições alcalinas (LIN, CHANG e LIN, 1997; HALLER *et al.*, 2002). Especificamente, a sulfadiazina possui dois equilíbrios de dissociação como mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Equilíbrio de dissociação da SDZ. Fonte: LIN, CHANG e LIN, 1997.

A constante de equilíbrio $K_{a,1}$ é a constante de dissociação de um equilíbrio entre a espécie carregada positivamente, grupo amino protonado, e sua base conjugada eletricamente neutra. Por outro lado, a constante de equilíbrio $K_{a,2}$ refere-se a um equilíbrio que envolve a perda do próton do grupo amida para produzir o conjugado carregado negativamente (LIN, CHANG E LIN, 1997). A Tabela 2 relaciona os valores de algumas propriedades físico-químicas da SDZ.

Tabela 2 - Propriedades da SDZ. K_a : constante de equilíbrio ácido-base, K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água.

Propriedades	Valores
Fórmula molecular	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$
Massa molar ($g\ mol^{-1}$)	250,3
pK_a	2,49
	6,47
Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)	77
$\log K_{ow}$ (forma neutra)	0,58
Constante de Henry ($Pa\ m^3\ mol^{-1}$)	$1,6 \times 10^{-8}$

Fonte: LIN, CHANG e LIN, 1997; BORIANI *et al.*, 2013.

A constante de equilíbrio ácido-base é uma informação importante para fármacos em solução aquosa a diferentes pH. É frequente encontrar diferenças de solubilidade, absorção de radiação UV-vis, biorreatividade e toxicidade, quando se comparam as propriedades das espécies neutras e ionizadas.

BATISTA, PIRES e TEIXEIRA (2014) avaliaram a degradação dos compostos sulfadiazina (SDZ), sulfamerazina (SMR) e sulfametazina (SMT) por três diferentes processos (fotólise UV, UV/H₂O₂ e foto-Fenton). Neste caso, o processo foto-Fenton permitiu a degradação eficiente das sulfonamidas estudadas em solução aquosa, reduzindo sua concentração até níveis não detectáveis pelo método cromatográfico utilizado em tempos de reação de 20, 12 e 6 minutos para SMT, SMR e SDZ, respectivamente.

GAROMA, UMAMAHESHWAR e MUMPER (2010) estudaram a degradação de quatro sulfonamidas: sulfadiazina (SDZ), sulfametizol (SFZ), sulfametoxazol (SMX) e sulfatiazol (STZ) por meio de ozonização. Após 120 segundos de tratamento obtiveram-se porcentagens de remoções de 90, 95 e 99% para SFZ, SDZ, STZ e SMX, respectivamente; usando a maior concentração de ozônio testada (3,2 mg L⁻¹, aproximadamente).

GÓMEZ-RAMOS *et al.* (2011) estudaram o mecanismo de degradação do antibiótico sulfametoxazol por ozonização. Os autores encontraram duas rotas principais de degradação, uma relacionada ao ataque molecular do ozônio e outra ao ataque do radical hidroxila, levando à formação de seis intermediários, que foram identificados por cromatografia líquida associada à espectrometria de massas (LC-ESI-Q-TOF-MS). Ambas as rotas ocorreram simultaneamente nas diferentes condições testadas, levando à reação de hidroxilação do anel benzênico, à oxidação do grupo amino do anel benzênico, à oxidação do grupo metila do anel isoxazol e à clivagem da ligação dupla do anel isoxazol, bem como da ligação S-N.

3.5 VIAS ALTERNATIVAS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES FARMACÊUTICOS: PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Diferentes pesquisas científicas têm relatado a capacidade dos processos existentes em ETE em apenas reduzir parcialmente a concentração de compostos farmacêuticos, mas isso não garante a degradação dos mesmos, uma vez que o lodo pode conter elevada concentração desses poluentes (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014). Nesse contexto, os processos avançados de oxidação (POA) têm sido apontados como tecnologias eficientes para o

tratamento de sistemas aquosos contaminados com produtos farmacêuticos. Os POA podem ser definidos como processos baseados na geração e uso de espécies transitórias de elevado poder oxidante, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Este radical poder ser gerado por meios fotoquímicos ou valendo-se de outras formas de energia. Os radicais $\bullet\text{OH}$, além de alto poder oxidante, apresentam baixa seletividade e possibilitam a mineralização de um grande número de compostos orgânicos devido ao seu elevado potencial padrão de redução ($E^\circ = 2,80 \text{ V EPH}$), superior ao dos oxidantes convencionais (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993).

Depois de sucessivas etapas, em que o oxigênio molecular participa, esses processos oxidativos conduzem à formação de dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, ou pelo menos transformam os contaminantes em produtos menos prejudiciais, na maior parte das vezes. Os POA são especialmente úteis como pré-tratamento de processos biológicos para contaminantes resistentes à biodegradação ou como processo de pós-tratamento de águas ou efluentes aquosos antes da descarga diretamente nos corpos receptores.

Na última década, o processo foto-Fenton tem se mostrado uma alternativa eficiente no processo de degradação de compostos não biodegradáveis, incluindo fármacos (DE LA CRUZ *et al.*, 2012; BATISTA, PIRES e TEIXEIRA, 2014). Além do reagente de Fenton, diferentes autores apontam que a degradação destes compostos orgânicos usando POA tem sido realizada principalmente pelos processos: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV (IKEHATA, NAGHASHKAR e EI-DIN, 2006; BARAN *et al.*, 2009). No entanto, o emprego da energia ultrassônica e de radiações ionizantes (radiação gama) tem sido menos estudado, embora se mostrem sistemas eficientes na degradação de fármacos (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012; KIM *et al.*, 2013; LIU e WANG, 2013).

3.5.1 Ultrassom

A remoção sonoquímica de poluentes orgânicos em fase aquosa está crescendo rapidamente no campo dos POA. A cavitação acústica pode ser definida como um processo cíclico de formação (nucleação), crescimento rápido (expansão) e colapso (implosão) de microbolhas, em intervalos de tempo muito pequenos (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2010; PRADHAN e GOGATE, 2010), liberando grandes quantidades de energia e, conseqüentemente, originando temperaturas e pressões extremamente altas e

localizadas (HOFFMANN, HUA e HOCHMER, 1996). A temperatura de implosão no interior da cavidade é de cerca de 5500 °C, enquanto que ao redor da cavidade é de cerca de 2100 °C. A pressão é estimada em torno de 1000 atm (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2010). Estas etapas estão representadas na Figura 3.

Figura 3 - Crescimento e implosão de bolhas de cavitação em um líquido irradiado com ultrassom. Fonte: PANG, ABDULLAH e BHATIA, 2011.

As condições criadas durante a cavitação acústica favorecem a pirólise de compostos químicos (BAGAL e GOGATE, 2014) e provocam a dissociação térmica de moléculas de água e de oxigênio dissolvido, formando átomos de hidrogênio altamente reativos, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), átomos de oxigênio ($\bullet\text{O}$) e radicais hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$) (reações dadas pelas Equações 1-5), segundo o mecanismo proposto por PANG, ABDULLAH e BHATIA (2011). Os radicais hidroxila formados podem atacar os poluentes orgânicos na solução, no interior da bolha de cavitação em colapso e/ou na interface gás-líquido, um processo que depende fortemente do caráter hidrofóbico ou hidrófilo das moléculas do poluente (XIAO *et al.*, 2014).

A associação sinérgica de sonólise e outros POA pode reduzir os custos operacionais e, conseqüentemente, melhorar a eficiência do processo (GOLASH e GOGATE, 2012). A

associação de ultrassom (US) com o reagente de Fenton (sono-Fenton) tem sido considerada uma alternativa promissora para a degradação de poluentes.

BAGAL e GOGATE (2014) apresentam uma visão geral dos trabalhos recentes sobre a degradação de poluentes usando ultrassom, incluindo compostos aromáticos, corantes, compostos farmacêuticos e pesticidas. Tratamentos usando cavitação acústica têm se mostrado eficazes na remoção de muitos destes compostos. Apesar disso, poucos estudos relatam o uso de US na remoção de fármacos, particularmente de antibióticos. Existem escassos trabalhos para levofloxacina, paracetamol, levodopa, ciprofloxacino, sulfametazina, alguns perturbadores endócrinos, entre outros (GUO *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2013).

Exemplos de publicações que abordam o uso de cavitação acústica na degradação de antibióticos em diferentes matrizes aquosas são apresentados na Tabela 3. É importante mencionar que todos os trabalhos apresentados foram desenvolvidos em escala de bancada.

Tabela 3 - Exemplos do uso de ultrassom na remoção de antibióticos em diferentes matrizes aquosas.

Antibiótico	[antibiótico] ₀	Matriz	Condições	Principais resultados	Referência
Ciprofloxacino (CIP)	15 mg L ⁻¹	Água Milli-Q	544, 801 e 1081 kHz 200 W pH = 7	- A maior constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (0,0067 min ⁻¹) obteve-se com a frequência mais baixa (544 kHz), após 120 minutos; - A adição de <i>t</i> -butanol indicou que o ataque de radicais •OH foi o mecanismo fundamental na degradação de CIP; - As constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem diminuíram com o aumento da concentração inicial do antibiótico, de 0,0204 min ⁻¹ ([CIP] ₀ = 0,15 mg L ⁻¹) para 0,0009 min ⁻¹ ([CIP] ₀ = 150 mg L ⁻¹).	DE BEL <i>et al.</i> (2011)
Penicilina G (PEN-G)	50-200 mg L ⁻¹	Água destilada	35 kHz 860 W pH = 3	- Após 120 minutos de tratamento, a porcentagem de remoção do antibiótico (66,7%) em pH = 3 foi significativamente maior do que nos outros valores de pH (5, 7 e 10); - Com o aumento da concentração inicial do poluente, diminuiu a degradação do carbono orgânico dissolvido (COD).	SAGHAFINIA, EMADIAN e VOSSOUGH (2011)
Sulfametazina (SMT)	1,8-36 µmol L ⁻¹	Água Milli-Q	800 kHz 40, 60, 80 e 100 W	- A porcentagem de degradação da SMT diminuiu de 98,2% para 89,3% com o aumento da concentração inicial do poluente de 1,8 µM para 36 µmol L ⁻¹ ; - As taxas iniciais de degradação após 60 min aumentaram de 0,121 µmol L ⁻¹ min ⁻¹ para 0,369 µmol L ⁻¹ min ⁻¹ com o aumento da potência na faixa de 40-100 W. As remoções do antibiótico também aumentaram na mesma faixa de potência de 41,2% para 94,9%; - Os álcoois adicionados no sistema atuaram como supressores de radicais •OH, inibindo a degradação sonolítica da SMT.	GAO <i>et al.</i> (2013)

Tabela 3 (cont.) - Exemplos do uso de ultrassom na remoção de antibióticos em diferentes matrizes aquosas.

Antibiótico	[antibiótico] ₀	Matriz	Condições	Principais resultados	Referência
Tinidazol (TNZ)	45 - 100 mg L ⁻¹	Água residual e efluente formulado	40, 80, 120 e 160 kHz 750 W pH = 3, 5, 7 e 9 [H ₂ O ₂] ₀ = 83-417 mmol L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> - Nas condições ótimas (pH 3, 120 kHz, [H₂O₂]₀ = 333 mmol L⁻¹ e 150 min de tratamento), 75% do antibiótico foi removido; - A remoção do TNZ aumentou de com a diminuição da concentração inicial do poluente e do pH; - A eficiência da degradação do TNZ foi menor em águas residuais do que no efluente formulado (68% e 75%, respectivamente). 	RAHMANI <i>et al.</i> (2014)
Levofloxacino	20 mg L ⁻¹	Água Milli-Q	20 kHz 195 W pH = 4-9 [H ₂ O ₂] ₀ = 1,5-15 mmol L ⁻¹ [Fe ₃ O ₄] ₀ = 0-1 g L ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> - Altas concentrações de H₂O₂ e Fe₃O₄ são favoráveis na degradação sonolítica do antibiótico; - A presença de Fe₃O₄ melhorou a sonólise do poluente no sistema US/H₂O₂, obtendo-se 99% de remoção do antibiótico após 150 minutos de tratamento; - Não houve mudanças significativas nas constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem no intervalo de pH entre 4 e 8, mas em pH 9 a constante diminuiu consideravelmente; - Foram identificados três compostos intermediários e proposta uma possível rota de degradação. 	WEI <i>et al.</i> (2015)

Conforme apresentado na Tabela 3, a sonólise tem se mostrado uma alternativa eficaz no processo de degradação de contaminantes emergentes como antibióticos. No entanto, poucos estudos relatam o emprego de US usando altas frequências (acima de 100 kHz). Neste trabalho, o emprego de alta frequência para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com sulfadiazina foi estudado pela primeira vez (LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2015).

3.5.2 Oxidação Fenton

A oxidação homogênea com o reagente de Fenton baseia-se em uma reação muito simples que gera radicais $\bullet\text{OH}$ como resultado da clivagem de peróxido de hidrogênio catalisado por Fe^{2+} , que por sua vez é oxidado a Fe^{3+} (reação dada pela Equação 6), segundo o mecanismo proposto por PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY (2006) (Equações 6-13). Conforme observado na reação dada pela Equação 7, a taxa de reação diminui durante o processo devido ao consumo dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) e da redução muito lenta do Fe^{3+} para Fe^{2+} , sendo o passo determinante da cinética global. A radiação UV-vis acelera fortemente a reação de Fenton (processo foto-Fenton), provocando a redução fotoquímica do Fe^{3+} para Fe^{2+} e gerando, subsequentemente, mais radicais hidroxila no meio aquoso (reação dada pela Equação 13).

Na literatura, é comum se referir às reações iniciadas pela combinação de H_2O_2 com íons ferrosos (Fe^{3+}), como reações "*Fenton-like*" para distinguir o processo daquele habitualmente iniciado com íons ferrosos (Fe^{2+}). No entanto, pode-se observar que ambas as espécies, Fe^{2+} e Fe^{3+} , estão presentes simultaneamente, independentemente de qual é utilizada para iniciar a reação. Começando com sais de Fe^{3+} , muitas vezes resulta em uma taxa inicial mais lenta (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006).

As concentrações dos reagentes e o pH, que deve estar entre 2,5 e 4, são fatores cruciais que afetam as taxas de degradação nos processos Fenton e foto-Fenton. Para valores de pH abaixo de 2,5 o peróxido de hidrogênio pode ser protonado formando o íon oxônio (H_3O_2^+) que é mais estável, reduzindo a sua reatividade e, portanto, a produção de radicais

hidroxila (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012). Além disso, a pH muito baixos também poderá haver diminuição dos $\bullet\text{OH}$ disponíveis no meio devido ao sequestro dos radicais formados pelo H^+ (BAGAL e GOGATE, 2014). Em pH acima de 4, começa a ocorrer precipitação dos íons ferro na forma de hidróxidos, inibindo assim a foto-redução do Fe^{3+} e, por conseguinte, diminui a eficácia do processo.

O uso da radiação solar e de lâmpadas que emitem radiação ultravioleta tem se mostrado eficaz para a degradação de antibióticos em solução aquosa quando o emprego se dá em conjunto com o reagente de Fenton, conforme apresentado na Tabela 4. A maioria dos estudos foi realizada em escala de bancada.

Como observado na Tabela 4, a reação de Fenton é uma alternativa para o tratamento de matrizes aquosas tóxicas. Porém, o pH é um dos fatores determinantes que afetam as taxas de degradação no processo. De fato, a maioria dos trabalhos publicados na literatura para a degradação de antibióticos considera a faixa em que é máxima a eficiência da reação de Fenton (pH 2,5-4,0). A complexação dos íons de ferro na presença de substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS), gerando complexos fotoativos em meios ligeiramente ácidos e básicos, é uma alternativa para estender o intervalo ótimo de pH (GOMIS *et al.*, 2015b). Por sua vez, poucos estudos se verificam na literatura sobre o emprego de BOS como agentes complexantes no processo foto-Fenton. Estudos dessa natureza para a degradação de sulfadiazina ainda não foram realizados, configurando assim uma contribuição deste trabalho.

Tabela 4 - Aplicação do processo foto-Fenton na degradação de antibióticos em matrizes aquosas.

Antibiótico	[antibiótico] ₀	Matriz	Condições/Escala	Principais resultados	Referência
Sulfametoxazol (SMZ)	200 mg L ⁻¹	Água destilada	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-365 nm pH = 2,8 T = 25±0,8 °C Escala de bancada	- Remoção completa de SMZ para [H ₂ O ₂] ₀ > 300 mg L ⁻¹ e [Fe ²⁺] ₀ = 10 mg L ⁻¹ ; - A relação Demanda Biológica de Oxigênio/Demanda Química de Oxigênio (DBO ₅ /DQO) aumentou com o aumento da [H ₂ O ₂] ₀ ; - A toxicidade aguda medida por Microtox (<i>Vibrio fischeri</i>) indicou que o SMZ e os intermediários oxidados não são ecotóxicos para [H ₂ O ₂] ₀ > 300 mg L ⁻¹ .	GONZALEZ, SANS e ESPLUGAS (2007)
Tetraciclina (TC)	24 mg L ⁻¹	Efluente de ETE e água superficial	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-365 nm e luz solar direta pH = 2,5 Escala de laboratório	O processo foto-Fenton sob irradiação artificial ou solar foi muito eficaz, atingindo a remoção completa após 1 min de tratamento.	BAUTITZ e NOGUEIRA (2007)
Ofloxacino (OFL)	10 mg L ⁻¹	Efluente doméstico tratado	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /Luz solar simulada pH = 2-4,5 T = 25±0,1 °C Escala de bancada	- Remoção completa e redução de DQO em 50% após 30 min; - A toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i> dos efluentes tratados a 30 e 60 min incrementou dramaticamente até 90% após 48 h de exposição.	MICHAEL (2010)
Ciprofloxacino (CIP)	CIP = 129 ng L ⁻¹ OFL = 41 ng L ⁻¹	Efluente de uma estação de tratamento de águas residuais municipais	Fe ^{2+,3+} /H ₂ O ₂ /UV-254 nm e luz solar simulada pH natural (quase neutro) T = 17±1 °C Escala de laboratório	- Com o tratamento foto-Fenton se obtiveram os melhores resultados, quando comparado com os processos UV-254 nm e Fe ²⁺ /Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ ; - Remoção completa de CIP e OFL após 10 e 90 min para UV-254 nm e luz solar simulada, respectivamente; - Remoção completa de AZT após 30 min para UV-254 nm e 32% após 90 min para luz solar simulada.	DE LA CRUZ (2012)
Ofloxacino (OFL)	AZT = 295 ng L ⁻¹				
Azitromicina (AZT)					

Tabela 4 (cont.) - Aplicação do processo foto-Fenton na degradação de antibióticos em matrizes aquosas.

