

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE
EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ANTIBIÓTICOS

Rafaela Brito Portela Marcelino

Belo Horizonte

2014

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE
DA PRODUÇÃO DE ANTIBIÓTICOS**

Rafaela Brito Portela Marcelino

APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E BIOLÓGICOS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ANTIBIÓTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição

Orientadora: Dra. Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG

2014

Página com as assinaturas dos membros da banca examinadora, fornecida pelo Colegiado do Programa

Dedico este meu trabalho ao meu marido Carlos e ao meu bebê Artur, companheiros desta jornada, e aos meus pais, Maria de Fátima e Augusto, por terem sempre me apoiado e valorizado a busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo. Agradecimento que pode parecer vago mas foi a única forma que encontrei de expressar o tanto que preciso agradecer. Esses dois anos foram um período de muitas mudanças divinamente providenciadas e sem a ajuda e direção de Deus eu nunca teria conquistado essa vitória.

Agradeço, em seguida, a minha família. Agradeço aos meus queridos pais e meus irmãos que, mesmo estando fisicamente distantes, sempre me apoiam, me sustentam e me iluminam. Não posso deixar de agradecer a meu amado esposo que sempre foi a minha maior fonte de apoio para a realização desse projeto, e me mostrou um novo sentido para a palavra família. Agradeço ao meu bebê Artur que ainda nem nasceu mas já é o meu maior motivo de alegrias. Agradeço também a todos meus parentes que mesmo com convivências menos frequentes sempre me recebem com carinho e alegria que me fortalece.

Gostaria de expressar minha gratidão e admiração a todos os que me direcionaram e me transmitiram conhecimentos impagáveis nessa jornada (professores, coordenadores, doutorandos, mestrandos, ICs, estagiários, servidores, palestrantes, amigos, etc.), em especial a minha orientadora Camila Amorim e aos coordenadores do Projeto Iara, Rochel Lago e Luiz Costa, que foram meus maiores exemplos na condução desse trabalho.

Agradeço imensamente a meus queridos colegas e amigos do PPGSMARH, do grupo POA Control, da salinha 4626, dos laboratórios, do Projeto Iara e da Verti. Agradeço a ajuda (que foi desde carregar equipamentos, baldes, bombonas de efluentes, buscar lodo na ETE, buscar efluente na Verti e até a execução de experimentos e análises), a amizade, a confiança, os conhecimentos transmitidos e a paciência que tiveram comigo em todo esse período, principalmente agora nesse reta final.

Gostaria de deixar um agradecimento especial aos bolsistas do DESA, do DQ e do Projeto Iara que passaram por esse projeto em algum momento e foram muito importantes para os resultados obtidos. Finalmente, gostaria de agradecer ao Projeto Iara (BNDES/UFMG/Verti Ecotecnologias) pela bolsa recebida e pela confiança em mim depositada, e aos membros da banca examinadora por terem aceitado o convite e se disponibilizado a avaliar essa dissertação e contribuir com o trabalho.

RESUMO

Os antibióticos têm ganhado cada vez mais destaque na comunidade técnica e acadêmica por serem considerados poluentes emergentes e perigosos. Uma crescente preocupação com o risco de potenciais efeitos ecotoxicológicos e de propagação de resistência bacteriana tem incentivado a realização de estudos da aplicação de processos oxidativos avançados para a degradação desse tipo de fármaco. A maior parte dos trabalhos apresentados na literatura estuda a degradação de soluções sintéticas de antibióticos sendo escassos os trabalhos que estudam a degradação desses compostos em efluentes reais. Nesse contexto, o presente trabalho objetiva o estudo da aplicação de processos oxidativos avançados e a conjugação com processos biológicos para o tratamento de um efluente real de produção de antibióticos de uma indústria farmacêutica. O efluente real estudado apresenta alta carga orgânica e alto teor de compostos antibióticos (como a amoxicilina e a cefalexina). Os ensaios de biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia indicaram que, apesar de terem sido considerados biodegradáveis, os efluentes foram considerados altamente tóxicos pelo teste de ecotoxicidade aguda. Os processos oxidativos avançados avaliados (Fenton, foto-Fenton/UV, ozonização e ozonização assistida com peróxido de hidrogênio) foram capazes de remover parte da matéria orgânica presente no efluente, alcançando até 69% de remoção da DQO pelo processo de foto-Fenton e até 99% de remoção da amoxicilina presente no efluente pelo processo de ozonização. Os POA avaliados também puderam remover parâmetros indesejados como a cor e o teor de compostos aromáticos dos efluentes. A toxicidade aguda testada com a bactéria *Aliivibrio fischeri* diminuiu após os tratamentos avaliados, mas ainda é considerada elevada. Nos estudos preliminares do processo de Fenton a coagulação com ferro III foi avaliada e se mostrou importante para a remoção dos antibióticos presentes no efluente, e a formação de complexos entre a amoxicilina e o ferro foi observada. A avaliação exploratória da combinação de processos oxidativos avançados com os processos biológicos e/ou com processos físico-químicos, como a coagulação, por exemplo, mostrou ser capaz de diminuir os custos operacionais envolvidos em mais de 50%, além de poder elevar as remoções de DQO até 98,5% e facilitar, assim, a implantação dos processos estudados em escala industrial.

PALAVRAS CHAVE: Fenton, foto-Fenton, ozonização, efluente farmacêutico, antibióticos, amoxicilina.