Antibiótico	[antibiótico] ₀	Matriz	Condições/Escala	Principais resultados	Referência
Sulfadiazina (SDZ)	0,025 mmol L ⁻¹	Água Milli-Q	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-254 nm pH = 3	Nas condições: [Fe ³⁺] ₀ = 0,2 mmol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 2,6 mmol L ⁻¹ e pH = 3, foram obtidas concentrações finais abaixo do limite de detecção após 20, 12 e 6 min de irradiação para SMT, SMR e SDZ, respectivamente.	BATISTA, PIRES e TEIXEIRA (2014)
Sulfamerazina (SMR)			Temperatura ambiente Escala de laboratório		
Sulfametazina (SMT)					
Cloranfenicol (CHPL)	0,05 mmol L ⁻¹	Água Milli-Q	Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV-362 nm pH = 3,5 T = 23-25 °C	- Nas condições: [Fe ³⁺] ₀ = 2,25 mmol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] ₀ = 22,5 mmol L ⁻¹ e pH = 3,5 não houve diferenças significativas na remoção dos fármacos quando degradados individualmente e na mistura deles, com ou sem luz UV; - Foram identificados vários compostos intermediários e proposta uma possível rota de degradação; - Foi determinada a toxicidade aguda para <i>Escherichia coli</i> dos fármacos estudados e dos intermediários oxidados.	GIRI e GOLDER (2015)
Ciprofloxacino (CIP)					
Dipirona (DIPY)			Escala de laboratório		

3.6 SUBSTÂNCIAS BIO-ORGÂNICAS SOLÚVEIS

Substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS), isoladas a partir da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos e com composições químicas complexas, têm sido utilizadas como auxiliares químicos em processos fotoquímicos para remediação ambiental (AVETTA *et al.*, 2012). A estrutura e as propriedades destes compostos variam de acordo com a fonte a partir da qual são extraídos e do tempo de compostagem. Três diferentes BOS, identificados pelas siglas CVT230, CVDFT110 e FORSUD, foram estudados neste trabalho. Os principais grupos funcionais presentes nos três BOS são apresentados no Apêndice A e a composição elementar destes compostos é apresentada no Apêndice B.

3.6.1 Isolamento e caracterização dos BOS

O processo para a obtenção de BOS a partir da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (RSU) começa quando a fração orgânica é submetida a tratamento microbiológico (aeróbico ou anaeróbico), sendo o produto final uma biomassa a partir da qual são extraídos os diferentes BOS. No tratamento de RSU, os compostos bio-orgânicos presentes na lama que deixa o digestor encontram-se em concentrações elevadas, permitindo a obtenção de quantidades significativas de BOS.

No processo de isolamento de BOS em escala de laboratório (MONTONERI *et al.*, 2011), a biomassa é tratada com uma solução aquosa contendo 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e 0,1 mol L⁻¹ de Na₄P₂O₇ na proporção 1:50 v/v durante 24 horas a 65 °C, sob atmosfera de nitrogênio. A suspensão obtida, esfriada até temperatura ambiente, é centrifugada a 6000 rpm por 20 minutos, ocorrendo o primeiro processo de extração da fase sólida. Seguidamente, a fase líquida é acidificada com uma solução de H₂SO₄ 50% até atingir pH < 1,5 para favorecer a precipitação completa do BOS. O sólido precipitado é separado por centrifugação e lavado até atingir pH neutro. Finalmente o composto sólido é secado a vácuo a 60 °C.

O processo de extração do BOS acima mencionado foi desenvolvido em escala piloto em Rivarolo Canavese, Itália. A planta foi projetada para isolar entre 5-10 kg por semana de compostos bio-orgânicos com mínimo impacto ambiental.

De forma geral, os BOS são misturas de macromoléculas com massas molares médias entre 67-463 kg mol⁻¹ e polidispersão entre 6-53; eles são caracterizados por longas cadeias de carbonos alifáticos, anéis aromáticos e numerosos grupos funcionais, tais como COOH, CON, C=O, PhOH, O-alquilo, OAr, OCO, OMe, e NRR' (com R e R' como substituintes alquílicos) (GOMIS *et al.*, 2013). Portanto, são compostos que se assemelham a macromoléculas presentes na matéria orgânica natural dissolvida (ácidos húmicos) em termos de estrutura química e boas propriedades como agentes complexantes e surfactantes (GOMIS *et al.*, 2013). Além disso, os BOS podem absorver radiação UV-vis em comprimento de onda superior a 300 nm e atuar como fotossensibilizadores, originando espécies reativas de oxigênio (AVETTA *et al.*, 2012), as quais promovem a foto-oxidação de contaminantes orgânicos dissolvidos. Essas propriedades têm atraído a atenção dos pesquisadores para emprego de BOS em novos processos de tratamento de efluentes contendo poluentes recalcitrantes.

3.6.2 Estudos de toxicidade e biodegradabilidade dos BOS

Em estudos prévios foi determinada a toxicidade de amostras contendo diferentes tipos de BOS. Para isso foram usados três bioensaios: inibição da bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, inibição de crescimento da alga *Pseudokirchneriella subcapitata* e inibição da mobilidade do microcrustáceo *Daphnia magna*. Os resultados obtidos indicaram relativamente baixa toxicidade dos BOS no intervalo de concentrações entre 0-50 mg L⁻¹, com valores inferiores a 30% em todos os casos, e ainda inferiores a 5% na maioria dos ensaios (GOMIS *et al.*, 2015a).

Com o objetivo de avaliar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos foi determinada a demanda biológica de oxigênio (DBO₅) para 100 mg L⁻¹ e 1 g L⁻¹ de BOS. A Tabela 5 mostra que valores muito baixos de DBO₅ foram obtidos em todos os casos. A relação DBO₅/DQO alcançada foi menor do que 0,1, significando que a biodegradabilidade da matéria orgânica presente nas amostras é muito baixa. Isto poderia ser atribuído ao fato de que estes materiais tenham sido submetidos, durante um longo período de tempo, à ação de microrganismos e, deste modo, apenas a fração refratária para a degradação biológica permanece (GOMIS *et al.*, 2015a). Portanto, os BOS estudados podem ser classificados como materiais pouco tóxicos e pouco biodegradáveis.

Tabela 5 - Biodegradabilidade para diferentes tipos de BOS. Adaptado de GOMIS *et al.* (2015a).

Tipo de BOS	[BOS] ₀ = 100 mg L ⁻¹		[BOS] ₀ = 1 g L ⁻¹	
	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	DBO ₅ /DQO
CVT230	4	0,04	30	0,03
CVDFT110	6	0,06	20	0,02
FORSUD	10	0,09	80	0,08

Finalmente, experimentos realizados irradiando amostras contendo BOS empregando um simulador solar mostraram um ligeiro aumento da biodegradabilidade de soluções desses compostos (relação DBO₅/DQO ~ 0,2) e nenhum aumento da toxicidade.

3.6.3 Fotodegradação dos BOS

Como estão sendo avaliadas possíveis aplicações dos BOS para tratamentos de águas residuais contendo poluentes recalcitrantes, soluções desses compostos foram submetidas a foto-oxidação química. Para isso, amostras contendo 100 mg L^{-1} de BOS foram irradiadas por 24 horas usando um simulador solar para determinar carbono orgânico total (COT), DQO e DBO_5 em diferentes tempos de irradiação. Para o CVT230 houve uma diminuição lenta nos valores de COT e DQO (25% aproximadamente após um dia de irradiação). Um comportamento semelhante foi observado para CVDFT110 e FORSUD. A relação DBO_5/DQO foi calculada após 24 horas de irradiação e os valores obtidos foram 0,24 para CVDFT110, 0,08 para CVT230 e 0,14 para FORSUD. Estes valores foram em todos os casos bem superiores aos calculados para o mesmo BOS antes da irradiação (GOMIS *et al.*, 2015a).

Soluções de BOS também foram irradiadas na presença de peróxido de hidrogênio já que as quantidades de ferro presentes na composição do BOS podem conduzir o processo foto-Fenton. Nos experimentos, foi adicionada a quantidade estequiométrica de peróxido necessária para oxidar completamente cada um dos três BOS estudados e as soluções foram irradiadas até a solução estar livre de H_2O_2 . Diferentes dados antes e após a irradiação das soluções são apresentados na Tabela 6. Pode-se observar que as amostras sofreram em todos os casos oxidação, indicada pela diminuição dos valores de DQO e COT. O aumento da relação DBO_5/DQO apontou biodegradabilidade das amostras tratadas (GOMIS *et al.*, 2015a).

Tabela 6 - Diferentes parâmetros dos BOS antes e após serem irradiados durante 6 horas na presença de peróxido de hidrogênio. Condições experimentais: $[\text{BOS}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 215 \text{ mg L}^{-1}$ (quantidade estequiométrica requerida para oxidar completamente os BOS presentes nas amostras). Adaptado de GOMIS *et al.* (2015a).

Parâmetros	CVT230		CVDFT110		FORSUD	
	Não irradiado	Irradiado	Não irradiado	Irradiado	Não irradiado	Irradiado
COT (mg L^{-1})	28,2	23,5	30,2	23,9	35,0	25,0
DQO (mg L^{-1})	95	63	101	76	111	67
DBO_5	4	9	6	15	10	15
DBO_5/DQO	0,04	0,14	0,06	0,20	0,09	0,22
Tensão superficial (mN m^{-1})	69	73	73	73	60	66

3.6.4 Vantagens do uso de BOS como auxiliares químicos em processos avançados de oxidação

São escassos os trabalhos que abordam o uso dos BOS como fotossensibilizadores e agentes complexantes em processos avançados de oxidação. Algumas das publicações mais relevantes são apresentadas na Tabela 7. Os trabalhos mostram vantagens quanto ao emprego destas substâncias como auxiliares químicos em POA para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com fármacos (CARLOS *et al.*, 2012; GOMIS *et al.*, 2013).

Os BOS são capazes de estabilizar espécies de ferro em solução aquosa em pH próximos ao neutro, o que constitui uma propriedade de grande interesse. De fato, a principal limitação quanto à aplicação do processo Fenton e foto-Fenton em escala industrial está relacionada à exigência de acidificação do meio para o pH ótimo (2,5-4), seguida do aumento do pH para precipitação de espécies de ferro e, finalmente, neutralização para descarte final de efluentes tratados. Portanto, o processo foto-Fenton pode ser vantajosamente conduzido em condições em que íons de ferro normalmente não são solúveis, empregando substâncias bio-orgânicas solúveis como agentes complexantes de Fe^{3+} (GOMIS *et al.*, 2013).

Isolamento, caracterização e avaliação de compostos bio-orgânicos tem sido alvo do projeto intitulado “*Isolation, Characterization and Screening of Environmental Applications of Bio-Organic Substances Obtained from Urban Biomasses* (EnvironBOS)” (FP7-PEOPLE-2010-IRSES-Comissão Europeia) desenvolvido no âmbito do programa “Marie Curie Actions” - *International Research Staff Exchange Scheme*. O projeto EnvironBOS teve como objetivos: (i) Isolamento e caracterização de BOS a partir da fração orgânica dos resíduos urbanos biotratados; (ii) Determinação de propriedades foto-físicas e fotoquímicas dos BOS e das espécies reativas que podem ser geradas a partir dessas substâncias; (iii) Uso de BOS para tratamento de efluentes; (iv) Síntese de materiais, a exemplo de seu uso como *templates* para síntese de dióxido de titânio mesoporoso ou nanopartículas de Ag, Si ou Au. O projeto envolveu as seguintes instituições participantes: Universidade de São Paulo (USP), Universidad Politécnica de Valencia (Espanha), Università de Torino (Itália) e Universidad Nacional de La Plata (Argentina). No Brasil, o projeto foi coordenado pelo Prof. Dr. Galo Antonio Carillo Le Roux e teve a participação do Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira como pesquisador principal. Parte do presente trabalho de Doutorado esteve inserido no esforço deste projeto, sendo que a autora participou em missão de estudos na Espanha (4 meses) avaliando a fotodegradação do antibiótico sulfadiazina na presença de BOS.

Tabela 7 - Emprego de BOS como auxiliares químicos em processos avançados de oxidação.

Tipo de POA	[BOS] ₀	Poluente	Condições/Escala	Principais resultados	Referência
Fotólise indireta	100 e 1200 mg L ⁻¹	4-clorofenol (4-CP)	[poluente] ₀ = 5 mg L ⁻¹ Temp. ambiente Água Milli-Q Escala de laboratório	- Após 24 horas de irradiação, a fotodegradação do 4-CP foi mais eficiente na maior concentração de BOS (75%) do que na menor (65%); - A geração de oxigênio singlete a partir da irradiação do BOS aumentou linearmente com a concentração do BOS.	PREVOT <i>et al.</i> (2011)
Fotólise indireta	50-500 mg L ⁻¹	Naftaleno sulfonato	[poluente] ₀ = 20 mg L ⁻¹ Água Milli-Q Escala de laboratório	- A degradação do poluente aumentou com o incremento da concentração de BOS, atingindo valores entre 15-30% em 4 horas de irradiação. Os valores correspondentes da fotodegradação do poluente na ausência de BOS (fotólise direta) foram 3,5-5,5%, em 24 horas de irradiação.	AVETTA <i>et al.</i> (2012)
Fotólise indireta Foto-Fenton solar	1-200 mg L ⁻¹	Cristal violeta	[poluente] ₀ = 10 mg L ⁻¹ [Fe ³⁺] ₀ = 5 mg L ⁻¹ [H ₂ O ₂] ₀ = 8,3 mg L ⁻¹ pH = 7 T = 25 °C Água Milli-Q Escala de laboratório	- A taxa de clareamento da solução do poluente aumentou com o incremento da concentração do BOS até atingir o máximo valor quando [BOS] ₀ = 15-25 mg L ⁻¹ ; - As constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem obtidas foram maiores para o processo UV/BOS/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (5,5×10 ⁻³ min ⁻¹) em comparação às obtidas para o processo UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (1,5×10 ⁻³ min ⁻¹).	GOMIS <i>et al.</i> (2013)

Tabela 7 (cont.) - Emprego de BOS como auxiliares químicos em processos avançados de oxidação.

Tipo de POA	[BOS] ₀	Poluente	Condições/Escala	Principais resultados	Referência
Foto-Fenton solar	15-25 mg L ⁻¹	Acetaminofeno	[poluente] ₀ = 5 mg L ⁻¹	<p>- Em pH 5, o modelo de superfície de resposta mostrou que as concentrações ótimas de Fe³⁺ e BOS estiveram entre 4-5 mg L⁻¹ e 19-22 mg L⁻¹, respectivamente;</p> <p>- Os BOS provaram ser úteis na implementação da reação de Fenton em condições ligeiramente ácidas (pH 5), provavelmente devido a sua capacidade para complexar o ferro.</p>	GOMIS <i>et al.</i> (2015b)
		Carbamazepina	[Fe ³⁺] ₀ = 2-6 mg L ⁻¹		
		Amoxicilina	[H ₂ O ₂] ₀ = 2,2 mmol L ⁻¹		
		Acetamiprida	pH = 3-7		
		Ácido clofíbrico	T = 30-35 °C		
		Cafeína	Água Milli-Q		
			Escala de laboratório		

4. DEGRADAÇÃO SONOQUÍMICA DE SULFADIAZINA EM SOLUÇÕES MODELO

4.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a sonólise tem se mostrado uma alternativa eficiente no processo de degradação de contaminantes emergentes. MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI (2012) estudaram a eficácia da baixa frequência ultrassônica (20 kHz) para degradar soluções aquosas de SDZ utilizando um sonorreator fotoquímico, mas a remoção da sulfonamida obtida por sonólise não foi significativa. No entanto, poucos estudos relatam o emprego de ultrassom (US) usando altas frequências na remoção de produtos farmacêuticos como antibióticos. Neste trabalho, o emprego de alta frequência para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com sulfadiazina foi estudado pela primeira vez (LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2015).

Portanto, este capítulo está dedicado ao estudo do emprego de US de alta frequência (580, 862 e 1142 kHz) na degradação de soluções modelos de SDZ. Os efeitos da concentração inicial do antibiótico, da frequência e da potência ultrassônica, do pH inicial das soluções e da presença de H₂O₂ no sistema, foram investigados. Além disso, a presença de um supressor de radicais e os efeitos do reagente de Fenton foram estudados pela primeira vez para a sonólise do antibiótico. Finalmente, discutem-se criticamente os principais efeitos das variáveis de operação na degradação ultrassônica do poluente baseada em um estudo profundo da literatura existente.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Reagentes

Utilizou-se água destilada no preparo das soluções de SDZ empregadas nos experimentos de degradação. Para ajuste do pH inicial das soluções foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico (0,1 mol L⁻¹) ou hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹). A Tabela 8 mostra os reagentes utilizados, sua qualidade e procedência.

Tabela 8 - Reagentes empregados no estudo da degradação sonoquímica da SDZ.

Reativo	Qualidade	Fornecedor
Ácido acético	100%	Merck
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	95-97%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio (NaOH)	99%	Sigma-Aldrich
Iodeto de potássio (KI)	99,5%	Sigma-Aldrich
Metanol	HPLC	Merck
<i>n</i> -butanol	99,5%	Panreac
Peróxido de hidrogênio	30% w/w	Fluka
Sulfadiazina	99%	Sigma-Aldrich
Sulfato de ferro heptahidratado (Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O)	99,5%	Sigma-Aldrich
Sulfito de sódio (Na ₂ SO ₃)	98%	Sigma-Aldrich

Uma solução inibidora contendo KI, Na₂SO₃ e NaOH (0,1 mol L⁻¹ de cada reagente) foi usada para inibir a reação de Fenton nas amostras retiradas do reator (Lei *et al.*, 1998). O NaOH tem a finalidade de elevar o pH e com isso precipitar os sais de ferro que são eliminados da solução após filtragem usando uma membrana de polipropileno (0,45 µm). O KI e Na₂SO₃ têm a finalidade de decompor o peróxido de hidrogênio residual na amostra como mostram as reações dadas pelas Equações 14 a 16. O iodeto e o sulfito de sódio reduzem o peróxido a H₂O (reações dadas pelas Equações 14 e 15, respectivamente). Também, o sulfito de sódio pode reagir com o iodo proveniente da reação dada pela Equação 14, formando sulfato de sódio e ácido iodídrico (Equação 16).

4.2.2 Equipamento experimental

Utilizou-se um reator ultrassônico multifrequência (Meinhardt Ultraschalltechnik) do tipo Horn com transdutores planos de aço inoxidável de 70 mm de diâmetro (E 805/T/M, Ø 70 mm) em contato direto com as soluções reagentes. O reator opera em modo batelada à frequências de 580, 862 ou 1142 kHz e potência elétrica variável. Devido a limitações do equipamento, frequências menores de 580 KHz ou maiores de 1142 KHz não foram utilizadas

no estudo. O recipiente de reação tem um volume efetivo de 0,5 L ($\varnothing$ interno 75 mm) e uma camisa para o controle da temperatura. Os transdutores ficam na parte inferior do recipiente a uma distância de 57 mm a partir da superfície do líquido. A temperatura do líquido no sistema foi controlada circulando água através da camisa do reator e monitorada por um termômetro imerso na solução, obtendo uma temperatura média de 30 ± 1 °C. O pH foi ajustado ao valor inicial desejado, mas não foi corrigido no decorrer dos experimentos devido às particularidades do sistema. Todos os experimentos foram feitos com 250 mL de solução aquosa de SDZ a diferentes concentrações (25, 50 ou 70 mg L⁻¹). A Figura 4 apresenta o esquema do equipamento experimental e a Figura 5 apresenta uma fotografia do sistema.

Figura 4 - Montagem experimental do reator ultrassônico: 1- gerador ultrassônico, 2- transdutores, 3- reator de vidro, 4- agitador, 5- termômetro.

Figura 5 - Foto da instalação utilizada nos experimentos.

Toda a energia fornecida ao reator ultrassônico não é utilizada para produzir cavitação devido às perdas ao transformar energia elétrica em energia mecânica. A eficiência energética dos reatores ultrassônicos varia de um reator para o outro. Portanto, para comparar os resultados deste estudo com os resultados de outros autores é imprescindível conhecer a potência real do sistema (QUESADA-PENATE *et al.*, 2009). A potência real do reator empregado neste trabalho foi determinada em estudos prévios mediante um método calorimétrico padrão de acordo com o procedimento descrito por GOGATE, SUTKAR e PANDIT (2011). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Relação entre as potências nominal e real versus frequências ultrassônicas.

Frequência (kHz)	Potência de entrada (W)	Potência real (W)
580	36	1,5
	117	9
	200	22
862	38	2
	125	10
	260	31
1142	47	2
	132	6
	268	20

Fonte: CRUZ, 2013.

4.2.3 Cromatografia líquida de alta eficiência

A detecção e quantificação da concentração de SDZ foi realizada por meio de um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, modelo LC20) equipado com uma coluna RP18 (modelo Superspher 100, dimensão 250 mm × 4,6 mm; 5 µm) e um detector UV-vis (SPD20A). Como fase móvel foi usada uma mistura de (A) ácido acético 1,2% (v/v) e (B) metanol, a uma vazão de 1 mL min⁻¹ e temperatura de 30 °C. Amostras de 30 µL foram injetadas para as análises e a detecção foi executada por absorção em 266 nm. Os dados foram processados utilizando o software LCMS Solution (Ver. 3.40.410). A composição do gradiente para as análises cromatográficas foi: 0-5 min, 5% B; 5-25 min, 20% B; 25-30 min, 20% B; 30-31 min, 5% B; 31-37 min, 5% B. Nestas condições, o tempo de retenção da SDZ foi de aproximadamente 13 minutos e os limites de detecção e

quantificação foram iguais a 0,042 e 0,128 mg L⁻¹, respectivamente. O método cromatográfico usado por WANG *et al.* (2010) foi adotado como referência e adaptado para este trabalho.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Influência da concentração inicial do antibiótico

A Figura 6 apresenta os perfis de concentração versus tempo para a sonólise da SDZ obtidos a 862 kHz, 31 W, 30 °C, pH 5,5 e diferentes concentrações do antibiótico (25, 50 e 70 mg L⁻¹). Em todos os casos, a degradação do poluente seguiu um comportamento de pseudo primeira-ordem com constantes cinéticas de $10,1 \times 10^{-3}$ (coeficiente de determinação, $R^2 = 0,997$), $8,5 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,989$) e $6,5 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,991$) min⁻¹ para concentrações iniciais de 25, 50 e 70 mg L⁻¹, respectivamente.

Figura 6 - Efeito da concentração inicial na degradação sonoquímica da SDZ (862 kHz, 31 W, 30 °C, pH₀ = 5,5). (♦) 25 mg L⁻¹, (■) 50 mg L⁻¹, (▲) 70 mg L⁻¹, (---) perfis de concentração obtidos a partir de um modelo cinético de pseudo primeira-ordem.

Resultados similares têm sido obtidos por outros autores que relatam que a degradação de poluentes orgânicos mediante ultrassom obedece a uma cinética de pseudo primeira-ordem com constantes de velocidade que diminuem com o aumento da concentração inicial do poluente (MADHAVAN, GRIESER e ASHOKKUMAR, 2010; FATTA-KASSINOS, VASQUEZ e KUMMERER, 2011). BAGAL e GOGATE (2014), em seu recente trabalho de revisão, relacionam esse comportamento com a diminuição dos efeitos cavitacionais para

altas concentrações dos poluentes, com a quantidade insuficiente de radicais $\bullet\text{OH}$ produzidos e sua difusão limitada fora da região interfacial do colapso das bolhas.

Embora a porcentagem de remoção diminua com o aumento da concentração inicial do fármaco, a quantidade absoluta do produto oxidado incrementa com a concentração inicial. Duas horas de sonólise de soluções que contêm 25, 50 e 70 mg L⁻¹ de SDZ resultam em 71,5, 65,7 e 56,0% de remoção, respectivamente. A quantidade de SDZ degradada para [SDZ]₀=70 mg L⁻¹ é 2,2 e 1,2 vezes superior à quantidade observada para [SDZ]₀=25 mg L⁻¹ e [SDZ]₀=50 mg L⁻¹, respectivamente. A dependência da quantidade de SDZ degradada com a concentração inicial pode ser explicada considerando diferentes reações que ocorrem durante a degradação ultrassônica na presença de oxigênio dissolvido em soluções (reações dadas pelas Equações 17-30) (THOMPSON e DORAISWAMY, 1999; MADHAVAN, GRIESER e ASHOKKUMAR, 2010; MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2010; MOUMENI, HAMDAOUI e PETRIER, 2012).

A sonólise gera radicais hidroxila altamente reativos que, em meios com baixas concentrações de poluentes, se recombina fora das bolhas para formar peróxido de hidrogênio que é liberado no sistema (reação dada pela Equação 17) (JIANG, PETRIER e

WAITE, 2002). Caso contrário, os radicais hidroxila atacam as moléculas de SDZ iniciando sua degradação. Quando a concentração do antibiótico aumenta, a reação dada pela Equação 19 domina e, como consequência, a quantidade degradada do poluente é maior.

Recentemente, MADHAVAN, GRIESER e ASHOKKUMAR (2010) observaram resultados análogos na degradação ultrassônica de ibuprofeno a 213 kHz. Assumindo que a taxa de formação de radicais hidroxila é constante a uma determinada potência, um incremento na concentração de SDZ aumenta a fração de radicais $\bullet\text{OH}$ que reagem com as moléculas do fármaco. Esse comportamento é característico da química dos radicais $\bullet\text{OH}$ na interface bolha-líquido, onde predominam as reações do radical hidroxila. De fato, concentrações de $\bullet\text{OH}$ na interface das bolhas têm sido estimadas em $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (HOFFMANN, HUA e HOCHMER, 1996).

4.3.2 Influência da frequência e da potência ultrassônica

Os parâmetros de operação mais importantes nos processos de sonólise são a potência e a frequência ultrassônica. Portanto, a degradação sonoquímica da SDZ foi investigada nas seguintes condições experimentais: 25 mg L⁻¹, 30 °C, pH 5,5 e frequências de 574, 860 e 1134 kHz usando diferentes potências. Os resultados são apresentados na Figura 7.

Conforme apresentado na Figura 7(a), a maior porcentagem de remoção de SDZ após 120 minutos foi obtida com a frequência mais baixa. QUESADA-PENATE *et al.* (2009) reportaram porcentagens de remoções semelhantes para levodopa e paracetamol a 574 e 860 kHz, mas significativamente menores a 1134 kHz.

A frequência ultrassônica afeta apreciavelmente o tamanho crítico, o tempo de vida e, portanto, o número de microbolhas de cavitação (XIAO *et al.*, 2014). Frequências maiores são mais úteis para a geração de radicais hidroxila devido ao colapso rápido das microbolhas, resultando em uma maior eficiência na produção destes radicais. No entanto, existe uma frequência ótima a partir da qual são observados efeitos negativos da frequência sobre as taxas de degradação dos poluentes (QUESADA-PENATE *et al.*, 2009). Para frequências muito altas, o efeito cavitacional se reduz. Isto ocorre porque o ciclo de rarefação da onda sonora produz uma pressão negativa ou porque o ciclo de compressão ocorre mais rápido do que o tempo necessário para o colapso das microbolhas (THOMPSON e DORAISWAMY, 1999). Em qualquer caso, a frequência de operação deve ser otimizada para cada processo ultrassônico em particular.

Figura 7 - Influência da frequência e da potência ultrassônica real na degradação da SDZ ($[SDZ]_0=25 \text{ mg L}^{-1}$, 30°C , $\text{pH}_0=5,5$). (a) Porcentagem de remoção após 120 minutos. (b) Taxa inicial de degradação. (c) Relação entre constantes de pseudo primeira-ordem e a potência. (♦) 580 kHz, (●) 862 kHz, (▲) 1142 kHz.

A potência ultrassônica também afeta a atividade cavitacional e tem um efeito notável sobre a degradação da SDZ. A Figura 7 mostra que as remoções de SDZ após 120 minutos e as taxas iniciais de degradação aumentam com o aumento da potência na faixa de 1,5-31 W. Comportamento similar tem sido observado para outros poluentes como o 4-clorofenol (4-CP) a frequências mais altas (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2008). Este efeito foi mais pronunciado na menor frequência usada (580 kHz). Na verdade, para 1142 kHz um aumento de 10 vezes na potência proporcionou um aumento na porcentagem de remoção de SDZ de 2% a 79%; para 580 kHz e 862 kHz, um aumento na potência de 15 vezes resultou em remoções variando de 6% a 90% e de 0,1% a 71%, respectivamente.

Para todas as frequências estudadas, as menores remoções de SDZ após 120 minutos foram obtidas para potência mínima (5,6; 0,1 e 2% para 580, 862 e 1142 kHz, respectivamente). É interessante notar, no gráfico na Figura 7(c), que um aumento na razão entre a potência máxima e a potência intermediária (para as três frequências usadas) resultou em aumento proporcional na razão das constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem correspondentes.

As reações sonoquímicas podem ser favorecidas por um aumento da potência a uma frequência fixa. É conhecido que um aumento na potência provoca um incremento da frequência de cavitação, do número de bolhas de cavitação ativas, do tamanho das bolhas individuais e da taxa de geração e concentração de radicais hidroxila (GOLASH e GOGATE, 2012). Durante a irradiação ultrassônica duas reações principais ocorrem: (1) pirólise provocada pela alta temperatura e pressão na fase gasosa durante a implosão da cavidade e (2) ataque de radicais hidroxila na interface líquido-gás e/ou no líquido. As reações pirolíticas em fase gasosa têm menor importância quando os solutos são não voláteis, como no caso da SDZ (QUESADA-PEÑATE *et al.*, 2009), com uma pressão de vapor estimada de $1,19 \times 10^{-7}$ kPa a 25 °C (BORIANI *et al.*, 2013). Portanto, o ataque de radicais hidroxila parece ser a reação predominante na sonólise da SDZ.

Recentemente, GUO *et al.* (2010) estudaram a intensificação da degradação sonoquímica de levofloxacina a 20 kHz usando tetracloreto de carbono. Eles observaram que o aumento da potência teve um efeito positivo sobre a taxa de degradação do antibiótico. BAGAL e GOGATE (2014) mencionam que um aumento na densidade de potência até um valor ótimo melhora a atividade cavitacional e, portanto, a degradação dos poluentes; além do ótimo, esse efeito é ligeiramente afetado ou diminui.

4.3.3 Influência do pH inicial das soluções

A seguir apresentam-se os resultados da ação sonoquímica sobre as formas iônicas e neutra da SDZ. Para isso, diferentes experimentos foram realizados no intervalo de pH de 3 a 11. Os resultados são apresentados na Figura 8. Os valores da porcentagem de remoção do antibiótico após 120 minutos seguiram a ordem: pH 5,5 > pH 3 > pH 7 > pH 9 ~ pH 11; o mesmo comportamento foi válido para os valores das constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem. Os desvios-padrões dessas respostas para o experimento realizado a pH 5,5 são apenas 0,2% e $0,35 \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Figura 8 - Influência do pH inicial na porcentagem de remoção de SDZ após 120 minutos (▲) e nas constantes de pseudo primeira-ordem (○). Condições experimentais: 580 kHz, 22 W, $[\text{SDZ}]_0=25 \text{ mg L}^{-1}$, 30°C .

É bem conhecido que, no caso das moléculas ionizáveis, o pH da solução tem um papel fundamental na distribuição das espécies neutra e iônicas (Figura 9). A SDZ tem maior caráter hidrofóbico na forma neutra, com um coeficiente de distribuição octanol-água ($\log K_{ow}$) de 0,58 (BORIANI *et al.*, 2013).

Figura 9 - Porcentagem molares das diferentes espécies da SDZ (forma catiônica, neutra e aniônica) em função do pH. Fonte: ZARFL, MATTHIES e KLASMEIER, 2008.

A forma não carregada de compostos hidrofílicos pode difundir facilmente para a interface hidrofóbica carregada negativamente das microbolhas de cavitação gás-líquido, onde podem se acumular e ser degradadas por radicais $\bullet\text{OH}$ (JIANG, PETRIER e WAITE, 2002) ou entrar na fase vapor e pirolisarem (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012), a uma taxa mais rápida do que na solução. Este comportamento pode explicar as maiores porcentagens de remoções de SDZ e os valores mais altos das constantes de velocidade observadas em pH 3 e 5,5. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores que relataram que a degradação ultrassônica de diferentes compostos foi maior em valores de pH mais baixos (MISHRA e GOGATE, 2011; MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012).

Este efeito também foi atribuído à maior geração de radicais livres em meio ligeiramente ácido, onde os radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam potencial padrão de redução mais alto (GOLASH e GOGATE, 2012). Por outro lado, a valores de pH baixos, as moléculas de peróxido de hidrogênio podem ser protonadas formando o íon oxônio mais estável (H_3O_2^+) e/ou os radicais hidroxila podem ser sequestrados por H^+ , o que limita a taxa de degradação (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012; BAGAL e GOGATE, 2014). Estes dois últimos efeitos poderiam explicar a diminuição na remoção de SDZ de 90,5% para 79,7% após 120 minutos, bem como a diminuição das constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem de $19 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $13 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, quando o pH inicial diminuiu de 5,5 para 3.

Em soluções alcalinas, predomina a forma aniônica mais estável e não volátil da SDZ e, uma vez no interior das microbolhas, as moléculas reagem apenas com os radicais $\bullet\text{OH}$ (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2012), resultando em menores

porcentagens de remoção (60% aproximadamente após 120 minutos) e valores de k mais baixos (aproximadamente $8,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Outra possível explicação foi proposta por HAMDAOUI e NAFFRECHOUX (2008), que reportaram que o 4-clorofenol, presente na sua forma ionizada em pH altos, não se acumula rapidamente na interface da bolha. Para $\text{pH} > 6,47$ a SDZ está principalmente na sua forma aniônica, que é muito hidrofílica e solúvel. Portanto, esta espécie deve reagir a uma menor velocidade com os radicais reativos presentes na solução. Além disso, o mesmo comportamento pode ser esperado para as moléculas de SDZ protonadas, muito hidrofílicas a $\text{pH} < 3$.

4.3.4 Degradação sonoquímica da SDZ na presença de supressores de radicais

É possível afirmar que, nos casos em que as taxas de degradação de contaminantes-alvo são reduzidas significativamente na presença de supressores, as reações de radicais hidroxila estão envolvidas. Álcoois tais como *n*-butanol e *tert*-butanol são bem conhecidos como supressores de radicais $\bullet\text{OH}$ na região gasosa e/ou na região interfacial das bolhas colapsando (MANOUSAKI *et al.*, 2004).

No nosso caso, a adição de *n*-butanol (22 vezes a concentração molar da SDZ) ($[\text{SDZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, 862 kHz, 30 W, 30 °C e pH 5,5), resultou em apenas 16% de remoção do antibiótico após 120 minutos de tratamento com constante de velocidade de pseudo primeira-ordem de $1,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; os valores correspondentes na ausência de *n*-butanol foram 71,5% e $10,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Figura 10).

O experimento confirma que o ataque de radicais $\bullet\text{OH}$ na interface das bolhas em colapso é o mecanismo mais importante envolvido na degradação da SDZ. Com um caráter hidrofóbico em todo o intervalo de pH, o *n*-butanol difunde para a interface líquido-gás, onde é capaz de sequestrar radicais hidroxila nas bolhas e interferir na degradação da SDZ como consequência. Da mesma forma, PATIL e GOGATE (2012) observaram que a remoção de metilparation (20 mg L^{-1}) foi inibida por *tert*-butanol (1 g L^{-1}) sob cavitação hidrodinâmica e, portanto, confirmaram que a degradação foi dominada pelo ataque de radicais livres. VASSILAKIS *et al.* (2004) estudaram a sonólise de compostos fenólicos em soluções aquosas e observaram que a adição de *n*-butanol (1 g L^{-1}) à mistura reagente inibiu quase completamente a degradação do ácido *p*-cumárico.

Figura 10 - Efeito do *n*-butanol na remoção sonoquímica da SDZ. (▲) com *n*-butanol, (■) sem *n*-butanol e (---) perfis de concentração obtidos a partir de um modelo cinético de pseudo primeira-ordem. Condições experimentais: 580 kHz, 22 W, $[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, 30 °C.

4.3.5 Influência do H_2O_2 na sonólise da SDZ

Está bem documentado na literatura que, durante a sonólise, radicais hidroxila e hidroperóxido são produzidos e recombinados em H_2O_2 na interface bolha-líquido e/ou na solução (JIANG, PETRIER e WAITE, 2002; HAMDAROU e NAFFRECHOUX, 2008). Nesse sentido, TORRES *et al.* (2008) mostraram que o peróxido de hidrogênio é produzido durante a degradação sonolítica usando alta frequência ultrassônica (300 kHz). Na ausência do composto alvo (bisfenol A), a concentração de H_2O_2 aumentou linearmente a uma taxa de $162 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$. No entanto, na presença de bisfenol A, a taxa de formação de peróxido de hidrogênio diminuiu ($101 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ L}^{-1}$), indicando que uma fração de radicais $\bullet\text{OH}$ reage com o poluente.

Em geral, espera-se que o H_2O_2 promova a degradação, uma vez que pode ser decomposto por ultrassom para gerar radicais hidroxila (BAGAL e GOGATE, 2014), de acordo com a reação dada pela Equação 18. Por esta razão, a degradação de compostos orgânicos pode ser melhorada aumentando a quantidade de H_2O_2 até uma concentração ótima (MANOUSAKI *et al.* 2004; QUESADA-PENATE *et al.*, 2009).