ABSTRACT

Antibiotics have gained increasing distinction in the academic community because they are considered emerging and dangerous pollutants. A growing concern about the risk of potential ecotoxic effects and spread of bacterial resistance has encouraged researches to study the application of advanced oxidation processes for the degradation of this type of drug. However, most of the works presented in the literature studies the degradation of synthetic antibiotic solutions and few papers study the degradation of these compounds in real wastewaters. In this context, this study aims to inquiry the application of advanced oxidation processes as well as their combination with biological processes for the treatment of a real wastewater from the production of antibiotics of a pharmaceutical industry. The real wastewater studied has high organic matter content and high levels of antibiotic compounds. Aerobic and anaerobic biodegradability assays indicated that, despite considered biodegradable, wastewaters were proved to be highly toxic after acute ecotoxicity tests. Advanced oxidation processes assessed (Fenton, photo-Fenton/UV, ozonation and ozonation assisted with hydrogen peroxide) were able to remove some of the organic matter present in the wastewater, reaching up to 69 % of COD removal by the photo- Fenton process and up to 99% of amoxicillin removal by the ozonation process. The evaluated AOP could also remove unwanted parameters such as color and aromatics content. Acute toxicity tested with *Aliivibrio fischeri* bacteria decreased after the treatments, but it is still considered high. In preliminary studies involving Fenton process, coagulation with iron III was evaluated and proved to be important for the removal of antibiotics present in the wastewater. Also, the formation of complexes between iron and amoxicillin was observed. The exploratory evaluation of the combination of advanced oxidation processes with biological processes and/or physical- chemical processes, such as coagulation, for example, proved to be able to decrease operational costs in more than 50% , in addition to raising COD removals up to 98.5% and, thereby, enabling the implementation of the studied processes in industrial scale.

KEYWORDS: Fenton, photo-Fenton, ozonation, pharmaceutical wastewater, antibiotics, amoxicillin.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1 OBJETIVO GERAL	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES E EFLUENTES FARMACÊUTICOS	6
3.2 TRATAMENTOS CONVENCIONAIS DE EFLUENTES FARMACÊUTICOS.....	12
3.2.1 <i>Tratamento físico-químico</i>	12
3.2.2 <i>Tratamento biológico</i>	13
3.3 BIODEGRADABILIDADE DE EFLUENTES	14
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	16
3.4.1 <i>Ozonização e ozonização assistida com peróxido de hidrogênio</i>	22
3.4.2 <i>Fenton</i>	30
3.4.3 <i>Foto-Fenton</i>	34
3.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS UTILIZADOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES CONTAMINADOS COM ANTIBIÓTICOS	38
3.6 TRATAMENTOS COMBINADOS PARA A REMOÇÃO DE ANTIBIÓTICOS	42
3.7 ECOTOXICIDADE DE EFLUENTES	44
4 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	47
4.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS.....	48
4.3 ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	49
4.3.1 <i>Determinação da biodegradabilidade aeróbia</i>	49
4.3.2 <i>Determinação de biodegradabilidade anaeróbia</i>	52
4.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	54
4.5 DELINEAMENTO DOS EXPERIMENTOS	55
4.6 ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO ASSISTIDA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	55
4.6.1 – <i>Ensaio controle</i>	57
4.6.2 – <i>Ensaio de determinação de ozônio gerado</i>	57
4.6.3 – <i>Ensaio do planejamento fatorial</i>	58
4.6.4 – <i>Balanço de massa de ozônio</i>	59
4.6.5 – <i>Ozonização com peróxido de hidrogênio</i>	60
4.7 ENSAIOS DE FENTON.....	60
4.7.1 – <i>Ensaio controle</i>	61
4.7.2 – <i>Ensaio do planejamento fatorial</i>	62
4.8 ENSAIOS DE FOTO-FENTON.....	64
4.8.1 – <i>Ensaio controle</i>	65
4.8.2 – <i>Ensaio do planejamento fatorial</i>	66
4.9 ENSAIOS COMBINADOS	68
4.10 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS CUSTOS OPERACIONAIS	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 EFLUENTES DA PRODUÇÃO DE ANTIBIÓTICOS	70
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE ANTIBIÓTICOS	72
5.3 ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO E OZONIZAÇÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	76

5.3.1	<i>Ensaios controle</i>	76
5.3.2	<i>Ensaios de determinação do ozônio produzido</i>	77
5.3.3	<i>Ensaios do planejamento fatorial dos experimentos</i>	78
5.4	ENSAIOS DE FENTON	86
5.4.1	<i>Ensaios controle</i>	86
5.4.2	<i>Ensaios do planejamento fatorial</i>	91
5.5	ENSAIOS DE FOTO-FENTON	96
5.5.1	<i>Ensaios controle</i>	96
5.5.2	<i>Ensaios do planejamento fatorial</i>	98
5.6	ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE	103
5.6.1	<i>Biodegradabilidade aeróbia dos efluentes brutos</i>	103
5.6.2	<i>Biodegradabilidade anaeróbia do efluente bruto da campanha 1</i>	105
5.7	ENSAIOS COMBINADOS	107
5.8	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE	109
5.9	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS CUSTOS OPERACIONAIS	113
5.10	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES TRATADOS	115
6	CONCLUSÃO	119
7	RECOMENDAÇÕES	120
	REFERÊNCIAS	121
	APÊNDICE I	136

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Quantidades de princípios ativos de alguns antibióticos beta-lactâmicos importados pelo Brasil no ano de 2013.....	2
Figura 3.1- Principais formas de obtenção de radicais hidroxilas por Processos Oxidativos Avançados.	17
Figura 3.2- Mecanismos de reações do ozônio (O ₃) e dos radicais a base de oxigênio (·OH, ·O ₂ ⁻ , HO ₂ ·) com compostos (M) e radicais orgânicos (R·, ROO·) em meio aquoso.....	23
Figura 3.3- Influência da variação de temperatura e pH na constante de Henry (solubilidade) do ozônio em água.	25
Figura 3.4- Fluxograma de decisão para conjugação de POA com tratamento biológico para efluentes industriais.....	43
Figura 4.1- Montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.	51
Figura 4.2- Montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.	53
Figura 4.3- Desenho do reator de ozonização do tipo coluna de bolhas em vidro borossilicato.....	56
Figura 4.4- Montagem dos equipamentos utilizada nos ensaios de ozonização.....	57
Figura 4.5- Foto da montagem utilizada para a realização dos experimentos de Fenton homogêneo.	61
Figura 4.6- Esquema da metodologia de coagulação/floculação utilizada.	62
Figura 4.7- Esquema da montagem utilizada para a realização dos experimentos de foto-Fenton (UV-C).	64
Figura 4.8- Montagem do fotorreator utilizada para as reações de foto-Fenton.....	65
Figura 5.1- Distribuição da produção de antibióticos (em toneladas de princípios ativos) de 2013 da empresa.	70
Figura 5.2- Distribuição da produção de antibióticos (em toneladas de princípios ativos) de 2014 da empresa.	71
Figura 5.3- Efluente da campanha 1.	75
Figura 5.4- Efluente da campanha 2.	75
Figura 5.5- Gráfico de superfície de resposta de remoção de COT (%) em função do pH inicial e do fluxo de oxigênio concentrado para o ozonizador.....	80
Figura 5.6- Diagrama de Pareto da influência dos efeitos dos fatores padronizados (fluxo de oxigênio, pH e a combinação dos dois) na remoção de COT (%).....	81
Figura 5.7- Cinética de decaimento do Carbono Orgânico Total com o tempo de reação (até 180 minutos) e detalhe de descoloração do efluente com o tempo até 90 minutos.	82
Figura 5.8- Espectrofotometria de varredura do efluente bruto e dos efluentes tratados nas condições testadas: pH 5; 8,5 e 12 e fluxos de 0,5; 0,75 e 1 LO ₂ •min ⁻¹	82
Figura 5.9- Efluente bruto no início do processo de ozonização.....	83
Figura 5.10- Aspecto visual da descoloração do efluente após ensaio de ozonização.	83
Figura 5.11- Decaimento de COT com o tempo para experimentos com e sem peróxido de hidrogênio.	84
Figura 5.12- Avaliação da coagulação com Fe ³⁺ na remoção de COT e DQO do efluente da segunda campanha de amostragem.	86
Figura 5.13- Efluente bruto sem Fe ³⁺	87