Um conjunto de experimentos foi realizado com o objetivo de estudar os efeitos da combinação de ultrassom com um oxidante como H_2O_2 a diferentes concentrações iniciais. A quantidade estequiométrica de H_2O_2 necessária para oxidar completamente 25 mg L^{-1} de SDZ foi usada como a concentração de referência do oxidante (122 mg L^{-1}) (Equação 31).

Para avaliar o efeito do H_2O_2 , concentrações de 0,25, 0,5, 1, 2, 5, 10 e 25 vezes a quantidade estequiométrica (36 H_2O_2 :1 SDZ mol/mol de acordo com a Equação 31) foram utilizadas. Experimentos de controle mostraram que o peróxido de hidrogênio sozinho não teve nenhum efeito apreciável na remoção de SDZ.

Em todos os casos, a adição de H_2O_2 mostrou um efeito prejudicial na degradação ultrassônica da SDZ (Figura 11) quando comparada com o desempenho do processo conduzido por ultrassom sem H_2O_2 ; a porcentagem de remoção da SDZ diminuiu de 90% na ausência de H_2O_2 para 73% usando $[H_2O_2]_0:[SDZ]_0 = 25$, e a constante de pseudo primeira-ordem variou de 19×10^{-3} a $10,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. No entanto, quando o H_2O_2 foi utilizado, os resultados sugeriram a existência de uma relação ótima ($[H_2O_2]_0:[SDZ]_0 = 1$).

Figura 11 - Influência da concentração de H_2O_2 sobre a porcentagem de remoção de SDZ após 120 minutos (▲) e constante cinética de pseudo primeira-ordem (○). Condições experimentais: 580 kHz, 22 W, $[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, 30 °C, $pH_0 = 5,5$.

Apesar da geração de radicais hidroxila pela sonólise do H_2O_2 , o oxidante pode atuar como um sequestrador destes radicais, produzindo radicais hidroperóxido ($HO_2^\bullet$), que são menos reativos (Equação 32) (MANOUSAKI *et al.*, 2004; SHRIWAS e GOGATE, 2011).

Vários autores publicaram a influência negativa do H_2O_2 na sonodegradação de poluentes orgânicos. MANOUSAKI *et al.* (2004) estudaram a degradação de dodecilbenzeno

sulfonato de sódio em água usando irradiação ultrassônica a 20 e 80 kHz. Os autores observaram efeito prejudicial do H_2O_2 sobre a degradação do poluente para todas as condições estudadas. Além do efeito supressor acima mencionado, os autores argumentam que a remoção do contaminante ocorreu principalmente na região interfacial e, portanto, o efeito favorável de quantidades extras de radicais $\bullet\text{OH}$ gerados pela Equação 18 seria de escassa importância, mesmo perto das bolhas de cavitação, devido à decomposição térmica das moléculas de H_2O_2 em O_2 e H_2O .

No entanto, outros autores observaram influência positiva do H_2O_2 na sonodegradação quando utilizaram relação H_2O_2 :poluente igual a cinco vezes (VASSILAKIS *et al.* 2004; QUESADA-PENATE *et al.* 2009). SHRIWAS e GOGATE (2011) relataram maior porcentagem de remoção do metilparation usando radiação ultrassônica com a adição de H_2O_2 até um ótimo (10:1 relação de H_2O_2 :poluente), a partir do qual a degradação pouco aumentou e depois diminuiu.

Pode-se concluir que o efeito do peróxido de hidrogênio na sonólise e a existência de uma concentração ótima de H_2O_2 parecem depender fortemente do poluente, da frequência e potência de operação do ultrassom e da configuração de reator (SHRIWAS e GOGATE, 2011; BAGAL e GOGATE, 2014).

4.3.6 Combinação de ultrassom com o reagente de Fenton

O processo Fenton é eficaz na destruição de muitos poluentes orgânicos em água. Em princípio, a adição de um sal de ferro pode iniciar a reação de Fenton na presença de peróxido de hidrogênio gerado durante a sonólise. No entanto, o H_2O_2 formado pode não ser suficiente para reagir com os íons de ferro (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2010).

A reação Fenton combinada com o tratamento US melhorou notavelmente a degradação da SDZ quando quantidades extras de H_2O_2 foram adicionadas ao sistema. A Figura 12 mostra os resultados da degradação ultrassônica da SDZ usando diferentes concentrações de íons de Fe^{2+} (2, 11 e 20 mg L^{-1}) e de H_2O_2 (122, 671 e 1220 mg L^{-1}). A adição do reagente de Fenton resultou em 99% de remoção do antibiótico após 15 minutos de tratamento usando quantidades maiores de Fe^{2+} .

Figura 12 - Efeito de $[H_2O_2]_0$ e $[Fe^{2+}]_0$ sobre a % de degradação da SDZ após 15 minutos (580 kHz, 22 W, $[SDZ]_0 = 25$ mg L⁻¹, 30 °C, $pH_0 = 3$). (a) (♦) $[Fe^{2+}]_0 = 2$ mg L⁻¹, (■) $[Fe^{2+}]_0 = 11$ mg L⁻¹, (Δ) $[Fe^{2+}]_0 = 20$ mg L⁻¹. (b) barras cinza-claro: $[H_2O_2]_0 = 122$ mg L⁻¹, barras cinza-escuro: $[H_2O_2]_0 = 671$ mg L⁻¹, barras pretas: $[H_2O_2]_0 = 1220$ mg L⁻¹.

Com o reagente de Fenton, íons Fe^{2+} na presença de H_2O_2 são convertidos em Fe^{3+} e radicais hidroxila; posteriormente, o Fe^{2+} é regenerado lentamente a partir de Fe^{3+} por reação com peróxido de hidrogênio ou radicais hidróperóxido (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2010). Uma das vantagens do processo sono-Fenton é que o ultrassom pode contribuir na dissociação rápida do complexo intermediário $Fe-OOH^{2+}$ obtido pela reação de Fe^{3+} e H_2O_2 , gerando Fe^{2+} e $\bullet OOH$ de acordo com a reação dada pela Equação 33 (MOHAJERANI, MEHRVAR e EIN-MOZAFFARI, 2010; PRADHAN e GOGATE, 2010).

Como resultado, o Fe^{2+} regenerado reage posteriormente com H_2O_2 , resultando em concentrações mais altas de radicais $\bullet\text{OH}$ e o ciclo continua, melhorando o sistema $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ quando comparado com os sistemas US , US/Fe^{2+} , $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ e Fenton (PRADHAN e GOGATE, 2010). Deste modo, a concentração de H_2O_2 se reduz com o aumento da quantidade de ferro e, portanto, doses adicionais de peróxido de hidrogênio são necessárias. No entanto, um excesso de peróxido de hidrogênio mostrou-se prejudicial para a degradação da SDZ, como claramente observado na Figura 12(a) para $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0=1000$. Isto é devido, principalmente, ao sequestro de radicais hidroxila por H_2O_2 , bem como a sua recombinação.

Usando a mesma potência e frequência ultrassônica e mantendo constante a concentração de H_2O_2 , a degradação da SDZ melhora com um aumento na concentração Fe^{2+} (Figura 12 (b)); em todos os casos, mais de 95% do antibiótico foram removidos após 30 minutos de tratamento. De acordo com BAGAL e GOGATE (2014), o sistema $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pode melhorar a degradação, proporcionando núcleos adicionais para a formação de bolhas. Recentemente, MISHRA e GOGATE (2011) estudaram a intensificação da degradação sonofotocatalítica de *p*-nitrofenol em escala piloto. Os autores observaram que a extensão da degradação foi superior para o processo combinado US/Fenton a 25 kHz, quando comparado com o processo de ultrassom ou com as combinações $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ e US/FeSO_4 . Este efeito sinérgico foi comprovado no caso de degradação de SDZ, como mostrado na Figura 13.

Figura 13 - Degradação da SDZ usando diferentes processos (580 kHz, 22 W, $[\text{SDZ}]_0=25 \text{ mg L}^{-1}$, 30°C ; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{SDZ} = 180 \text{ mol/mol}$ para os processos de $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ e H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2:\text{SDZ} = 198 \text{ mol/mol}$ para os processos de $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ e Fenton). (□) H_2O_2 , (▲) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, (○) $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$, (◆) US , (△) US/Fe^{2+} , (■) $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

De fato, a concentração de SDZ alcançou valores abaixo do limite de detecção após 15 minutos de tratamento, a uma velocidade inicial de cerca de três vezes as taxas observadas para os processos de US e US/Fe²⁺, e cerca de 5 a 7 vezes as taxas correspondentes aos processos Fenton e US/H₂O₂, respectivamente (cada um desses processos realizados em condições convenientes para comparação). Como foi apontado por GOLASH e GOGATE (2012) e considerando que o ferro pode funcionar como um sequestrador de radicais hidroxila em altas concentrações, uma quantidade ótima de Fe²⁺ deve ser obtida para a combinação particular do sistema US/Fe²⁺/H₂O₂ e do contaminante considerado.

4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados obtidos mostram a viabilidade da aplicação do ultrassom de alta frequência para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com SDZ. A remoção do fármaco seguiu cinética de reação de pseudo primeira-ordem com valores de *k* e porcentagens de remoções diminuindo com o aumento da concentração inicial do antibiótico. As maiores porcentagens e taxas de remoção são obtidas usando menor frequência de operação (580 kHz), maior potência dissipada e em pH ligeiramente ácido (melhor condição: pH 5,5). Os resultados experimentais com *n*-butanol como sequestrador de radicais confirmam que, durante a sonólise da SDZ, as reações mediadas por radicais hidroxila na interface das bolhas de cavitação são o mecanismo fundamental da degradação, enquanto as reações com os radicais na solução e a pirólise do antibiótico em fase gasosa têm menor importância. Esse comportamento está associado à influência do pH inicial sobre as espécies reativas e, principalmente, à distribuição das espécies molecular e iônica da SDZ no meio. As moléculas não carregadas hidrofóbicas (forma neutra) da SDZ difundem-se e acumulam-se na interface das bolhas de cavitação líquido-gás no intervalo 2,49 < pH < 6,47.

No domínio das condições experimentais estudadas, o peróxido de hidrogênio mostra efeito negativo sobre a degradação do antibiótico em comparação com o processo de sonólise somente, embora se tenha obtido concentração ótima quando o oxidante foi adicionado ao sistema. Isto se deve principalmente ao fato do peróxido de hidrogênio se comportar como um supressor de radicais e pela sua decomposição térmica na vizinhança das microbolhas. Por outro lado, a degradação de SDZ é mais eficiente no caso do sistema US/Fe²⁺/H₂O₂ (sono-Fenton).

O acoplamento de US com a reação de Fenton (processo sono-Fenton) parece ser uma alternativa para a remoção de sulfonamidas em matrizes aquosas, embora sejam necessários mais estudos sobre a otimização das condições de operação no caso de matrizes aquosas reais, níveis de concentração de contaminantes, identificação dos intermediários e produtos de degradação, avaliação da toxicidade e da atividade antimicrobiana residual etc.

5. EFEITO DAS SUBSTÂNCIAS BIO-ORGÂNICAS SOLÚVEIS NO PROCESSO FOTO-FENTON PARA A DEGRADAÇÃO DE SOLUÇÕES MODELOS DE SULFADIAZINA

5.1 INTRODUÇÃO

Dentre os POA, a reação de Fenton é uma alternativa para o tratamento de matrizes aquosas tóxicas (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006; BATISTA e NOGUEIRA, 2012; WANG e XU, 2012; DIAS *et al.*, 2014). Porém, o pH é um dos fatores determinantes que afetam as taxas de degradação no processo foto-Fenton. De fato, considera-se como faixa ótima de operação valores de pH entre 2,5 e 4 (PIGNATELLO, OLIVEROS e MACKAY, 2006). Essa estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton é considerada uma restrição econômica e operacional para aplicação do processo na descontaminação de matrizes aquosas em escala industrial (MALATO *et al.*, 2009). A complexação dos íons de ferro na presença de compostos orgânicos, gerando complexos fotoativos em meios ligeiramente ácidos e básicos, é uma alternativa para estender o intervalo ótimo de pH; diferentes substâncias têm sido empregadas para este fim, entre elas ácido etilenodiamina-N, N'-disuccínico (EDDS) (WU *et al.*, 2014), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (KLAMERTH *et al.*, 2013) ou ácidos húmicos (BERNABEU *et al.*, 2012).

Estudos recentes mostram que as substâncias bio-orgânicas solúveis podem estabilizar espécies de ferro em solução aquosa em pH próximos ao neutro, o que constitui uma propriedade de grande interesse (GOMIS *et al.*, 2013). Portanto, justifica-se estudar se o processo foto-Fenton pode ser vantajosamente conduzido em condições em que íons de ferro normalmente não são solúveis empregando substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS) como agentes complexantes.

Deste modo, neste capítulo discutem-se os resultados obtidos quanto ao estudo do emprego de BOS em processos fotoquímicos (fotólise, H_2O_2 /UV e foto-Fenton) para degradação de soluções modelos do antibiótico sulfadiazina (SDZ). Os efeitos destes compostos como fotossensibilizadores para melhorar a fotólise indireta da SDZ são estudados sob luz solar simulada, com e sem peróxido de hidrogênio. Da mesma forma, o papel dos BOS como agentes complexantes para conduzir o processo foto-Fenton em condições ligeiramente ácidas e neutras é investigado. Finalmente, os efeitos de variáveis operacionais como concentração de BOS, ferro e H_2O_2 são discutidos para dois tipos diferentes de BOS

(CVT230 e FORSUD), com base nos resultados obtidos a partir de um projeto experimental Doehlert, analisado estatisticamente por um modelo de superfície de resposta.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Reagentes

Para preparo das soluções de SDZ empregadas nos experimentos de degradação, utilizou-se água destilada. Para ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O pH foi ajustado ao valor inicial desejado, mas não foi monitorado no decorrer dos experimentos devido às peculiaridades do reator. A Tabela 10 mostra os reagentes utilizados, sua qualidade e procedência.

Tabela 10 - Reagentes empregados no estudo de degradação da SDZ por meio da reação foto-Fenton.

Reagente	Qualidade	Fornecedor
2-propanol	99,7%	Merck Eurolab
Ácido acético	80% v/v	Scharlau
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	95-97%	Sigma-Aldrich
Álcool furfurílico	98%	Acros Organics
Hidróxido de sódio (NaOH)	99%	Sigma-Aldrich
Metanol	HPLC	Panreac
Peróxido de hidrogênio	30% w/v	Panreac
Sulfadiazina	99%	Sigma-Aldrich
Sulfato férrico pentahidratado ($(\text{Fe}_2\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	75%	Panreac

Três diferentes BOS (identificados pelas siglas CVT230, CVDFT110 e FORSUD) foram estudados. Amostras desses compostos foram cedidas pelo Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada, do Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (DITEXPA) da Universitat Politècnica de Valencia (Campus de Alcoy, Espanha). Algumas características destes compostos são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Caracterização dos BOS estudados: tempo de compostagem, descrição da fonte e quantidade de ferro.

BOS	Tempo de compostagem	Fontes dos resíduos sólidos urbanos	Fe (% w/w)
CVT230	230 dias	Pilhas de resíduos verdes de jardinagem e poda de parques	0,77
CVDFT110	110 dias	Mistura de FORSUD/resíduos verdes de jardinagem e poda de parques/lodo de esgoto urbano (35/55/10 w/w/w)	0,53
FORSUD	15 dias	Fração orgânica úmida de resíduos sólidos urbanos obtida após a digestão anaeróbia	0,16

Fonte: MONTONERI *et al.*, 2011; GOMIS *et al.*, 2013.

Os BOS empregados neste estudo foram obtidos a partir de resíduos sólidos urbanos após diferentes tempos de compostagem sob digestão aeróbica ou anaeróbica na planta de tratamento ACEA Pinerolese Industriale SpA, em Pinerolo (Itália), seguindo os procedimentos detalhados por MONTONERI *et al.* (2011).

5.2.2 Condições experimentais

As soluções de SDZ foram irradiadas em um simulador solar (SUN 2000, ABET Technologies) equipado com uma lâmpada de xenônio de 550 W de potência e um filtro de vidro Pyrex, usado para filtrar a radiação no intervalo de 280-295 nm. A Figura 14 apresenta uma fotografia do sistema.

As reações foram realizadas em um béquer de 250 mL sob agitação contínua a 30-35 °C. A concentração inicial da SDZ foi 25 mg L⁻¹ e as concentrações dos BOS variaram no intervalo de 5-50 mg L⁻¹. Os experimentos foram realizados em pH 3, 5 e 7 para verificar o efeito do pH na degradação da SDZ. No caso do processo foto-Fenton, a concentração de H₂O₂ adicionada variou entre duas vezes a razão estequiométrica (razão molar [H₂O₂]₀/[SDZ]₀ = 2 ou [H₂O₂]₀ = 244 mg L⁻¹) e a metade da quantidade requerida para mineralizar a SDZ (razão molar [H₂O₂]₀/[SDZ]₀ = 0,5 ou [H₂O₂]₀ = 61 mg L⁻¹). Diferentes concentrações de Fe₂(SO₄)₃.5H₂O foram adicionadas variando entre 1 e 15 mg L⁻¹. As

amostras foram tomadas da solução, filtradas usando uma membrana de polipropileno (0,45 μm) e diluídas com metanol (1:1).

Figura 14 - Simulador solar utilizado nos experimentos.

5.2.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A fotodegradação da SDZ foi monitorada por meio de um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) (Perkin Elmer Hitachi XL Autosystem, modelo D-7000) equipado com uma coluna RP18 (modelo Superspher 100, dimensão 250 mm $\times$ 4,6mm; 5 μm) e um detector de malha de diodos. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente utilizando o gradiente (A: ácido acético 1% v/v; B: metanol): 0-2 min 100% A, 2-12 min 90% A, 12-15 min 30% A, 15-20 min 100% A; a uma vazão de 1 min^{-1} . Amostras de 30 μL foram injetadas para as análises e a detecção foi executada por absorção em 266 nm. Nestas condições, o tempo de retenção da SDZ foi aproximadamente de 10 minutos e os limites de detecção e quantificação foram iguais a 0,044 e 0,133 mg L^{-1} , respectivamente. O método cromatográfico usado por WANG *et al.* (2010) foi adotado como referência e adaptado para este trabalho.

5.2.4 Planejamento experimental e superfície de resposta

No caso do processo foto-Fenton na presença de BOS CVT230 foi utilizado um planejamento experimental para $k=3$ variáveis independentes ($\text{pH} = 3, 5 \text{ e } 7$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1\text{-}15 \text{ mg}$

L^{-1} e $[BOS]_0=5-50 \text{ mg L}^{-1}$), baseado na matriz uniforme Doehlert (FERREIRA *et al.*, 2004). O planejamento envolve um total de 15 experimentos ($k^2 + k + 1$; mais duas repetições do ponto central). A Tabela 12 apresenta os valores codificados e não codificados ou reais referentes ao planejamento para cada variável independente estudada.

Tabela 12 - Domínio experimental da matriz uniforme Doehlert para três variáveis independentes. As variáveis X_1 , X_2 e X_3 representam os valores codificados de $[Fe^{3+}]_0$, $[BOS]_0$ e pH, respectivamente.

Exp.	Valores codificados			Valores não codificados			Variável resposta	
	X_1	X_2	X_3	$[Fe^{3+}]_0$ (mg L ⁻¹)	$[CVT230]_0$ (mg L ⁻¹)	pH	$t_{50\%}$ (min) $[H_2O_2]_0=244 \text{ mg L}^{-1}$	$t_{50\%}$ (min) $[H_2O_2]_0=61 \text{ mg L}^{-1}$
1	0	0	0	8	27,5	5	46,6	179,2
1'	0	0	0	8	27,5	5	51,2	132,5
1''	0	0	0	8	27,5	5	48,8	147,3
2	1	0	0	15	27,5	5	36,7	77,6
3	0,5	0,866	0	11,5	50,0	5	40,7	62,9
4	0,5	0,289	0,817	11,5	35,0	7	109,8	282,8
5	-1	0	0	1	27,5	5	51,0	201,3
6	-0,5	-0,866	0	4,5	5,0	5	60,6	69,3
7	-0,5	-0,289	-0,817	4,5	20,0	3	5,8	8,9
8	0,5	-0,866	0	11,5	5,0	5	39,8	76,5
9	0,5	-0,289	-0,817	11,5	20,0	3	5,6	6,2
10	0	0,577	-0,817	8	42,5	3	4,4	7,7
11	-0,5	0,866	0	4,5	50,0	5	33,4	180,2
12	-0,5	0,289	0,817	4,5	35,0	7	132,1	267,9
13	0	-0,577	0,817	8	12,5	7	152,6	189,6

Finalmente, outro planejamento experimental foi realizado para o BOS FORSUD em pH 5, a fim de comparar o efeito de diferentes tipos de BOS. Neste caso, as condições experimentais foram: $[Fe^{3+}]_0= 1-15 \text{ mg L}^{-1}$, $[BOS]_0= 5-50 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2]_0= 244 \text{ mg L}^{-1}$; como mostrado na Tabela 13.

Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente a partir de um modelo de superfície de resposta utilizando o software Statgraphics Centurion XVI, por meio do método dos mínimos quadrados. O tempo de irradiação necessário para a remoção de 50% da quantidade inicial de SDZ ($t_{50\%}$) foi adotado como resposta (variável dependente) para essa análise.

Tabela 13 - Domínio experimental da matriz uniforme Doehlert para duas variáveis independentes em pH 5 e $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$. As variáveis X_1 e X_2 representam os valores codificados de $[Fe^{3+}]_0$ e $[BOS]_0$, respectivamente.

Exp.	Valores codificados		Valores não codificados		Variável resposta
	X_1	X_2	$[Fe^{3+}]_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$[FORSUD]_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$t_{50\%} \text{ (min)}$
1	0	0	8	27,5	34,5
1'	0	0	8	27,5	39,4
1''	0	0	8	27,5	41,1
2	1	0	15	27,5	39,9
3	0,5	0,866	11,5	50,0	64,0
4	-1	0	1	27,5	45,0
5	-0,5	-0,866	4,5	5,0	57,4
6	0,5	-0,866	11,5	5,0	35,5
7	-0,5	0,866	4,5	50,0	60,0

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Irradiação da SDZ na presença dos BOS

A Figura 15 apresenta os espectros de absorção UV-vis da SDZ e dos BOS e o espectro de emissão da lâmpada de xenônio empregada nos experimentos. O comportamento dos espectros de absorção do antibiótico em solução aquosa mostra que a absorção de radiação UV-vis depende do pH. Contudo, mesmo com essa variação, a absorção máxima da SDZ ocorre próxima ao comprimento de onda 266 nm (Figura 15(a)). Como observado na Figura 15, os espectros de absorção dos BOS e do antibiótico em água a diferentes valores de pH são sobrepostos ao espectro de emissão da lâmpada.

Neste estudo, experimentos de controle na ausência de luz mostraram que a concentração de SDZ não variou significativamente após 48 horas, indicando hidrólise insignificante sob tais condições.

Figura 15 - Espectro de emissão da lâmpada de xenônio e espectros de absorção UV-vis de (a) SDZ (25 $mg L^{-1}$) em pH 3, 5 e 7, (b) diferentes BOS (20 $mg L^{-1}$) em pH 3, (c) diferentes BOS (20 $mg L^{-1}$) em pH 5 e (d) diferentes BOS (20 $mg L^{-1}$) em pH 7.

Os experimentos de fotodegradação da SDZ em solução aquosa por fotólise direta usando um simulador solar foram realizados a diferentes valores de pH (3, 5 e 7). A Figura 16 indica que, independentemente do pH inicial, em todos os experimentos obteve-se redução da concentração do antibiótico quando as soluções foram irradiadas. A maior remoção de SDZ após 180 minutos foi 28,4% a pH 7. As porcentagens de remoção em pH 3 e 5, foram 17,4% e 26,2%, respectivamente. A concentração do antibiótico diminuiu seguindo um comportamento de pseudo primeira-ordem com constantes cinéticas de $0,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,960$), $1,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,989$) e $1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2=0,996$) para pH 3, 5 e 7, respectivamente.

Outra série de experimentos foi realizada para investigar o desempenho dos BOS na fotólise do poluente a diferentes pH (3, 5 e 7) (Figura 16). Em geral, exceto para o FORSUD, a presença dos BOS foi menos importante na fotólise da SDZ, sendo os valores médios da remoção do antibiótico após 180 minutos iguais a 22,5%, 24,5% e 33,3% na presença de CVT230, CVDFT110 e FORSUD, respectivamente. O valor médio da remoção da SDZ sem BOS foi 23,9%.

Figura 16 - Fotólise da SDZ na presença de BOS usando luz solar simulada. $[\text{SDZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{BOS}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 3, 5 e 7.

Resultados similares foram obtidos por CARLOS *et al.* (2012) na fotodegradação de uma mistura de seis poluentes emergentes pertencentes a diferentes famílias. Os autores mencionam que este efeito insignificante da fotólise indireta da mistura dos poluentes, na presença de ácidos húmicos (20 mg L^{-1}), pode ser atribuído ao efeito bloqueio (efeito filtro) da luz devido à absorção de radiação UV-vis pelos ácidos húmicos. Além disso, outros processos como o consumo pelos BOS das espécies reativas geradas e/ou a formação de complexos fotoativos entre os BOS e a SDZ devem ser considerados (GOMIS *et al.*, 2013).

Por esta razão, a real aplicabilidade dos BOS como fotossensibilizadores sob radiação UV-vis pode resultar pouco atrativa. No entanto, esses compostos podem ser empregados em outras condições experimentais; por exemplo, no processo foto-Fenton.

5.3.2 Processo foto-Fenton na presença dos três diferentes BOS estudados

Diferentes experimentos foram feitos para estudar o possível uso dos BOS como aditivos da reação de Fenton (Tabela 14). Em todos os casos, a fotodegradação da SDZ foi ajustada a um modelo cinético de pseudo primeira-ordem para calcular as constantes de velocidade. Esse modelo simples pode ser usado apenas para fins de comparação, uma vez que outros fatores devem ser avaliados considerando a complexidade das reações envolvidas.

A pH 5 e 7, experimentos com o reagente de Fenton sem BOS mostraram pequeno efeito na degradação da SDZ, quando comparados em pH 3 ($k = 89,4 \times 10^{-3}$; $9,7 \times 10^{-3}$ e $2,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para pH 3, 5 e 7, respectivamente). Contudo, a degradação pelo processo foto-Fenton sem BOS foi mais rápida que a fotólise direta do poluente, em todas as condições. Adicionalmente, exceto em pH 3, a adição de H_2O_2 em ausência de sais de ferro foi irrelevante na degradação do antibiótico. Por outro lado, na presença de BOS no processo foto-Fenton (UV-vis/BOS/ H_2O_2 e UV-vis/BOS/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$), a taxa de reação foi muito maior em todos os valores de pH. Este comportamento pode ser explicado devido à complexação do ferro pelos BOS a pH 5 e 7.

Tabela 14 - Constantes de pseudo primeira-ordem ($k \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) para a fotodegradação da SDZ sob diferentes condições experimentais. $[\text{SDZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{BOS}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$.

Condições (sem BOS)	pH 3			pH 5		pH 7	
UV-vis	0,5			1,7		1,9	
UV-vis/ H_2O_2	2,9			3,2		1,1	
UV-vis/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	89,4			9,7		2,8	
Condições (com BOS)	CVT230			CVDFT110		FORSUD	
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 3	pH 5	pH 3	pH 5
UV-vis/BOS	0,7	0,9	1,2	1,1	1,4	1,5	2,2
UV-vis/BOS/ H_2O_2	26,1	7,0	3,1	35,3	8,2	26,9	3,6
UV-vis/BOS/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$	151,2	32,5	4,5	193,8	30,0	208,7	6,5

Recentemente, GOMIS *et al.* (2013) estudaram a aplicabilidade do BOS CVT230 no fotobranqueamento de soluções de cristal violeta, um corante catiônico. O CVT230 foi testado na implementação do processo foto-Fenton em condições pouco favoráveis (pH 7); as constantes de velocidade de pseudo primeira-ordem obtidas foram maiores para o processo UV/BOS/Fe²⁺/H₂O₂ ($5,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) em comparação às obtidas para o processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ ($1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Segundo os autores, a melhora considerável do processo foto-Fenton na presença do BOS pode ser explicada pela complexação dos íons de ferro pelo composto orgânico a pH 7.

5.3.3 Estudo detalhado do processo foto-Fenton na presença de CVT230

O processo foto-Fenton na presença do BOS CVT230 foi estudado em detalhe. Este composto orgânico é o mais solúvel e fácil de dissolver em água. A Figura 17 apresenta os experimentos relatados na Tabela 14 referentes ao composto CVT230. Conforme discutido anteriormente, independentemente do valor inicial do pH, a remoção da SDZ foi maior no processo UV-vis/BOS/H₂O₂/Fe³⁺ quando comparado com os processos UV-vis, UV-vis/H₂O₂, UV-vis/BOS, UV-vis/BOS/H₂O₂ e UV-vis/H₂O₂/Fe³⁺.

A adição de peróxido de hidrogênio (244 mg L⁻¹) (UV-vis/H₂O₂) melhorou a remoção da SDZ em pH 3 e 5. Contudo, na ausência de BOS CVT230, mais de 60% da quantidade inicial do antibiótico permaneceram na solução após 3 horas de irradiação. Neste caso, a adição de CVT230 em pH 5 resultou em 80% de remoção do antibiótico após 180 minutos de tratamento com constante de velocidade de pseudo primeira-ordem de $7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; os valores correspondentes na ausência do BOS foram 43% e $3,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Assim, o composto bio-orgânico permitiu melhorar o desempenho do processo em pH 5.

Na presença de BOS (UV-vis/CVT230/H₂O₂), a taxa inicial de degradação da SDZ foi maior em pH 3; este efeito pode ser atribuído à quantidade de ferro presente na composição do BOS CVT230 (aproximadamente 0,15 mg L⁻¹) que aciona o processo foto-Fenton quando peróxido de hidrogênio é adicionado ao sistema. Como esperado, o desempenho do processo UV-vis/CVT230/H₂O₂ foi melhor em pH 3 que em pH 5 e 7. No entanto, mesmo em pH 5, o CVT230 teve um efeito positivo sobre a fotodegradação do antibiótico indicando que a reação de Fenton também pode ocorrer em condições ligeiramente ácidas com uma perda aceitável de eficiência, como já foi observado com outros poluentes (GOMIS *et al.*, 2013; GOMIS *et al.*, 2014; GOMIS *et al.*, 2015b).

Figura 17 - Remoção de SDZ por diferentes processos ($[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[CVT230]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$) em: (a) pH = 3; (b) pH = 5 e (c) pH = 7. (■) UV-vis, (□) UV-vis/BOS, (Δ) UV-vis/ H_2O_2 , (▲) UV-vis/BOS/ H_2O_2 , (○) UV-vis/ H_2O_2/Fe^{3+} , (●) UV-vis/BOS/ H_2O_2/Fe^{3+} .

5.3.4 Fotodegradação da SDZ na presença de supressores de espécies reativas de oxigênio

Os BOS apresentam estrutura similar à de ácidos húmicos e fúlvicos presentes na matéria orgânica dissolvida. Estes ácidos absorvem radiação UV-vis com comprimento de onda superior a 300 nm, dando origem a espécies reativas como oxigênio singlete e radicais hidroxila, responsáveis pela transformação de muitos poluentes orgânicos em meio aquoso (VAUGHAN e BLOUGH, 1998; PAUL *et al.*, 2004).

Para uma melhor compreensão sobre a natureza das espécies reativas formadas, supressores dessas espécies podem ser adicionados à mistura reacional. Alcoóis como *n*-butanol e 2-propanol são bem conhecidos como supressores de radicais $\bullet\text{OH}$ (VIONE *et al.*, 2001) e o álcool furfurílico é um agente inibidor de oxigênio singlete (HAAG *et al.*, 1984). Por isso, soluções de SDZ contendo o reagente de Fenton e CVT230 foram irradiadas na presença destes dois compostos, 2-propanol e álcool furfurílico, em pH 5.

Neste caso, a presença de 2-propanol (20 mmol L^{-1}) resultou em 40,5% de remoção de SDZ após 180 minutos e uma constante de velocidade de pseudo primeira-ordem de $2,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; os valores correspondentes na presença de álcool furfurílico (1 mmol L^{-1}) foram 27,3% e $1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Na ausência destes inibidores de espécies reativas, a remoção de SDZ foi 99,6% e ocorreu com uma constante de velocidade de reação igual a $32,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. A Figura 18 mostra que a adição desses supressores apresentou efeito notável sobre o desempenho quanto à remoção da SDZ. No entanto, a inibição foi ligeiramente mais pronunciada com álcool furfurílico, sugerindo que a degradação da SDZ procede fundamentalmente por um mecanismo de oxigênio singlete. Contudo, o ataque dos radicais $\bullet\text{OH}$ não pode ser descartado.

Figura 18 - Experimentos de fotodegradação da SDZ na presença de supressores de espécies reativas de oxigênio ($[\text{SDZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{CVT230}]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{2-propanol}]_0 = 20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{álcool furfurílico}]_0 = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 5).

Estudos recentes de degradação de 4-CP ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) na presença de CVT230 (100 e 5000 mg L^{-1}) comprovam o papel do oxigênio singlete e dos radicais hidroxila, a partir de experimentos adicionando ao sistema supressores dessas espécies reativas (ENVIRONBOS, 2013). A degradação do 4-CP diminuiu mais acentuadamente na presença de azida de sódio ($0,03 \text{ mol L}^{-1}$) que na presença de 2-propanol ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Adicionalmente, estudos prévios

confirmaram que a geração de oxigênio singlete a partir da irradiação do CVT230 aumenta linearmente com a concentração do composto. No entanto, a geração de radicais hidroxila aumenta com o aumento da concentração de BOS até um máximo, depois diminui em seguida. Esse efeito pode ser explicado pela ocorrência de dois efeitos contrários, geração e consumo de radicais hidroxila pelo próprio BOS (ENVIRONBOS, 2013).

5.3.5 Efeito das variáveis operacionais no processo foto-Fenton na presença de BOS

Os experimentos de fotodegradação da sulfadiazina pelo processo foto-Fenton na presença de CVT230 foram realizados conforme dois planejamentos experimentais baseados na matriz uniforme Doehlert, como apresentado na Tabela 12, para avaliar os efeitos de $[\text{Fe}^{3+}]_0$ (1-15 mg L⁻¹), $[\text{CVT230}]_0$ (5-50 mg L⁻¹) e pH (3, 5 e 7). Os planejamentos experimentais diferem apenas na quantidade inicial de peróxido de hidrogênio adicionado ao sistema, que foi o dobro da quantidade estequiométrica requerida para oxidar completamente a SDZ em um dos casos (244 mg L⁻¹) e metade da quantidade estequiométrica no outro caso (61 mg L⁻¹). O tempo de irradiação necessário para a remoção de 50% da quantidade inicial do antibiótico ($t_{50\%}$) foi escolhido como variável resposta. Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente a partir de um modelo de superfície de resposta, com o propósito de avaliar o efeito das variáveis envolvidas na degradação do poluente. Os experimentos foram feitos usando $[\text{SDZ}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$. Os desvios-padrões da variável resposta no ponto central do planejamento experimental foram 2,3 e 23,9 minutos, para alta e baixa concentração inicial de H₂O₂, respectivamente.

Para alta concentração inicial de H₂O₂, o coeficiente de determinação $R^2=0,995$ indica que o modelo ajustado (Equação 34) explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental. O modelo é uma equação polinomial quadrática com 10 coeficientes, sendo X_1 , X_2 e X_3 as variáveis independentes codificadas estudadas. Os valores dos coeficientes do modelo são apresentados na Tabela 15.

$$t_{50} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (34)$$

Tabela 15 - Coeficientes do modelo e efeitos estimados dos fatores sobre o tempo de irradiação necessário para a remoção de 50% da quantidade inicial de SDZ ($t_{50\%}$).

	Coeficientes	Efeitos estimados
b_o	48,9 (b_o)	48,9***
X_1 : Fe ³⁺	-8,1 (b_1)	-16,2***
X_2 : BOS	-10,5 (b_2)	-18,1***
X_3 : pH	77,3 (b_3)	126,24***
X_1^2	-5,0 (b_{11})	-10,0 ^{ns}
X_1X_2	16,2 (b_{12})	28,1***
X_1X_3	-19,3 (b_{13})	-31,5***
X_2^2	-5,3 (b_{22})	-8,0 ^{ns}
X_2X_3	-21,5 (b_{23})	-30,5***
X_3^2	31,8 (b_{33})	42,5***

*** Significativos ($P < 0,05$) ^{ns} Não significativos

A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 16 separa a variabilidade da resposta ($t_{50\%}$), conforme as contribuições de cada efeito, sendo a significância estatística de cada efeito avaliada comparando-se os quadrados médios contra uma estimativa do erro experimental.

Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta ($t_{50\%}$). Considera-se 95% de confiança.