Figura 5.14- Efluente na presença de Fe^{3+}	87
Figura 5.15- Remoções de matéria orgânica (% COT) e de amoxicilina após a coagulação com coagulante comercial.	88
Figura 5.16- Cromatograma de HPLC do efluente bruto e tratado com coagulante comercial.	88
Figura 5.17- Espectro de massa da amoxicilina pura.....	89
Figura 5.18- Espectro de massa da amoxicilina em presença de Fe^{3+}	90
Figura 5.19- Avaliação da peroxidação na remoção de COT e DQO do efluente da segunda campanha de amostragem.	91
Figura 5.20- Gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.	93
Figura 5.21- Diagrama de Pareto da influência dos efeitos dos fatores padronizados (ferro II, peróxido e a combinação dos dois) na remoção de COT (%)	94
Figura 5.22- Degradação de COT com o tempo de reação e detalhes da descoloração do efluente com o tempo para tratamento no processo Fenton.	95
Figura 5.23- Varredura de absorbâncias de 200 a 500 nm dos efluentes bruto e tratados com as diferentes condições de reagentes de Fenton testadas.	95
Figura 5.24- Avaliação exploratória da foto-peroxidação (UV) na remoção de DQO do efluente da campanha 2.....	97
Figura 5.25- Gráfico de superfície de resposta da remoção de DQO (%) em função das dosagens de reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) utilizadas no processo de foto-Fenton....	99
Figura 5.26- Diagrama de Pareto da influência dos efeitos dos fatores padronizados (H_2O_2 , Fe^{2+} e a combinação dos dois fatores) na remoção de DQO(%).	100
Figura 5.27- Degradação de DQO do efluente pelo processo de foto-Fenton com o tempo e detalhe para a descoloração do efluente.	101
Figura 5.28- Varredura das absorbâncias nos comprimentos de onda de 200 a 500 nm dos efluentes tratados com as diferentes condições de foto-Fenton e do efluente bruto.	101
Figura 5.29- Porcentagem de biodegradação aeróbia de Zahn Wellens (D_t) para o efluente diluído (A) e para o efluente bruto (B) da primeira campanha de amostragem.	104
Figura 5.30- Porcentagem de biodegradação aeróbia de Zahn Wellens (D_t) para a duplicata (amostra 1 e amostra 2) do efluente da segunda campanha de amostragem.	104
Figura 5.31- Porcentagem de biodegradação anaeróbia (D_t) para o efluente diluído (A) e para o efluente bruto (B).	106
Figura 5.32- Cromatograma dos efluentes após a biodegradação aeróbia do efluente da primeira campanha de amostragem.	107
Figura 5.33- Valores de CE50 após 30 minutos (%) de exposição do efluente bruto e tratados.....	110
Figura 5.34- Valores de UTa após 30 minutos de exposição aos efluentes bruto e tratados.....	110
Figura 5.35- Valores de CE50 após 30 minutos (%) de exposição do efluente bruto e tratados com os processos combinados.....	111
Figura 5.36- Valores de UTa após 30 minutos de exposição aos efluentes bruto e tratados com as rotas combinadas.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Registros de antibióticos encontrados no meio ambiente por pesquisadores de todo o mundo.	9
Tabela 3.2- Resumo das principais tecnologias de oxidação de antibióticos segundo a literatura referenciada.	20
Tabela 3.3- Resumo das principais tecnologias de ozonização de antibióticos segundo a literatura referenciada.	28
Tabela 3.4- Resumo de trabalhos que utilizam a tecnologia de Fenton para águas e efluentes com antibióticos segundo a literatura referenciada.	33
Tabela 3.5- Resumo das principais tecnologias de foto-Fenton de antibióticos segundo a literatura referenciada.	37
Tabela 3.6- Vantagens e desvantagens das técnicas atuais utilizadas para remoção de antibióticos em soluções aquosas e efluentes.	39
Tabela 4.1- Reagentes utilizados nos ensaios de oxidação avançada.	48
Tabela 4.2- Equipamentos utilizados nos ensaios de oxidação avançada.	49
Tabela 4.3- Composição de cada solução estoque de micro e macro nutrientes para a preparação da solução de meio mineral utilizada pela método de <i>Zahn Wellens</i> . .	50
Tabela 4.4- Composição da solução de micro e macro nutrientes utilizada para os ensaios de biodegradação anaeróbia.	52
Tabela 4.5- Resumo do planejamento fatorial para os experimentos de ozonização.	58
Tabela 4.6- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de ozonização.	59
Tabela 4.7- Resumo do planejamento fatorial para os experimentos de Fenton.	62
Tabela 4.8- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de Fenton.	63
Tabela 4.9- Resumo do planejamento fatorial para os experimentos de foto-Fenton.	66
Tabela 4.10- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton.	67
Tabela 4.11- Valores dos insumos utilizados para estimar os custos operacionais das rotas de tratamento propostas por esse trabalho.	69
Tabela 5.1- Características químicas da cefalexina (CEX) e amoxicilina (AMX).	72
Tabela 5.2- Caracterização das amostras de efluentes coletadas nas duas campanhas	74
Tabela 5.3- Exemplos de excipientes utilizados nas diferentes formulações de amoxicilina e cefalexina.	76
Tabela 5.4- Resultados de remoção de COT via oxidação por oxigênio.	77
Tabela 5.5- Dados de taxa de produção de ozônio por minuto ($\text{mg O}_3 \cdot \text{min}^{-1}$) nos três fluxos de oxigênio concentrado testados.	78
Tabela 5.6- Resultados de remoção de COT (%) e consumo de ozônio (%) obtidos nos ensaios de ozonização.	79
Tabela 5.7- Remoções de amoxicilina nos efluentes tratados por ozonização estimadas a partir das análises de HPLC.	83
Tabela 5.8- Dados dos espectros de massas.	89