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p
X_1 : Fe ³⁺	260,8	1	260,8	10,7	0,0223
X_2 : BOS	436,8	1	436,8	17,9	0,0083
X_3 : pH	23904,9	1	23904,9	978,6	0,0000
X_1^2	30,2	1	30,2	1,2	0,3168
X_1X_2	197,4	1	197,4	8,1	0,0361
X_1X_3	222,9	1	222,9	9,1	0,0294
X_2^2	33,9	1	33,9	1,4	0,2917
X_2X_3	279,0	1	279,0	11,4	0,0197
X_3^2	1354,0	1	1354,0	55,4	0,0007
Erro total	122,1	5	24,4		
Total corrigido	27300,0	14			
R²	0,9955				

O resultado da ANOVA e o diagrama de Pareto (Figura 19(a)) indicam que todos os parâmetros estudados, exceto os termos quadráticos de concentração de ferro e BOS, apresentaram efeitos significativos sobre o tempo de irradiação necessário para a remoção de 50% da quantidade inicial do antibiótico ($t_{50\%}$). O efeito significativo do pH sobre a variável resposta é esperado, considerando a eficiência da reação de Fenton fortemente influenciada pelo pH da solução.

Por outro lado, para baixa concentração de H_2O_2 (61 mg L^{-1}), o coeficiente de determinação foi $R^2=0,95$ e apenas o pH e a concentração de ferro mostraram efeitos significativos, como observado na Figura 19(b); isto pode ser devido à falta de peróxido de hidrogênio no sistema, que não permitiu a obtenção de resultados confiáveis neste caso. Na verdade, valores obtidos de $t_{50\%}$ foram sistematicamente maiores para baixa concentração de H_2O_2 do que para a concentração inicial mais alta.

Figura 19 - Diagrama de Pareto para a resposta $t_{50\%}$ obtida para degradação foto-Fenton da SDZ na presença de CVT230, adicionando (a) $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$ e (b) $[H_2O_2]_0 = 61 \text{ mg L}^{-1}$. X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes codificadas. Condições experimentais: $[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[CVT230]_0 = 5-50 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]_0 = 1-15 \text{ mg L}^{-1}$, pH 3, 5 e 7.

As Equações 35 e 36 descrevem as superfícies obtidas para altas e baixas concentrações iniciais de H_2O_2 , respectivamente. Neste caso, $[Fe]_0$ e $[BOS]_0$ representam as

variáveis independentes não codificadas. Como os melhores resultados foram obtidos usando alta concentração de peróxido de hidrogênio, toda a discussão será focada neste caso ($[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$).

$$t_{50\%}(\text{min}) = -40,33 + 3,65 \times [Fe]_0 + 1,01 \times [BOS]_0 - 3,23 \times pH - 0,10 \times [Fe]_0^2 - 0,01 \times [BOS]_0^2 + 5,31 \times pH^2 + 0,09 \times [Fe]_0 \times [BOS]_0 - 1,12 \times [Fe]_0 \times pH - 0,34 \times [BOS]_0 \times pH \quad (35)$$

$$t_{50\%}(\text{min}) = -217,24 - 1,43 \times [Fe]_0 + 6,95 \times [BOS]_0 + 55,14 \times pH - 0,28 \times [Fe]_0^2 - 0,10 \times [BOS]_0^2 - 2,98 \times pH^2 - 0,40 \times [Fe]_0 \times [BOS]_0 + 2,11 \times [Fe]_0 \times pH + 0,64 \times [BOS]_0 \times pH \quad (36)$$

A Figura 20 apresenta as superfícies de resposta correspondentes ao modelo dado pela Equação 34.

Figura 20 - Superfícies de resposta descritas pela Equação 34 para a variável dependente ($t_{50\%}$).

A pH 5, um mínimo de $t_{50\%}$ é observado em baixo e alto nível de Fe^{3+} e BOS, respectivamente. A mesma situação ocorre no caso contrário (nível baixo de BOS e alto de Fe^{3+}). Uma possível explicação para este comportamento está relacionada com o fato de que, quando o Fe^{3+} está em baixas concentrações, os compostos orgânicos presentes no BOS seriam capazes de complexar os cátions de ferro e, como resultado, a precipitação do metal pode ser evitada. Em contraste, para o Fe^{3+} em concentrações mais altas, uma grande

quantidade de BOS não seria necessária no processo foto-Fenton. A pH 7, o CVT230 foi capaz de melhorar a reação de Fenton, mas concentrações iniciais elevadas de Fe^{3+} e de BOS são necessárias para aumentar a eficiência do processo. Ao contrário, para pH 3 valores iniciais mais altos destas variáveis não são aconselháveis, já que a degradação pela reação de Fenton neste pH é muito rápida.

Na Figura 21 são observados os efeitos do BOS CVT230 e do pH sobre a variável resposta a diferentes valores de $[\text{Fe}^{3+}]_0$ (1, 8 e 15 mg L^{-1}), que correspondem com os valores mínimo, médio e máximo do planejamento experimental.

Figura 21 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) como uma função do pH e de $[\text{CVT230}]_0$, para $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1, 8$ e 15 mg L^{-1} e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$.

Como esperado, o desempenho do processo aumenta com a diminuição do pH. No entanto, para valores de pH até cerca de 5, a perda de eficiência não é muito notável e o aumento do tempo de irradiação pode ser compensado pela redução da quantidade de solução de ácido necessária para modificar o pH.

A Figura 22 apresenta as curvas de contorno para $t_{50\%}$ como função da concentração de $[\text{Fe}^{3+}]_0$ e $[\text{BOS}]_0$ para diferentes valores de pH (3, 5 e 7) ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 22 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) como uma função da $[\text{CVT230}]_0$ e de $[\text{Fe}^{3+}]_0$, em pH 3, 5 e 7 e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$.

Em pH 3, a reação é muito rápida em todo o domínio experimental, com certa perda de eficiência observada quando foram adicionadas altas concentrações de ferro e de BOS. Este efeito já foi comentado em estudos recentes (GOMIS *et al.*, 2015b) e pode ser devido à rápida geração de radicais hidroxila, resultando na sua recombinação em vez da reação com o poluente.

Em pH 5, a taxa de reação aumenta com o aumento das concentrações de ferro e BOS, obtendo-se os melhores resultados para $[\text{Fe}^{3+}]_0 > 12 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{BOS}]_0 > 35 \text{ mg L}^{-1}$. Neste caso, o processo é conduzido pela disponibilidade de ferro no sistema, já que esta espécie forma compostos não ativos como óxidos ou hidróxidos a $\text{pH} > 3$. Assim, a presença de BOS é vantajosa para a complexação dos íons de ferro, gerando quelatos fotoquimicamente ativos. Finalmente, em pH 7, o processo é muito ineficiente, obtendo-se valores de $t_{50\%}$ superiores a 100 minutos. Neste pH, o BOS não é capaz de evitar a precipitação do ferro.

Resulta interessante também comparar as superfícies obtidas para baixa e alta concentração de peróxido de hidrogênio em pH 5, como mostrado na Figura 23.

Figura 23 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) como uma função de $[\text{CVT230}]_0$ e de $[\text{Fe}^{3+}]_0$, para alta e baixa concentração inicial de H_2O_2 , em pH 5.

Quando a quantidade inicial de H_2O_2 foi 61 mg L^{-1} , a presença de BOS teve efeito prejudicial em todo o intervalo de concentrações estudado, sendo este efeito ainda mais

notável em baixas concentrações de ferro. Este comportamento pode ser explicado considerando que o ferro não é o fator limitante no processo, e sim o peróxido de hidrogênio. Deste modo, a presença de BOS resulta em uma quantidade extra de matéria orgânica que compete pelas espécies reativas. Os valores de $t_{50\%}$ foram sempre superiores em baixas concentrações de H_2O_2 (61 mg L⁻¹) quando comparados com os obtidos usando altas concentrações de H_2O_2 (244 mg L⁻¹). Isso indica que a presença de BOS só é vantajosa para a reação de foto-Fenton quando existe quantidade suficiente de H_2O_2 no sistema, impedindo assim a concorrência pelas espécies oxidantes.

Os resultados obtidos do planejamento experimental empregando o BOS FORSUD e fixando o valor do pH em 5, estão apresentados na Tabela 13. Com estes dados, um modelo polinomial de segunda ordem ($R^2=0,94$) descreve o comportamento da variável resposta ($t_{50\%}$) como função da concentração de FORSUD e Fe^{3+} (variáveis independentes não codificadas) (Equação 37). O diagrama de Pareto mostra que apenas a concentração do FORSUD foi significativa (Figura 24). O desvio-padrão da variável resposta no ponto central do planejamento experimental foi 3,43 min.

$$t_{50\%}(\text{min}) = 79,85 - 4,27 \times [Fe] - 1,93 \times [BOS] + 0,08 \times [Fe]^2 + 0,03 \times [BOS]^2 + 0,08 \times [Fe] \times [BOS] \quad (37)$$

Figura 24 - Diagrama de Pareto para a resposta $t_{50\%}$ obtida para degradação foto-Fenton da SDZ na presença de BOS FORSUD. X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes codificadas. Condições experimentais: $[SDZ]_0=25$ mg L⁻¹, $[H_2O_2]_0=244$ mg L⁻¹, $[FORSUD]_0=5-50$ mg L⁻¹, $[Fe^{3+}]_0=1-15$ mg L⁻¹, pH 5.

A Figura 25 apresenta as curvas de contorno correspondente à Equação 37 para o FORSUD em pH 5. As tendências são semelhantes às observadas para o BOS CVT230 em altas concentrações iniciais de H_2O_2 . No entanto, é possível observar uma diferença significativa com respeito à concentração de FORSUD. No intervalo entre 5-30 mg L⁻¹, um

aumento na concentração de FORSUD aumentou a remoção da SDZ, mas a partir deste ponto a adição de BOS resulta em taxas de reação mais baixas. Este comportamento foi observado em todos os casos e pode ser atribuído a um efeito competitivo com o poluente pelas espécies reativas do meio quando a concentração de FORSUD é elevada.

Figura 25 - Curvas de contorno para a variável dependente ($t_{50\%}$) em função de $[\text{BOS}]_0$ e $[\text{Fe}^{3+}]_0$ para CVT230 e FORSUD, em pH 5 e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$.

GOMIS *et al.* (2015a) estudaram a fotodegradação de uma mistura de seis poluentes emergentes (paracetamol, cafeína, acetamiprid, ácido clofíbrico, carbamazepina e amoxicilina) na presença de CVT230, CVDFT110 e FORSUD sob luz solar simulada. As condições experimentais durante a degradação dos contaminantes pelo processo foto-Fenton foram: $[\text{poluente}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ (cada), $[\text{BOS}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 5,2. Neste caso, foi adicionada a metade da quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogênio necessária para mineralizar os seis poluentes presentes na solução. Nesse estudo, e sob essas condições, nenhum dos três BOS foi capaz de melhorar a fotólise dos poluentes estudados. Pelo contrário, os três BOS foram capazes de conduzir o processo foto-Fenton em pH = 5,2, sendo a maioria dos contaminantes removidos em menos de 30 minutos de irradiação. Na

ausência de BOS, cinco dos poluentes ainda permaneceram na solução após 60 minutos de irradiação, o que mostra claramente o papel favorável destas substâncias bio-orgânicas como auxiliares químicos no processo foto-Fenton. No entanto, algumas pequenas diferenças podem ser observadas na eficiência dos três BOS, que seguiu a tendência $CVDT110 \geq CVT230 > FORSUD$. Segundo GOMIS *et al.* (2015a), isto poderia ser atribuído às diferenças nos grupos funcionais presentes na composição destas substâncias: CVT230 e CVDT110 mostram composições relativamente semelhantes, com menores quantidades de carbonos alifáticos (37% para CVT230 e 31% para CVDT110), para os quais é esperado que sejam fotoquimicamente não ativos e incapazes de complexar íons de ferro. Estes grupos funcionais estão presentes em maiores quantidades no BOS FORSUD (43%), mostrando assim o pior desempenho.

5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os resultados da fotólise indireta do fármaco indicam que a presença de compostos bio-orgânicos no meio não melhora consideravelmente a degradação do poluente, sendo o máximo valor médio de remoção de SDZ de 33,3% na presença de FORSUD. O valor médio de remoção da SDZ sem BOS foi 23,9%. Portanto, a real aplicabilidade dos BOS como fotossensibilizadores sob radiação UV-vis pode ser pouco atrativa. No entanto, o uso destes compostos como aditivos da reação de Fenton tem uma influência marcante na fotodegradação da SDZ em condições ligeiramente ácidas (pH 5). Eles podem estabilizar espécies de ferro em solução aquosa em pH próximos ao neutro, o que constitui uma propriedade de grande interesse.

Na presença de supressores de espécies reativas de oxigênio, a inibição do antibiótico foi ligeiramente mais pronunciada com álcool furfurílico sugerindo que a degradação da SDZ pelo processo foto-Fenton na presença de CVT230 procede fundamentalmente por um mecanismo via oxigênio singlete.

Os resultados obtidos dos planejamentos experimentais indicam que a remoção da SDZ pode ser eficaz se maiores quantidades de ferro estão presentes no meio (se necessário, por complexação com BOS). Neste caso, a presença de BOS apresentou efeito positivo no processo foto-Fenton em pH 5, provavelmente devido à presença de grupos funcionais em sua composição, capazes de complexar íons de ferro. Este efeito positivo foi capaz de compensar o efeito de bloqueio (efeito filtro) da luz devido à absorção de radiação UV-vis pelos BOS e

também o consumo das espécies reativas geradas.

Finalmente, foram estudados dois tipos diferentes de BOS. Para isso, os efeitos das concentrações de ferro e BOS em pH 5 foram verificados usando CVT230 e FORSUD. Este último BOS tem a vantagem de ser menos colorido, com a desvantagem de exibir menor capacidade de complexar íons de ferro (GOMIS *et al.*, 2015a). Sob estas condições, CVT230 foi mais eficiente do que FORSUD, provavelmente devido à sua capacidade limitada de complexar ferro pela elevada hidrofobicidade e baixa quantidade de grupos carboxílicos na sua composição.

6. DESEMPENHO DOS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO COM BASE NOS INDICADORES ENERGIA ELÉTRICA POR ORDEM DE GRANDEZA (E_{EO}) E ÁREA DO COLETOR POR ORDEM DE GRANDEZA (A_{CO})

6.1 INTRODUÇÃO

Como sugerido por diversos autores (OPPENLÄNDER, 2003; KIM *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2015) a fim de comparar a eficiência de POA, pode-se utilizar o indicador do consumo de energia elétrica por ordem de grandeza (E_{EO}) e, para sistemas de tratamento solares, a eficiência do processo é melhor descrita em termos de área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}) (BOLTON *et al.*, 2001). Estes indicadores são importantes, pois agregam fatores como volume de tratamento, tempo de residência e cinética de degradação em uma quantidade única e simples. Cabe destacar que outros fatores devem ser considerados, como custo de operação, manutenção, produtos químicos etc. (OPPENLÄNDER, 2003).

Deste modo, o objetivo do capítulo é calcular a eficiência da degradação do antibiótico sulfadiazina (SDZ) por meio de ultrassom (US) empregando o parâmetro E_{EO} e a eficiência do processo foto-Fenton na presença de BOS (UV-vis/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{BOS}$) por meio do indicador A_{CO} . Ao final do estudo também serão comparados os valores calculados com os obtidos por meio de outros POA, valendo-se de resultados publicados na literatura científica para outros poluentes.

6.2 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE POA

É difícil a comparação dos resultados obtidos entre os vários trabalhos encontrados na literatura usando POA, pois as diferentes configurações dos fotorreatores, as características intrínsecas do composto degradado, as fontes de radiação UV-visível, entre outras, fazem com que esses processos tenham uma grande variabilidade (OPPENLÄNDER, 2003). Além disso, soma-se a quantidade enorme de parâmetros que podem ser variados, como: tipo e quantidade de oxidantes presentes, forma de adição no meio reacional, tipos diferentes de catalisadores, modo e condições de operação do ensaio. Tudo isso sem mencionar os diferentes métodos analíticos de monitoramento, os quais dependem dos objetivos de cada trabalho, que variam desde o estudo dos mecanismos das reações envolvidas, da identificação dos subprodutos formados, da toxicidade desses compostos, entre outros.

Para exemplificar essa questão e levando em consideração apenas a potência da lâmpada utilizada, há trabalhos em que este parâmetro varia de 6 W (KIM *et al.*, 2012), passando por 15 W (SANTIAGO-MORALES *et al.*, 2013) e chegando a 150 W (ROSENFELDT *et al.*, 2006). Além disso, processos cujos resultados são aparentemente atrativos podem não ser tão viáveis para aplicação prática, se for levado em conta, por exemplo, que os volumes irradiados são pequenos em comparação à potência utilizada (ROSENFELDT *et al.*, 2006), ou ainda o oposto, como no trabalho de KIM *et al.* (2012), no qual irradiaram-se volumes de 1 L com uma lâmpada de 6 W.

Desta forma, a diminuição da concentração de um composto em função do tempo de irradiação não é um argumento suficiente para que tal processo seja aplicado na prática. Para isso, deve-se também levar em conta se ele é viável ou não economicamente e o conhecimento do consumo energético pode ajudar nesta avaliação. Para sistemas de tratamento solares o custo elétrico da irradiação não se aplica. Neste caso, a eficiência do processo é mais bem descrita em termos de área irradiada. BOLTON *et al.* (2001) propuseram algumas métricas para quantificar e, assim, poder comparar diferentes tecnologias, independente da natureza do sistema. Essas relações são inversamente proporcionais à eficiência, isto é, quanto menor seus valores, maior a eficiência do POA em questão.

6.2.1 Área do coletor por unidade de massa (A_{CM})

Segundo BOLTON *et al.* (2001), a eficiência dos sistemas solares de tratamento de efluentes é baseada na área do coletor (ou área irradiada) por unidade de massa. Para altas concentrações de poluentes (acima de 100 mg L⁻¹), a área do coletor por unidade de massa (A_{CM}) é definida como sendo a área necessária para degradar uma certa quantidade de um contaminante presente em meio aquoso, em um dado tempo, quando a irradiância solar incidente é de 1000 W m⁻². Assim, para um dado período de tempo t (reatores em batelada), A_{CM} pode ser calculada pela Equação 38 (OPPENLÄNDER, 2003).

$$A_{CM} \text{ (m}^2 \text{ kg}^{-1}\text{)} = \frac{A \bar{E}_s t 10^6}{E_s^0 t_0 V ([C]_{t=0} - [C]_t)} \quad (38)$$

Em que: A : área do coletor em m², $\bar{E}_s$: irradiância solar média no período t do tratamento em W m⁻², t : tempo de irradiação em h, V : volume tratado em litros, $[C]_{t=0}$: concentração inicial do poluente em mg L⁻¹, $[C]_t$: concentração final do poluente em mg L⁻¹ e

$E_s^\circ t_0$: 1000 W h m⁻² é o valor da irradiância normalizada com base no espectro solar padrão AM 1.5 sobre uma superfície horizontal em um tempo de referência t_0 (1 h). O fator 10^6 converte mg em kg.

6.2.2 Área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO})

Para baixas concentrações de poluente (menor do que 100 mg L⁻¹), a eficiência do sistema é representada pela área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}), e pode ser calculada para reatores em batelada, em termos de volume (V), pela Equação 39 (OPPENLÄNDER, 2003).

$$A_{CO} (m^2 m^{-3} ordem^{-1}) = \frac{A \bar{E}_s t 10^3}{E_s^\circ t_0 V \log\left(\frac{[C]_{t=0}}{[C]_t}\right)} \quad (39)$$

Em que: A: área do coletor em m², $\bar{E}_s$: irradiância solar média no período t do tratamento em W m⁻², t: tempo de irradiação em h, V: volume tratado em litros, $[C]_{t=0}$: concentração inicial do poluente em mg L⁻¹, $[C]_t$: concentração final do poluente em mg L⁻¹ e $E_s^\circ t_0$: 1000 W h m⁻² é o valor da irradiância normalizada com base no espectro solar padrão AM 1.5 sobre uma superfície horizontal em um tempo de referência t_0 (1 h). O fator 10^3 converte L em m³.

6.2.3 Energia elétrica por unidade de massa (E_{EM})

O indicador do consumo de energia elétrica por unidade de massa (E_{EM}) é definido como a energia elétrica requerida para degradar 1 kg do poluente em água e pode ser calculado para reatores em batelada pela Equação 40 (OPPENLÄNDER, 2003):

$$E_{EM} (kW h kg^{-1}) = \frac{P_{el} t 10^6}{V ([C]_{t=0} - [C]_t)} \quad (40)$$

Em que: P_{el} : potência da lâmpada em kW, t: tempo de irradiação em h, V: volume tratado em litros, $[C]_{t=0}$: concentração inicial do poluente em mg L⁻¹ e $[C]_t$: concentração final do poluente em mg L⁻¹. O fator 10^6 converte mg em kg.

Este indicador é geralmente usado quando a concentração do contaminante é alta,

casos em que a degradação do poluente usualmente segue cinética aparente de ordem zero.

6.2.4 Energia elétrica por ordem de grandeza (E_{EO})

A energia elétrica por ordem de grandeza por m^3 de efluente tratado (E_{EO}) representa a energia necessária para a redução em uma ordem de grandeza da concentração do contaminante. Em geral, E_{EO} aumenta conforme o aumento da concentração do poluente e seu cálculo para reatores em batelada é dado pela Equação 41 (OPPENLÄNDER, 2003):

$$E_{EO} (kW h m^{-3} ordem^{-1}) = \frac{P_{el} t 10^3}{V \log\left(\frac{[C]_{t=0}}{[C]_t}\right)} \quad (41)$$

Em que: P_{el} : potência da lâmpada em kW, t : tempo de irradiação em h, V : volume tratado em litros, $[C]_{t=0}$: concentração inicial do poluente em $mg L^{-1}$ e $[C]_t$: concentração final do poluente em $mg L^{-1}$. O fator 10^3 converte L em m^3 .

Este parâmetro é geralmente usado quando a concentração do contaminante é baixa, caso em que sua degradação usualmente segue cinética aparente de primeira ordem. A demarcação entre baixa e alta concentração do poluente varia consideravelmente com o sistema, mas pode-se considerá-la em torno de $100 mg L^{-1}$ (OPPENLÄNDER, 2003). Deste modo, a quantidade de energia elétrica usada para diminuir a concentração do contaminante de 10 para $1 mg L^{-1}$ é a mesma para decair de 10 a $1 \mu g L^{-1}$.

6.2.5 Custo de oxidantes auxiliares

O emprego de oxidantes auxiliares, como peróxido de hidrogênio, deve ser considerado como “energia elétrica equivalente” e adicionada ao consumo de energia elétrica do sistema de tratamento avançado (OPPENLÄNDER, 2003). Com base nos custos comerciais do peróxido de hidrogênio e do custo da eletricidade em diferentes localidades e países, a média do consumo de energia para produção de H_2O_2 equivale a $10,8 kW h kg^{-1}$, segundo ROSENFELDT *et al.* (2006). Desta forma, o consumo de peróxido de hidrogênio (H_2O_2/O) pode ser calculado de acordo com a Equação 42 e, posteriormente, expressado como consumo de energia elétrica equivalente (E_{EO}/H_2O_2) (Equação 43) (XIAO *et al.*, 2015).

$$H_2O_2/O \text{ (mg L}^{-1}\text{ordem}^{-1}\text{)} = \frac{C_{H_2O_2}}{\log\left(\frac{[C]_{t=0}}{[C]_t}\right)} \quad (42)$$

$$E_{EO}/H_2O_2 \text{ (kW h m}^{-3}\text{ordem}^{-1}\text{)} = 10,81 \times 10^{-3} \times H_2O_2/O \quad (43)$$

Em que: $C_{H_2O_2}$: concentração inicial do peróxido de hidrogênio na solução em mg L⁻¹, $[C]_{t=0}$: concentração inicial do poluente em mg L⁻¹ e $[C]_t$: concentração final do poluente em mg L⁻¹. O fator 10^{-3} converte L em m³.

Desta forma, o consumo de energia elétrica total ($E_{EO/total}$) pode ser calculado usando a Equação 44:

$$E_{EO/total} \text{ (kW h m}^{-3}\text{ordem}^{-1}\text{)} = E_{EO} + E_{EO}/H_2O_2 \quad (44)$$

6.2.6 Exemplos desses indicadores (E_{EO} , E_{EM} , A_{CO} , A_{CM}) publicados na literatura científica

A Tabela 17 apresenta exemplos de trabalhos publicados na literatura científica que realizaram o cálculo destes indicadores (E_{EO} , E_{EM} , A_{CO} , A_{CM}). Da tabela, é possível observar que estes parâmetros dependem fortemente da natureza e da concentração do poluente. No caso específico do éter metil *terc*-butílico, o valor de E_{EO} aumentou conforme o aumento da concentração do poluente. Por outra parte, valores de E_{EO} muito diferentes foram obtidos por KIM *et al.* (2012) para os antibióticos sulfametoxazol e clortetraciclina quando degradados pelo mesmo POA (O_3 , UV ou feixe de elétrons). Isso mostra que este parâmetro depende em grande medida da natureza do contaminante, o que está associado à cinética de degradação. Os resultados obtidos por XIAO *et al.* (2015) para a degradação do dicloroiodometano indicam alta eficiência do sistema UV/ H_2O_2 quando comparado com o processo UV sem adição de H_2O_2 .

Tabela 17 - Diferentes exemplos de valores de E_{EO} e E_{EM} publicados na literatura científica.

Poluente	[Poluente] ₀	POA	Parâmetro	Referência
Dicloroiodometano	0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	UV	$E_{EO} = 2,95 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	XIAO <i>et al.</i> , 2015
Dicloroiodometano	0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$	UV/H ₂ O ₂	$E_{EO} = 0,20 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	XIAO <i>et al.</i> , 2015
Sulfametoxazol (SMZ) Clortetraciclina (CTCN)	30 mg L^{-1}	O ₃	$E_{EO} \text{ (SMZ)} = 27,53 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ $E_{EO} \text{ (CTCN)} = 7,15 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	KIM <i>et al.</i> , 2012
Sulfametoxazol (SMZ) Clortetraciclina (CTCN)	30 mg L^{-1}	UV	$E_{EO} \text{ (SMZ)} = 1,50 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ $E_{EO} \text{ (CTCN)} = 15,5 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	KIM <i>et al.</i> , 2012
Sulfametoxazol (SMZ) Clortetraciclina (CTCN)	30 mg L^{-1}	Feixe de elétrons	$E_{EO} \text{ (SMZ)} = 0,46 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ $E_{EO} \text{ (CTCN)} = 0,19 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	KIM <i>et al.</i> , 2012
Corantes	25 mg L^{-1}	UV-vis	$A_{CO} = 8,6 - 27,3 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	RAO, CHATURVEDI e PUMA, 2012
Corante à base de benzidina (Direct Black 38)	100 mg L^{-1}	foto- Fenton	$A_{CM} = 0,364 - 1,307 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	BANDALA <i>et al.</i> , 2008
Éter metil <i>terc</i> -butílico	0,08 mg L^{-1}	UV/H ₂ O ₂	$E_{EO} = 0,18 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	CATER <i>et al.</i> , 2000
	1,3 mg L^{-1}		$E_{EO} = 0,25 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	
	12 mg L^{-1}		$E_{EO} = 1,4 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	
	85 mg L^{-1}		$E_{EO} = 7,5 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	
1,4-dioxano	[TOC] ~ 3,7 mmol L^{-1}	UV/H ₂ O ₂	$E_{EM} = 418 \text{ kW h kg}^{-1}$	STEFAN e BOLTON, 1998

6.3 EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO SDZ POR MEIO DE ULTRASSOM E PELO PROCESSO FOTO-FENTON NA PRESENÇA DE BOS

A Tabela 18 apresenta os valores de E_{EO} e A_{CO} correspondentes aos processos de ultrassom (US) e foto-Fenton na presença de BOS (UV-vis/Fe³⁺/H₂O₂/CVT230), respectivamente, calculados a partir dos resultados obtidos neste trabalho. As condições experimentais no processo de ultrassom foram: 580 kHz, 200 W, [SDZ]₀=25 mg L^{-1} , 30 °C, pH 5,5. No caso do processo foto-Fenton na presença de BOS foi usado um reator solar (Solardetox Acadus-2001, Ecosystem) provido de coletores parabólicos compostos (CPC) e equipado com quatro tubos paralelos de vidro borossilicato conectados em série (Figura 26). Os tubos estão posicionados sobre coletores de alumínio polido de alta refletividade com área total irradiada de 0,26 m^2 e volume irradiado de 1,83 L; o reator é inclinado 30° com o horizonte, conforme a latitude do local onde o experimento foi realizado (Alcoy, Espanha). O

reator é alimentado a partir de um tanque de PVC que contém a solução a ser tratada, sendo a circulação entre o tanque e o reator feita por meio de uma bomba centrífuga. Um radiômetro (Acadus 85) foi empregado para medir a radiação UV-A. O reator foi carregado com 4 L de solução a ser tratada sob as condições experimentais seguintes: $[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $[CVT230]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 244 \text{ mg L}^{-1}$, pH 5. A irradiância média UV foi considerada 30 W m^{-2} , valor típico no leste da Espanha (GOMIS *et al.*, 2014).

Sob essas condições experimentais, a remoção do antibiótico sulfadiazina obtida foi 90% e 80% para os processos ultrassom e foto-Fenton na presença de CVT230, respectivamente.

Figura 26 - Reator solar CPC empregado na degradação da sulfadiazina em meio aquoso pelo processo foto-Fenton na presença de BOS: (a) Vista frontal e (b) Vista posterior.

Tabela 18 - Desempenho dos processos ultrassom (US) e foto-Fenton na presença de BOS (UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /CVT230) quanto ao consumo de energia elétrica (E_{EO}) e à área do coletor (A_{CO}) para degradação de SDZ em solução aquosa.

Processo	t (h)	$[C]_{t=0}$ (mg L^{-1})	$[C]_t$ (mg L^{-1})	V (L)	E_{EO} ($\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)	A_{CO} ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$)
US	2	25	2,4	0,25	1572	-
Sono-Fenton	0,25	25	0,43	0,25	16,6	-
Foto-Fenton/CVT230	3	25	4,7	4	-	8,07

Segundo o resultado obtido de E_{EO} para o processo de ultrassom e quando comparado com os obtidos usando outros POA para degradar diferentes poluentes (BENOTTI *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2012; XIAO *et al.*, 2015), a degradação sonoquímica parece não ser viável economicamente, mas é importante destacar que toda a energia fornecida ao reator ultrassônico não é utilizada para produzir cavitação devido às perdas que se produzem ao

transformar energia elétrica em energia mecânica. Neste caso, a potência real do reator empregado sob estas condições experimentais foi 22 W, mas a potência de entrada foi nove vezes maior (200 W).

MAHAMUNI e ADEWUYI (2010) analisaram os custos de diferentes processos avançados de oxidação para tratar fenol. Quando analisaram o custo total (soma dos custos de capital, operação e manutenção) do processo de sonólise isoladamente, eles encontraram que o processo não foi viável economicamente para aplicação em tratamento de efluentes em larga escala. O alto custo da sonólise foi associado com a baixa conversão da energia elétrica em energia de cavitação. O custo global anual seguiu a seguinte ordem: ultrassom ($2,16 \times 10^9$ USD), UV ($2,11 \times 10^8$ USD), Fenton ($1,99 \times 10^6$ USD, mais $1,91 \times 10^6$ USD pelo custo de reagentes químicos), ozônio ($1,67 \times 10^5$ USD). Mesmo que a sonólise apresente o maior custo global dentre os POA estudados nesse trabalho para a degradação de fenol, esse processo é superior em termos de segurança e questões ambientais (PANG, ABDULLAH e BHATIA, 2011).

Nesse sentido, a utilização de outros tipos de energia como a radiação UV, o emprego de catalisadores e o uso de aditivos químicos (reagente Fenton, H_2O_2 ou O_3) em combinação com ultrassom podem reduzir os custos operacionais no tratamento de águas residuais. Como mostrado na Tabela 18, a combinação do processo de ultrassom com o reagente de Fenton (sono-Fenton) mostrou um menor valor de E_{EO} ($16,6 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$), quando comparado com o valor obtido para o processo de sonólise sozinho ($1572 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$). No cálculo desse indicador foi considerado também o consumo de peróxido de hidrogênio como “energia elétrica equivalente” e adicionada ao consumo de energia elétrica do processo sono-Fenton. O valor de E_{EO}/H_2O_2 obtido foi $4,1 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$.

No caso do processo foto-Fenton na presença de CVT230, cabe destacar também que a degradação do antibiótico foi realizada em pH 5 e, portanto, é de se esperar que tempos maiores de tratamento sejam necessários para a remoção da sulfadiazina, alcançando valores de A_{CO} maiores em pH 5 quando comparados com valores obtidos em pH 3. Como mostrado na Tabela 18, o valor de A_{CO} obtido foi $8,07 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$. RAO, CHATURVEDI e PUMA (2012) estudaram a fotodegradação de seis tipos de corantes sob as condições experimentais seguintes: $[\text{corantes}]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,3$, $A = 0,609 \text{ m}^2$, $V = 0,01 \text{ m}^3$, $t = 5 \text{ h}$ e $\bar{E}_S = 19 \text{ W m}^{-2}$. Os valores de A_{CO} obtidos pelos autores estiveram entre $8,6\text{-}27,3 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$. Neste caso, o processo foto-Fenton na presença de CVT230 parece ser viável quanto à área do coletor por ordem de grandeza.

6.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo, dois POA diferentes empregados para a remoção do antibiótico sulfadiazina, incluindo ultrassom (US) e foto-Fenton na presença de BOS (UV-vis/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{BOS}$), foram comparados com outros POA quanto ao consumo de energia elétrica (E_{EO}) e à área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}). Os resultados obtidos mostraram que o processo de ultrassom é pouco eficiente se comparado com outros POA. Ao contrário, o processo foto-Fenton na presença de BOS parece viável. Nesta análise foram excluídos outros fatores como custo de operação, manutenção, produtos químicos etc.

No entanto, são necessários mais estudos sobre a otimização das condições de operação no caso de matrizes aquosas reais, concentração de contaminantes, identificação dos intermediários e produtos de degradação, avaliação da toxicidade e da atividade antimicrobiana residual etc.

CONCLUSÕES FINAIS

Nesta pesquisa foi possível estudar a degradação do antibiótico sulfadiazina em soluções-modelo, por meio de métodos não convencionais de tratamento, como ultrassom (US) e foto-Fenton na presença de substâncias bio-orgânicas solúveis (UV-vis/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{BOS}$).

Os resultados obtidos mostram que soluções aquosas contaminadas com SDZ podem ser eficientemente degradadas por ultrassom de alta frequência. Usando menor frequência de operação (580 kHz), maior potência dissipada e em pH ligeiramente ácido (pH 5,5) foram obtidas as maiores porcentagens e taxas de remoção do antibiótico, cuja degradação seguiu comportamento de pseudo primeira-ordem. É importante destacar que há carência de pesquisas relacionadas à sonólise da sulfadiazina, para a qual as informações são limitadas e restritas ao uso de baixa frequência. Os resultados discutidos neste estudo confirmam a maioria dos efeitos das variáveis envolvidas na sonólise de poluentes em geral e agrega contribuições ao conhecimento específico da degradação de sulfadiazina usando altas frequências ultrassônicas.

Os reatores ultrassônicos do tipo Horn são os mais usados dentre os reatores sonoquímicos. Nesse tipo de reatores a intensidade diminui exponencialmente à medida que se afasta do transdutor e desaparece a uma distância entre 2-5 cm aproximadamente, dependendo da potência de entrada e da frequência de operação do equipamento (BAGAL e GOGATE, 2014). Portanto, as perspectivas de aplicação de reatores do tipo Horn em larga escala são escassas, uma vez que não podem transmitir efetivamente a energia acústica em grandes volumes de tratamento. Assim, estes tipos de sistemas ultrassônicos são geralmente recomendados para pesquisas em escala de laboratório (GOGATE, 2008).

Por sua vez, a presença de compostos bio-orgânicos solúveis (BOS) na fotólise indireta da SDZ não melhora consideravelmente a degradação do poluente, sendo que a real aplicabilidade dos BOS como fotossensibilizadores sob radiação UV-vis pode ser pouco atrativa. No entanto, o uso destes compostos como aditivos da reação de Fenton apresentou influência marcante na degradação da SDZ por meio do processo foto-Fenton em condições ligeiramente ácidas e neutras (pH 5 e 7). Tais compostos podem complexar íons de ferro em solução aquosa, gerando complexos fotoativos em meios ligeiramente ácidos e básicos, o que constitui uma propriedade de grande interesse tendo em vista a viabilização do processo foto-Fenton em escala comercial. Sob as condições estudadas, CVT230 foi mais eficiente do que

FORSUD, provavelmente devido às diferenças nos grupos funcionais presentes na composição destas substâncias: CVT230 mostra menores quantidades de carbonos alifáticos (37% para CVT230 e 43% para FORSUD). É esperado que esses grupos funcionais sejam fotoquimicamente não ativos e incapazes de complexar íons de ferro.

Finalmente, foi avaliada a eficiência da degradação do antibiótico por meio de ultrassom (US) empregando o parâmetro E_{EO} e a eficiência do processo foto-Fenton na presença de BOS (UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /BOS) por meio do indicador ACO . Desse modo, os parâmetros calculados podem ser usados para comparações futuras com outros processos de tratamento avançados empregados na degradação da SDZ.