Tabela 5.9- Resultados de remoção de COT (%), DQO (%) e consumo de H ₂ O ₂ (%) para os ensaios de Fenton.....	92
Tabela 5.10- Remoções de amoxicilina nos efluentes tratados por Fenton estimadas a partir das análises de HPLC.....	96
Tabela 5.11- Resultados de remoção de DQO (%) e consumo de H ₂ O ₂ (%) para os ensaios de foto-Fenton (UV).....	98
Tabela 5.12- Remoções de amoxicilina nos efluentes tratados por foto-Fenton estimadas a partir das análises de HPLC.....	102
Tabela 5.13- Resultados dos ensaios exploratórios combinados.	108
Tabela 5.14- Resumo das condições operacionais e remoções de DQO, amoxicilina e toxicidade dos principais processos estudados.	112
Tabela 5.15- Custos estimados das rotas de tratamento propostas.....	114
Tabela 5.16- Caracterização dos efluentes brutos e tratados.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
CE50	Concentração efetiva média
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DESA	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
DPD	Reagente N, N-dietil-p-fenilenodiamina
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS/MS	Espectrometria de Massa em Tandem
OECD	<i>Organization for Economic Co-Operation and Development</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados

PSM	Processos de Separação por Membranas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotações por Minuto
SMARH Hídricos	Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UTa	Unidade Tóxica Aguda
UV	Radiação Ultravioleta

1 INTRODUÇÃO

Poluentes emergentes têm despertado grande interesse da comunidade técnica e acadêmica, principalmente em países desenvolvidos. Esses contaminantes são definidos na literatura como um grupo de compostos sem legislação específica, cujos efeitos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana, aliados à suas grandes ocorrências, os tornam passíveis de futuras regulamentações (Miralles-Cuevas, Arqués, *et al.*, 2013).

O grupo de contaminantes emergentes inclui um grande número de compostos orgânicos bastante utilizados globalmente, como produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, esteroides, hormônios, detergentes, defensivos agrícolas, plásticos, drogas ilícitas e metabólitos de degradação desses compostos (Miralles-Cuevas, Arqués, *et al.*, 2013; Prieto-Rodriguez *et al.*, 2013). Em alguns casos, essas substâncias podem até ser instáveis e passíveis de rápida modificação estrutural, mas suas altas taxas de transformação são compensadas por suas constantes adições ao meio ambiente (Prieto-Rodriguez *et al.*, 2013). A maior parte dos fármacos utilizados na medicina é excretada de forma inalterada ou apenas parcialmente metabolizada e assim atingem as estações de esgoto e o meio ambiente.

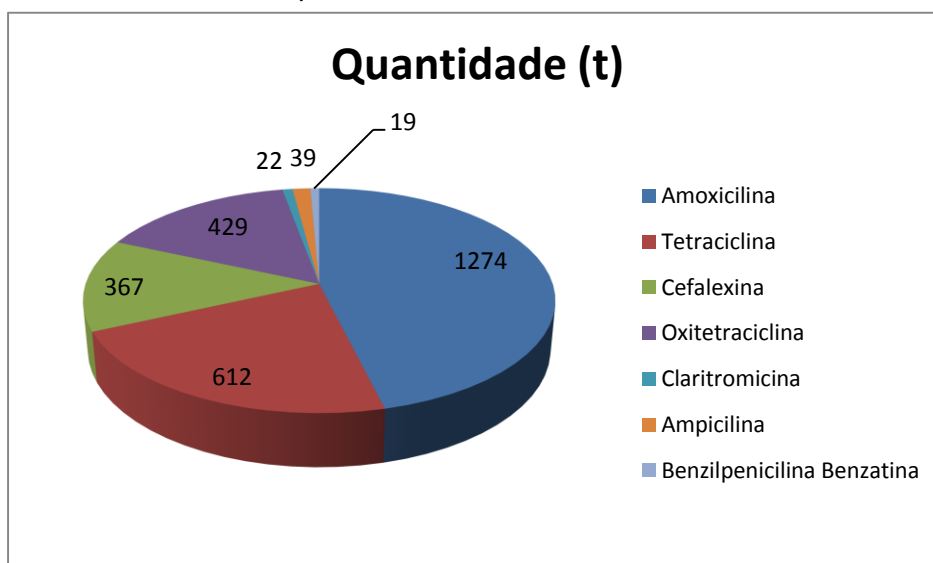
Os antibióticos são fármacos químicos, naturais ou sintéticos que podem eliminar ou evitar a multiplicação de bactérias. Estes fármacos têm sido amplamente utilizados em medicina humana e veterinária para o tratamento de doenças causadas por bactérias e, em alguns casos, para prevenir as infecções bacterianas. Eles são também utilizados como promotores de crescimento em animais que são parte da indústria alimentícia e para o controle de infecções bacterianas na agricultura, em particular no cultivo de cereais (Sarmah *et al.*, 2006; Longhin, 2008).

Informações sobre a produção anual total e uso de medicamentos, incluindo antibióticos, geralmente não estão disponíveis. Conseqüentemente, as estimativas sobre a produção e uso de antibióticos para a saúde humana e agricultura anual são controversas (Sarmah *et al.*, 2006). De acordo com o relatório da *Union of Concerned Scientists*, estima-se que 16 mil toneladas de compostos antimicrobianos foram usados nos Estados Unidos da América, cerca de 93 toneladas de antibióticos utilizados na Nova Zelândia e 14.600 toneladas de antimicrobianos ativos foram usados no Quênia em 2001 (Sarmah *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2011).

A indústria farmacêutica brasileira geralmente importa os princípios ativos dos polos de produção (Índia, China, Europa e Estados Unidos) e formula os antibióticos nas dosagens usadas pela medicina humana e veterinária no país. Em 2010, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a Resolução nº 44, a qual regulamenta a venda e prescrição de antibióticos no Brasil, diminuindo o uso indiscriminado dessa classe de fármacos e com isso buscando evitar o aparecimento de bactérias super-resistentes aos antibióticos. Mesmo com a norma em vigor, os antibióticos continuam sendo detectados frequentemente no meio ambiente, como em águas naturais, sedimentos de rios, águas residuárias e até em águas tratadas (Teixeira, 2014).

Dados obtidos junto ao Ministério de Desenvolvimento, Indústria e Comércio (Mdic, 2014) mostram que o Brasil importou em 2013 mais de 37 milhões de dólares em medicamentos com o princípio ativo da Amoxicilina e seus sais, mais de 25 milhões de dólares em tetraciclina e seus sais, mais de 21 milhões de dólares em medicamentos com o princípio ativo cefalexina (monidrato de cefaclor, monidrato de cefalexina e cefalotina sódica), quase 7 milhões de dólares em oxitetraciclina, mais de 5 milhões de dólares em claritromicina, quase 2 milhões de dólares em ampicilina e seus sais e mais de 1 milhão de dólares em benzilpenicilina benzatina. A Figura 1.1 a seguir mostra as quantidades (em toneladas) desses princípios ativos importados pelo Brasil no ano de 2013.

Figura 1.1- Quantidades de princípios ativos de alguns antibióticos beta-lactâmicos importados pelo Brasil no ano de 2013.



Os antibióticos β -lactâmicos (derivados de penicilina, cefalosporinas, monobactamas e carbapenens) são um dos mais importantes grupos de antibióticos, e o seu consumo corresponde a 50-70% do montante total de antibióticos aplicados em medicina humana e veterinária na maioria dos países (Gozlan *et al.*, 2013). Nesse sentido, Wirtz *et al.* (2010) estudaram as vendas de antibióticos no setor de varejo entre 1997 e 2007 em oito países latino americanos (Argentina, Brasil, Chile, Colômbia, México, Peru, Uruguai e Venezuela). Os autores verificam que as penicilinas (β -lactâmicos) foram a classe de compostos antibióticos mais utilizados nos países estudados (Wirtz *et al.*, 2010).

No entanto, estes fármacos não são metabolizados completamente no corpo de animais ou de pessoas e, por conseguinte, chegam a efluentes urbanos. Além disso, o descarte inadequado de medicamentos e efluentes farmacêuticos contamina continuamente o meio ambiente, incluindo águas superficiais, águas subterrâneas e solos (Wang *et al.*, 2011). Assim, os antibióticos são poluentes abundantes no meio ambiente (Andreozzi *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2013) porém são geralmente encontrados em águas em baixas concentrações, variando de nanogramas a microgramas por litro (Kolpin *et al.*, 2002; Andreozzi *et al.*, 2005).

A amoxicilina é uma penicilina de largo espectro que é amplamente utilizada na medicina humana e veterinária. Esta droga e seus metabólitos são comumente encontrados em efluentes de estações de tratamento de esgotos e sua concentração de até $120 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ foi relatada durante uma campanha de monitoramento na Itália (Andreozzi *et al.*, 2004). Um trabalho recente detectou cinco produtos de degradação de amoxicilina em concentrações de até $0,5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pelos seus espectros de UV, MS/MS e RMN (obtidos a partir de compostos puros isolados previamente por HPLC) em efluente secundário e águas subterrâneas de um poço localizado abaixo de campos agrícolas continuamente irrigados com efluentes secundários (Gozlan *et al.*, 2013). No Brasil, Locatelli e colaboradores (2011) encontraram até $1284 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ de amoxicilina em águas superficiais da bacia hidrográfica de Atibaia, São Paulo (Locatelli *et al.*, 2011).

Assim, as operações de fabricação da indústria farmacêutica e o uso terapêutico desses medicamentos em humanos e animais podem ser importantes fontes de antibióticos em água naturais (Zheng *et al.*, 2010). Alguns pesquisadores estimam que cerca da metade do efluente

farmacêutico produzido no mundo é lançado em corpos d'água sem qualquer tratamento (Deegan, 2011; Monteagudo *et al.*, 2013). Quando os efluentes farmacêuticos são tratados, são utilizadas técnicas que podem ser ineficientes para a degradação dos compostos recalcitrantes presentes.

O tratamento biológico de efluentes é o método mais econômico e, por conseguinte, o mais utilizado pelas indústrias. Entretanto, essa tecnologia se mostrou ineficiente para a remoção de todos os constituintes potencialmente perigosos dos efluentes farmacêuticos. Assim, a aplicação de processos não-biológicos tais como os processos oxidativos avançados (POA) é necessária para a destruição desses poluentes persistentes (Perez-Moya *et al.*, 2010; Michael *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2013; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido estudados para degradar antibióticos em soluções sintéticas e misturas controladas (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Ozonização (Akmehmet Balcioğlu e Ötker, 2003; Rosal *et al.*, 2008; Lin *et al.*, 2009), reação de Fenton (Perez-Moya *et al.*, 2010), foto-Fenton (Bautitz e Nogueira, 2007; Gonzalez *et al.*, 2009; Perez-Moya *et al.*, 2010), foto-Fenton solar (Bautitz e Nogueira, 2007; Gonzalez *et al.*, 2009; Trovo *et al.*, 2011; Miralles-Cuevas, Arqués, *et al.*, 2013; Monteagudo *et al.*, 2013), fotólise com peróxido de hidrogênio (Gonzalez *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2011; Yao *et al.*, 2013), entre outros POA foram reportados como eficientes para a degradação desses compostos na literatura.