Trabalhos futuros são necessários visando otimizar as condições de operação no caso de matrizes aquosas reais, explorar concentrações mais baixas de contaminantes, identificar intermediários e produtos de degradação, além de avaliar a toxicidade e a atividade antimicrobiana residual de soluções tratadas por meios dos processos US e UV-vis/ Fe^{3+} / H_2O_2 /BOS.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, G. A.; WEBER, R. R. Fármacos na Represa Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, 2005.
- AVETTA, P.; PREVOT, A. B.; FABBRI, D.; MONTONERI, E.; TOMASSO, L. Photodegradation of naphthalene sulfonic compounds in the presence of a bio-waste derived sensitizer. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 193-198, 2012.
- BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 1-14, 2014.
- BANDALA, E. R.; PELAEZ, M. A.; GARCIA-LOPEZ, A. J.; SALGADO, M. D. J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 2, p. 169-176, 2008.
- BARAN, W.; ADAMEK, E.; SOBCZAK, A.; MAKOWSKI, A. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO_2 , Fe salts and $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ in aquatic environment-Kinetics and degradation pathway. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 516-525, 2009.
- BARCELO, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. XIV-XVI, 2003.
- BATISTA, A. P. S.; PIRES, F. C. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 286, p. 40-46, 2014.
- BATISTA, A. P. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Parameters affecting sulfonamide photo-Fenton degradation - Iron complexation and substituent group. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 232, p. 8-13, 2012.
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process - Solar irradiation and matrix effects. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 187, n. 1, p. 33-39, 2007.
- BENOTTI, M. J.; TRENHOLM, R. A.; VANDERFORD, B. J.; HOLADY, J. C.; STANFORD, B. D.; SNYDER, S. A. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 3, p. 597-603, 2009.
- BERETTA, M.; BRITTO, V.; TAVARES, T. M.; TEIXEIRA DA SILVA, S. M.; PLETSCH, A. L. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 7, p. 1278-1286, 2014.

BERNABEU, A.; PALACIOS, S.; VICENTE, R.; VERCHER, R. F.; MALATO, S.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 198, p. 65-72, 2012.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems - (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.

BORIANI, E.; BENFENATI, E.; BADERNA, D.; THOMSEN, M. Application of ERICA index to evaluation of soil ecosystem health according to sustainability threshold for chemical impact. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 134-142, 2013.

CARLOS, L.; MARTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C.; GOMIS, J.; BERNABEU, A.; AMAT, A. M.; ARQUES, A. Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4732-4740, 2012.

CATER, S. R.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R.; SAFARZADEH-AMIRI, A. UV/H₂O₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 4, p. 659-662, 2000.

CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. **Water Research**, v. 42, n. 1-2, p. 386-394, 2008.

CRUZ, G. **Degradación de fármacos contaminantes de aguas residuales por radiación ultrasónica y gamma**. 2013. 112 f. Tese (Mestrado em "Ingeniería en instalaciones energéticas y nucleares") - Facultad de Ciencias y Tecnologías Nucleares, Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas, La Habana, 2013.

DE BEL, E.; JANSSEN, C.; DE SMET, S.; VAN LANGENHOVE, H.; DEWULF, J. Sonolysis of ciprofloxacin in aqueous solution: Influence of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 184-189, 2011.

DE LA CRUZ, N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARIN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, 2012.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 302-313, 2014.

ENVIRONBOS. **Isolation, Characterization and Screening of Environmental Applications of Bio-Organic Substances Obtained from Urban Biomases**. R&D Technical Report, Project FP7-PEOPLE-2010-IRSES-Comissão Europeia, 2013.

FATTA-KASSINOS, D.; VASQUEZ, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 693-709, 2011.

FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. A. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry - review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061-1067, 2004.

FICK, J.; SODERSTROM, H.; LINDBERG, R. H.; PHAN, C.; TYSKLIND, M.; LARSSON, D. G. J. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, n. 12, p. 2522-2527, 2009.

GAO, Y.-Q.; GAO, N.-Y.; DENG, Y.; GU, J.-S.; GU, Y.-L.; ZHANG, D. Factor affecting sonolytic degradation of sulfamethazine in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 6, p. 1401-1407, 2013.

GAROMA, T.; UMAMAHESHWAR, S. K.; MUMPER, A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 79, p. 814-820, 2010.

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.

GIRI, A. S.; GOLDBERGER, A. K. Decomposition of drug mixture in Fenton and photo-Fenton processes: Comparison to singly treatment, evolution of inorganic ions and toxicity assay. **Chemosphere**, v. 127, p. 254-261, 2015.

GOGATE, P. R. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 515-527, 2008.

GOGATE, P. R.; SUTKAR, V. S.; PANDIT, A. B. Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1066-1082, 2011.

GOLASH, N.; GOGATE, P. R. Degradation of dichlorvos containing wastewaters using sonochemical reactors. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 5, p. 1051-1060, 2012.

GÓMEZ-RAMOS, M. M.; MEZCUA, M.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GONZALO, S.; RODRÍGUEZ, A.; ROSAL, R. Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 18-25, 2011.

GOMIS, J.; VERCHER, R. F.; AMAT, A. M.; MARTIRE, D. O.; GONZALEZ, M. C.; PREVOT, A. B.; MONTONERI, E.; ARQUES, A.; CARLOS, L. Application of soluble bio-organic substances (SBO) as photocatalysts for wastewater treatment: Sensitizing effect and photo-Fenton-like process. **Catalysis Today**, v. 209, p. 176-180, 2013.

GOMIS, J.; GONCALVES, M. G.; VERCHER, R. F.; SABATER, C.; CASTILLO, M.-A.; PREVOT, A. B.; AMAT, A. M.; ARQUES, A. Determination of photostability, biocompatibility and efficiency as photo-Fenton auxiliaries of three different types of soluble bio-based substances (SBO). **Catalysis Today**, v. 252, p. 177-183, 2015a.

GOMIS, J.; CARLOS, L.; PREVOT, A. B.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; MORA, M.; AMAT, A. M.; VICENTE, R.; ARGUES, A. Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables. **Catalysis Today**, v. 240, p. 39-45, 2015b.

GOMIS, J.; PREVOT, A. B.; MONTONERI, E.; GONZALEZ, M. C.; AMAT, A. M.; MARTIRE, D. O.; ARQUES, A.; CARLOS, L. Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 236-243, 2014.

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

GUO, W. L.; SHI, Y. H.; WANG, H. Z.; YANG, H.; ZHANG, G. Y. Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 4, p. 680-684, 2010.

HAAG, W. R.; HOIGNE, J.; GASSMAN, E.; BRAUN, A. M. Singlet oxygen in surface waters .1. Furfuryl alcohol as a trapping agent. **Chemosphere**, v. 13, n. 5-6, p. 631-640, 1984.

HALLER, M. Y.; MULLER, S. R.; MCARDELL, C. S.; ALDER, A. C.; SUTER, M. J. F. Quantification of veterinary antibiotics (sulfonamides and trimethoprim) in animal manure by liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 952, n. 1-2, p. 111-120, 2002.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 6, p. 981-987, 2008.

HOFFMANN, M. R.; HUA, I.; HOCHMER, R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, n. 3, p. S163-S172, 1996.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EI-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. **Ozone-Science & Engineering**, v. 28, n. 6, p. 353-414, 2006.

JIANG, Y.; PETRIER, C.; WAITE, T. D. Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 9, n. 3, p. 163-168, 2002.

JOHNNING, A.; MOORE, E. R. B.; SVENSSON-STADLER, L.; SHOUCHE, Y. S.; LARSSON, D. G. J.; KRISTIANSSON, E. Acquired genetic mechanisms of a multiresistant bacterium isolated from a treatment plant receiving wastewater from antibiotic production. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 23, p. 7256-7263, 2013.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2319-2364, 2007.

KIM, H. Y.; JEON, J.; YU, S.; LEE, M.; KIM, T.-H.; KIM, S. D. Reduction of toxicity of antimicrobial compounds by degradation processes using activated sludge, gamma radiation, and UV. **Chemosphere**, v. 93, n. 10, p. 2480-2487, 2013.

KIM, T.-H.; KIM, S. D.; KIM, H. Y.; LIM, S. J.; LEE, M.; YU, S. Degradation and toxicity assessment of sulfamethoxazole and chlortetracycline using electron beam, ozone and UV. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227, p. 237-242, 2012.

KLAMERTH, N.; MALATO, S.; AGUEERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 833-840, 2013.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012.

LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751-755, 2007.

LASTRE-ACOSTA, A. M.; CRUZ-GONZALEZ, G.; NUEVAS-PAZ, L.; JAUREGUI-HAZA, U. J.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Ultrasonic degradation of sulfadiazine in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 918-925, 2015.

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

LEI, L. C.; HU, X. J.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GOB, S.; BRAUN, A. M. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 116, n. 2, p. 159-166, 1998.

LESTER, Y.; MAMANE, H.; ZUCKER, I.; AVISAR, D. Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone. **Water Research**, v. 47, n. 13, p. 4349-4356, 2013.

LI, D.; YANG, M.; HU, J.; REN, L.; ZHANG, Y.; LI, K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 80-86, 2008.

LIN, C. E.; CHANG, C. C.; LIN, W. C. Migration behavior and separation of sulfonamides in capillary zone electrophoresis .3. Citrate buffer as a background electrolyte. **Journal of Chromatography A**, v. 768, n. 1, p. 105-112, 1997.

LIU, M.; ZHANG, Y.; YANG, M.; TIAN, Z.; REN, L.; ZHANG, S. Abundance and distribution of tetracycline resistance genes and mobile elements in an oxytetracycline production wastewater treatment system. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 14, p. 7551-7557, 2012.

LIU, Y.; WANG, J. Degradation of sulfamethazine by gamma irradiation in the presence of hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 250, p. 99-105, 2013.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, p. 385-393, 2011.

MACHADO, K. S.; CARDOSO, F. D.; RODRIGUES AZEVEDO, J. C.; BRAGA, C. B. Occurrence of female sexual hormones in the Iguazu river basin, Curitiba, Parana State, Brazil. **Acta Scientiarum-Technology**, v. 36, n. 3, p. 421-427, 2014.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 202-208, 2010.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for wastewater treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 990-1003, 2010.

MALATO, S.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MANOUSAKI, E.; PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. **Water Research**, v. 38, n. 17, p. 3751-3759, 2004.

MENDEZ-ARRIAGA, F.; TORRES-PALMA, R. A.; PETRIER, C.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; PULGARIN, C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. **Water Research**, v. 42, n. 16, p. 4243-4248, 2008.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, C.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5450-5462, 2010.

MISHRA, K. P.; GOGATE, P. R. Intensification of sonophotocatalytic degradation of p-nitrophenol at pilot scale capacity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 3, p. 739-744, 2011.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. Recent achievements in combination of ultrasonolysis and other advanced oxidation processes for wastewater treatment. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, p. 78, 2010.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. Using an external-loop airlift sonophotoreactor to enhance the biodegradability of aqueous sulfadiazine solution. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 173-181, 2012.

MONTONERI, E.; BOFFA, V.; SAVARINO, P.; PERRONE, D.; GHEZZO, M.; MONTONERI, C.; MENDICHI, R. Acid soluble bio-organic substances isolated from urban bio-waste. Chemical composition and properties of products. **Waste Management**, v. 31, n. 1, p. 10-17, 2011.

MOUMENI, O.; HAMDAOUI, O.; PETRIER, C. Sonochemical degradation of malachite green in water. **Chemical Engineering and Processing**, v. 62, p. 47-53, 2012.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**, Wiley-VCH, 2003.

PANG, Y. L.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 1-14, 2011.

PATIL, P. N.; GOGATE, P. R. Degradation of methyl parathion using hydrodynamic cavitation: Effect of operating parameters and intensification using additives. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 172-179, 2012.

PAUL, A.; HACKBARTH, S.; VOGT, R. D.; RODER, B.; BURNISON, B. K.; STEINBERG, C. E. W. Photogeneration of singlet oxygen by humic substances: comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 3, n. 3, p. 273-280, 2004.

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

POMATI, F.; CASTIGLIONI, S.; ZUCCATO, E.; FANELLI, R.; VIGETTI, D.; ROSSETTI, C.; CALAMARI, D. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 7, p. 2442-2447, 2006.

PRADHAN, A. A.; GOGATE, P. R. Degradation of p-nitrophenol using acoustic cavitation and Fenton chemistry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p. 517-522, 2010.

PREVOT, A. B.; AVETTA, P.; FABBRI, D.; LAURENTI, E.; MARCHIS, T.; PERRONE, D. G.; MONTONERI, E.; BOFFA, V. Waste-derived bioorganic substances for light-induced generation of reactive oxygenated species. **Chemsuschem**, v. 4, n. 1, p. 85-90, 2011.

QUESADA-PENATE I.; JULCOUR-LEBIGUE, C.; JÁUREGUI-HAZA, U. J.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 5, p. 610-616, 2009.

RAHMANI, H.; GHOLAMI, M.; MAHVI, A. H.; ALIMOHAMMADI, M.; AZARIAN, G.; ESRAFILI, A.; RAHMANI, K.; FARZADKIA, M. Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 92, n. 3, p. 341-346, 2014.

RAO, N. N.; CHATURVEDI, V.; PUMA, G. L. Novel pebble bed photocatalytic reactor for solar treatment of textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 90-97, 2012.

REGITANO, J. B.; PEREIRA LEAL, R. M. Performance and environmental impact of antibiotics in animal production in Brazil. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601-616, 2010.

RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARAES, J. R. Occurrence and degradation of quinolones by advanced oxidation processes. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Comparison of the efficiency of $\bullet\text{OH}$ radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3695-3704, 2006.

SAGHAFINIA, M. S.; EMADIAN, S. M.; VOSSOUGH, M. Performances evaluation of photo-fenton process and sonolysis for the treatment of penicillin G formulation effluent. 2011 **International Conference on Environment Science and Biotechnology (Icesb 2011)**, v. 8, p. 202-208, 2011.

SANTIAGO-MORALES, J.; JOSE GOMEZ, M.; HERRERA-LOPEZ, S.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; GARCIA-CALVO, E.; ROSAL, R. Energy efficiency for the removal of non-polar pollutants during ultraviolet irradiation, visible light photocatalysis and ozonation of a wastewater effluent. **Water Research**, v. 47, n. 15, p. 5546-5556, 2013.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

SHRIWAS, A. K.; GOGATE, P. R. Ultrasonic degradation of methyl parathion in aqueous solutions: Intensification using additives and scale up aspects. **Separation and Purification Technology**, v. 79, n. 1, p. 1-7, 2011.

STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R. Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV hydrogen peroxide process. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 11, p. 1588-1595, 1998.

STOLKER, A. A. M.; BRINKMAN, U. A. T. Analytical strategies for residue analysis of veterinary drugs and growth-promoting agents in food-producing animals - a review. **Journal of Chromatography A**, v. 1067, n. 1-2, p. 15-53, 2005.

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. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 135-141, 1999.

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

THOMPSON, L. H.; DORAISWAMY, L. K. Sonochemistry: Science and engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 4, p. 1215-1249, 1999.

TORRES, R. A.; NIETO, J. I.; COMBET, E.; PÉTRIER, CH.; PULGARIN, C. Influence of TiO_2 concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 80, p. 168-175, 2008.

VASSILAKIS, C.; PANTIDOU, A.; PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. **Water Research**, v. 38, n. 13, p. 3110-3118, Jul 2004.

VAUGHAN, P. P.; BLOUGH, N. V. Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 19, p. 2947-2953, 1998.

VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E. Phenol photolysis upon UV irradiation of nitrite in aqueous solution I: Effects of oxygen and 2-propanol. **Chemosphere**, v. 45, n. 6-7, p. 893-902, 2001.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251-325, 2012.

WANG, Y.; LIANG, J. B.; LIAO, X. D.; WANG, L.-S.; LOH, T. CH.; DAI, J.; HO, Y. W. Photodegradation of Sulfadiazine by Goethite-Oxalate Suspension under UV Light Irradiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 49, n. 8, p. 3527-3532, 2010.

WEI, H.; HU, D.; SU, J.; LI, K. Intensification of levofloxacin sono-degradation in a $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ system with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 296-302, 2015.

WILDE, M. L.; KUEMMERER, K.; MARTINS, A. F. Multivariate optimization of analytical methodology and a first attempt to an environmental risk assessment of beta-blockers in

hospital wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1732-1740, 2012.

WU, Y.; PASSANANTI, M.; BRIGANTE, M.; DONG, W.; MAILHOT, G. Fe(III)-EDDS complex in Fenton and photo-Fenton processes: From the radical formation to the degradation of a target compound. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 21, p. 12154-12162, 2014.

XIAO, R.; HE, Z.; DIAZ-RIVERA, D.; PEE, G. Y.; WEAVERS, L. K. Sonochemical degradation of ciprofloxacin and ibuprofen in the presence of matrix organic compounds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 1, p. 428-435, 2014.

XIAO, Y.; ZHANG, L.; YUE, J.; WEBSTER, R. D.; LIM, T.-T. Kinetic modeling and energy efficiency of UV/H₂O₂ treatment of iodinated trihalomethanes. **Water Research**, v. 75, p. 259-269, 2015.

APÊNDICE A - Principais grupos funcionais presentes nos três diferentes BOS, identificados pelas siglas CVT230, CVDFT110 e FORSUD.

Tabela A1 - Principais grupos funcionais presentes nos três BOS estudados.

	FORSUD	CVDFT110	CVT230
Carbono alifático (%)	43	31	37
Amina (%)	10	8	7
Metoxilo (%)	4	-	-
Alcóxi (%)	10	20	14
Carbono anomérico (%)	3	7	4
Aromático (%)	10	16	13
Carbono fenólico	2	6	5
Fenóxi (%)	1	2	2
Carboxílico (%)	7	9	12
Amida (%)	9	1	1
Carbonílico (%)	1	-	5
Razão Lipofílico/Hidrofílico	9,3	5,3	3,6
Razão Alifático/Aromático	3,3	1,3	1,8

Fonte: GOMIS *et al.*, 2015a.

APÊNDICE B - Composição elementar das substâncias bio-orgânicas solúveis (BOS) isoladas a partir da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos.

Tabela B1 - Composição elementar dos três BOS empregados neste trabalho.

	FORSUD	CVDF110	CVT230
Sólidos voláteis (% w/w)	84,6	72,7	72,1
Carbono (% w/w)	45,1	35,5	38,2
Nitrogênio (% w/w)	7,8	4,3	4,0
Si (% w/w)	0,36	0,92	2,55
Fe (% w/w)	0,16	0,53	0,77
Al (% w/w)	0,78	0,44	0,49
Mg (% w/w)	0,18	0,49	1,13
Ca (% w/w)	1,32	2,59	6,07
K (% w/w)	9,2	5,4	3,6
Na (% w/w)	0,39	0,15	0,16
Cu (mg/kg)	100	216	202
Ni (mg/kg)	27	71	92
Zn (mg/kg)	185	353	256
Cr (mg/kg)	11	30	19
Pb (mg/kg)	44	75	85
Hg (mg/kg)	0,2	0,4	0,2

Fonte: GOMIS *et al.*, 2015a.