Poucos trabalhos, porém, estudaram a destruição de misturas de antibióticos e uma quantidade ainda menor estudou efluentes reais (Monteagudo *et al.*, 2013). Keen e Linden (2013) mostraram em seu trabalho a importância de se realizar ensaios com os efluentes reais, uma vez que a matriz do efluente real pode induzir reações complexas e aumentar o efeito sequestrante dos radicais hidroxilas gerados, comparativamente ao que ocorre em efluentes sintéticos (Keen e Linden, 2013).

Neste contexto, o estudo e o desenvolvimento de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes farmacêuticos reais é de relevância científica e industrial. Espera-se, ao fim do estudo, ter uma tecnologia viável desenvolvida em escala de laboratório que seja capaz de destruir os compostos antibióticos presentes no efluente, a fim de que possa ser futuramente escalonada e transferida para a indústria farmacêutica.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo geral*

O objetivo geral desta pesquisa é aplicar processos oxidativos avançados (ozonização, ozonização assistida com peróxido de hidrogênio, Fenton e foto-Fenton) para o tratamento de um efluente real de produção de antibióticos de uma indústria farmacêutica.

2.2 *Objetivos específicos*

- investigar a remoção da carga orgânica e dos compostos antibióticos alvo por meio do tratamento com ozonização, ozonização assistida com peróxido de hidrogênio, Fenton e foto-Fenton;
- avaliar a influência do fluxo de oxigênio e do pH no processo de ozonização;
- avaliar a influência da concentração de ferro ferroso e peróxido de hidrogênio nos processos de Fenton e foto-Fenton;
- avaliar a biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia do efluente bruto;
- avaliar a toxicidade do efluente bruto e tratado com cada processo oxidativo avançado estudado;
- investigar o desempenho dos processos combinados de oxidação biológica e oxidação avançada para a degradação do efluente real.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A contextualização de temas relevantes para o desenvolvimento deste trabalho foi realizada nessa revisão. A pesquisa bibliográfica aborda temas como contaminantes emergentes e efluentes farmacêuticos, os tratamentos convencionais que são realizados para essa classe de águas residuárias além dos processos oxidativos avançados e suas utilizações para a oxidação de antibióticos.

3.1 Contaminantes Emergentes e Efluentes Farmacêuticos

Poluentes emergentes são definidos na literatura como um grupo de compostos sem regulamentação legislatória específica cujos efeitos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana aliados à grande ocorrência no ambiente os tornam passíveis de futuras regulamentações (Miralles-Cuevas, Arques, *et al.*, 2013), e têm despertado grande interesse, principalmente em países desenvolvidos.

Alguns autores (Abdelmelek *et al.*, 2011; Teixeira, 2014) dizem que esses contaminantes são chamados de emergentes devido ao fato de serem pouco estudados e estarem cada vez mais presentes no meio ambiente. Parte da comunidade científica, porém, diz que os contaminantes emergentes são substâncias potencialmente tóxicas, encontradas nos corpos d'água e solos em baixas concentrações (ng.L^{-1} ou $\mu\text{g.L}^{-1}$) das quais os efeitos ou a presença no meio ambiente são ainda pouco conhecidos (Zheng *et al.*, 2010; Biñ e Sobera-Madej, 2012). Tais poluentes podem ser chamados emergentes devido à preocupação que trazem à medida que o conhecimento é adquirido por meio dos estudos recentes (Teixeira, 2014).

O grupo de contaminantes emergentes inclui um grande número de compostos produzidos pela ação antrópica e natural, como produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, esteroides, hormônios, detergentes, pesticidas, plásticos, drogas ilícitas e os metabolitos de degradação desses compostos (Miralles-Cuevas, Arques, *et al.*, 2013; Prieto-Rodriguez *et al.*, 2013). Esses compostos podem até ser muitas vezes instáveis, mais suas altas taxas de transformação são compensadas pela constante introdução desses compostos no meio ambiente (Prieto-Rodriguez *et al.*, 2013).

Os antibióticos também são considerados problemas ambientais emergentes devido às suas características refratárias e toxicidade ao meio ambiente, mesmo quando em baixas concentrações (Deegan, 2011; Trovo *et al.*, 2011; Monteagudo *et al.*, 2013). A presença de vestígios deste tipo de

produto farmacêutico no ambiente pode induzir o desenvolvimento de agentes patogênicos resistentes aos antibióticos (Michael *et al.*, 2012) que podem interferir no equilíbrio ecológico (Balcioglu e Ötker, 2003). Ainda, esses genes de resistência podem ser transmitidos por diversas gerações de micro-organismos, ameaçando a saúde humana e animal (Bautitz e Nogueira, 2007; Homem e Santos, 2011).

A maior parte dos fármacos utilizados na medicina humana e veterinária é excretada de forma inalterada ou apenas parcialmente metabolizada. Essa é uma das formas que esses compostos encontram para atingir as estações de esgoto e o meio ambiente. Dentre esses produtos excretados de forma inalterada, os antibióticos são um importante grupo de compostos estáveis no organismos e que são excretados sem grandes alterações. De 70 a 90% do antibiótico *beta*-lactâmico cefalexina ingerido, por exemplo, é excretado inalterado na urina cerca de 6 horas após a sua ingestão (Liu *et al.*, 2011).

Os efluentes de indústrias farmacêuticas representam uma outra grande forma de contaminação dos recursos hídricos e meio ambiente com compostos antibióticos (Zheng *et al.*, 2010). Além disso, o descarte inadequado de medicamentos contamina continuamente o meio ambiente, incluindo águas superficiais, águas subterrâneas e solos (Wang *et al.*, 2011).

Pesquisadores da Espanha mostraram que as estações de tratamento de efluentes convencionais podem não remover completamente os resíduos de antibióticos. O trabalho relata que o lançamento de fármacos chegou a alcançar centenas de gramas por dia em apenas uma das estações de tratamento estudada em Barcelona, lançando os contaminantes residuais nos corpos d'água receptores (Radjenović *et al.*, 2009). Ainda, sugere-se que os antibióticos estão entre os fármacos mais encontrados no ambiente aquático pois a natureza antimicrobiana desses compostos dificulta as suas remoções efetivas pelas plantas de tratamento de esgotos equipadas com tratamentos biológicos (Garcia-Segura *et al.*, 2014).

Os mananciais podem ser atingidos ainda por antibióticos provenientes de outras rotas. O trabalho de Zhou *et al* (2013) mostra que criações de suínos e bovinos são importantes fontes de contaminação do meio ambiente por antibióticos. Mostraram que, por dia, cada porco pode excretar 18,2 mg de antibiótico e cada cabeça de gado pode excretar 4,24 mg. Depois de contaminarem solos

e águas superficiais, esses contaminantes podem também ser carregados para as águas subterrâneas (GARCIA *et al.*, 2013; TERNES, 1998).

Após os fármacos chegarem ao meio ambiente, essa contaminação se torna extensiva, pois são adsorvidos em sedimentos ou lixiviados para mananciais subterrâneos. O trabalho de Sukul *et al.* (2008) mostra que a sulfadiazina, quando em contato direto com o solo, tem o potencial de alcançar os corpos d'água, mas esse potencial é reduzido quando matéria orgânica fresca é colocada no terreno.

Senta e colaboradores (2013) realizaram um estudo abrangente sobre a ocorrência e destino de várias classes de antibióticos em águas residuais municipais na Croácia, incluindo sulfonamidas, trimetoprima, fluoroquinolonas e macrolídeos. Esse trabalho analisou as frações de fármacos dissolvidas no efluente além das frações presentes na fase sólida (lodo). O trabalho constatou a presença de 2 a 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de antibióticos de uso humano em efluentes domésticos brutos. A pesquisa verificou também que as ETEs não conseguem remover de maneira eficiente todos os fármacos que chegam nas águas residuais, e que a remoção varia de acordo com o antibiótico a ser removido, o teor de sólidos do esgoto, a vazão no sistema, entre outros. (Senta *et al.*, 2013).

A fim de elucidar a ocorrência de antibióticos no meio ambiente, a Tabela 3.1 a seguir apresenta registros de antibióticos encontrados em águas e em efluentes por pesquisadores de todo o mundo. É possível observar a ocorrência de amoxicilina e cefalexina em águas e em efluentes na ordem de concentração de microgramas por litro.

Tabela 3.1- Registros de antibióticos encontrados no meio ambiente por pesquisadores de todo o mundo.

Antibiótico	Concentração	Amostra Analisada	País	Referências
Ácido nalidíxico	1,73 – 30,84 µg.L ⁻¹	13 pontos de coleta na bacia do Rio Umgeni, incluindo águas superficiais, efluente sanitário bruto e efluente sanitário tratado.	África do Sul	(Agunbiade e Moodley, 2014)
Amoxicilina	120 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário tratado	Itália	(Andreozzi <i>et al.</i> , 2004)
Amoxicilina	<0,1 - 1284 ng.L ⁻¹	Água superficial da bacia hidrográfica de Atibaia, SP, Brasil.	Brasil	(Locatelli <i>et al.</i> , 2011)
Amoxicilina	0,64 – 1330 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário bruto, tratado e água do mar	Hong Kong	(Minh <i>et al.</i> , 2009)
Amoxicilina	216 - 258 ng.L ⁻¹	Efluente hospitalar, efluente sanitário após tratamento biológico e efluente sanitário após tratamento terciário	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Ampicilina	2,52 – 14,48 µg.L ⁻¹	13 pontos de coleta na bacia do Rio Umgeni, incluindo águas superficiais, efluente sanitário bruto e efluente sanitário tratado.	África do Sul	(Agunbiade e Moodley, 2014)
Azitromicina	75 – 405 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Klamerth <i>et al.</i> , 2013)
Azitromicina	85 – 592 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário e efluente hospitalar	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Cefalexina	6,1 – 5000 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário bruto, tratado e água do mar	Hong Kong	(Minh <i>et al.</i> , 2009)
Cinco produtos de degradação da Amoxicilina	Até 0,5 µg.L ⁻¹	Efluente sanitário tratado e água subterrânea	Israel	(Gozlan <i>et al.</i> , 2013)
Ciprofloxacino	0,192 – 1,510 µg.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Klamerth <i>et al.</i> , 2013)
Ciprofloxacino	54 – 7494 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário e efluente hospitalar	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Claritromicina	113 – 973 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário e efluente hospitalar	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Claritromicina	Até 120 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário bruto e tratado	Espanha	(Jelic <i>et al.</i> , 2011)
Cloranfenicol	0,29 – 7,15 ng.L ⁻¹	água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)

Antibiótico	Concentração	Amostra Analisada	País	Referências
Enrofloxacina	1,6 – 1670 µg.L ⁻¹	Reservatório de água para uso em fazendas de criação de animais e efluentes dessas fazendas	Polônia	(Gbylik-Sikorska <i>et al.</i> , 2015)
Espiramicina	<1,9 – 58,81 ng.L ⁻¹	água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)
Lincomicina	104 -304 µg.L ⁻¹	Reservatório de água para uso em fazendas de criação de animais e efluentes dessas fazendas	Polônia	(Gbylik-Sikorska <i>et al.</i> , 2015)
Ofloxacino	0,566 – 2,299 µg.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Klamerth <i>et al.</i> , 2013)
Ofloxacino	2,978 – 10,368 µg.L ⁻¹	Efluente hospitalar	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Ofloxacino	63 – 524 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Oxitretraciclina	0,20 – 19,93 ng.L ⁻¹	Água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)
Penicilina G	<0,40 – 5,59 ng.L ⁻¹	Água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)
Sulfacetamida	1,32 – 43,10 ng.L ⁻¹	Água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)
Sulfametoxazol	<0,11 – 7,23 ng.L ⁻¹	Água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)
Sulfametoxazol	0,219 – 1,879 µg.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Klamerth <i>et al.</i> , 2013)
Sulfametoxazol	0,19 – 58,7 µg.L ⁻¹	Reservatório de água para uso em fazendas de criação de animais e efluentes dessas fazendas	Polônia	(Gbylik-Sikorska <i>et al.</i> , 2015)
Sulfapiridina	50 – 734 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Klamerth <i>et al.</i> , 2013)
Sulfapiridina	32 – 159 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Gros <i>et al.</i> , 2013)
Tetraciclina	0,14 – 14,05 ng.L ⁻¹	Água superficial	China	(Li <i>et al.</i> , 2014)
Tetraciclina	0,64 – 5,68 µg.L ⁻¹	13 pontos de coleta na bacia do Rio Umgeni, incluindo águas superficiais, efluente sanitário bruto e efluente sanitário tratado.	África do Sul	(Agunbiade e Moodley, 2014)
Tiamulina	66,8 µg.L ⁻¹	Reservatório de água para uso em fazendas de criação de animais e efluentes dessas fazendas	Polônia	(Gbylik-Sikorska <i>et al.</i> , 2015)

Antibiótico	Concentração	Amostra Analisada	País	Referências
Trimetoprim	26 – 596 ng.L ⁻¹	Efluente sanitário	Espanha	(Klamerth <i>et al.</i> , 2013)

3.2 Tratamentos Convencionais de Efluentes Farmacêuticos

A legislação que aborda o lançamento de efluentes no Brasil é a Resolução CONAMA Nº 430/2011 (Brasil, 2011). Esta resolução contempla os limites máximos de vários parâmetros, incluindo os valores de carga orgânica que pode ser lançada. Essa carga orgânica é medida em termos de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

Em Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG) definiram a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em Minas Gerais, entre outras providências. A DN COPAM/CERH-MG nº 01 é considerada mais restritiva que a Resolução CONAMA nº430, uma vez que apresenta valores máximos permissíveis menores e determina condições para um maior número de parâmetros.

Porém, infelizmente, não existem limites de lançamento de águas residuais que contém antibióticos em legislações no Brasil e no exterior, e o único parâmetro relativo aos poluentes que é acompanhado é a carga orgânica dos efluentes.

O processo de tratamento de efluentes tradicionalmente utilizado nas indústrias farmacêuticas consiste em um tratamento físico-químico seguido de um processo biológico. O tratamento físico-químico é destinado à remoção de sólidos em suspensão e coloides por processos físicos (sedimentação, filtração, flotação), físico-químicos (coagulação e floculação) ou por sistemas combinados. Após o tratamento primário (físico-químico), o tratamento secundário (biológico) consiste na degradação da matéria orgânica biodegradável solúvel por micro-organismos aeróbios ou anaeróbios (Baptistucci, 2012).

3.2.1 Tratamento físico-químico

As etapas de coagulação e floculação podem ser utilizadas em ETEs para remover coloides e até algumas partículas dissolvidas por meio da aglomeração dessas matérias em partículas maiores que possam ser posteriormente removidas por sedimentação ou filtração. A aglomeração se deve à adição de produtos químicos que desestabilizam as cargas superficiais das partículas e promovem o contato das espécies hidrolisadas com os sólidos presentes no efluente.

A coagulação é o processo de desestabilização das partículas coloidais de modo que o crescimento da partícula possa ocorrer em consequência das colisões entre partículas. O papel do coagulante é desestabilizar a suspensão coloidal reduzindo todas as forças atrativas e permitindo a agregação das partículas. A etapa de coagulação é realizada em processos de mistura rápida para que o agente coagulante seja rapidamente distribuído por todo o efluente. Os coagulantes mais comuns são sais de ferro ou de alumínio, cal e polímeros orgânicos sintéticos. Esses produtos possuem cargas positivas e neutralizam as cargas das partículas em suspensão, normalmente negativas, proporcionando a formação de flocos.

Para aumentar o tamanho das partículas, o processo de coagulação é seguido pelo de floculação, quando ocorre a formação de flocos grandes e estáveis que auxiliam na remoção de sólidos em suspensão e partículas coloidais. A floculação é favorecida em condições de agitação suave, para proporcionar a aglomeração dos coloides e evitar a quebra dos flocos formados. Nesta etapa, pode ocorrer a adição de produtos químicos suplementares (floculantes ou coadjuvantes – exemplo: polímeros orgânicos com elevado peso molecular) que estimulam a formação de flocos maiores e com maior velocidade de sedimentação.

Diversos pesquisadores têm mostrado que antibióticos beta-lactâmicos podem formar complexos organometálicos com diversos metais, incluindo o Fe^{3+} (Shoukry, 1992; Fernández-González *et al.*, 2005; Zayed e Abdallah, 2005; Longhin, 2008; Hassan, 2012) não solúveis em água, o que possibilitaria uma remoção desses compostos pelo processo de coagulação/floculação em condições operacionais apropriadas. Esse processo, porém, não degrada o composto farmacêutico, apenas o transfere para a fase sólida (lodo), que deve ser posteriormente tratada ou corretamente destinada.

3.2.2 Tratamento biológico

O tratamento biológico consiste na degradação da matéria orgânica biodegradável por micro-organismos aeróbios ou anaeróbios. De certa maneira, estes métodos biológicos reproduzem os processos naturais que ocorrem em corpos d'água que recebem cargas de matéria orgânica (processos de autodepuração).

Nas ETEs, o processo de conversão da matéria orgânica por micro-organismos ocorre em sistemas controlados e projetados para ocorrer em taxas mais elevadas que a autodepuração natural. Essa é a

metodologia mais utilizada para o tratamento de efluentes sanitários e industriais devido a boa relação de custo-benefício proporcionada por essa técnica.

Os principais organismos envolvidos na estabilização da matéria orgânica de efluentes e esgotos são as bactérias, além de fungos, protozoários, algas e helmintos. Entretanto, em contato com efluentes ricos em antibióticos, esses organismos podem não conseguir degradar essas moléculas, devido à toxicidade que esses contaminantes podem apresentar aos micro-organismos ou a dificuldade que os mesmos podem ter para degradar substâncias sintéticas (Teixeira, 2014).

Pesquisadores têm constatado que grande parte da remoção de antibióticos que acontece em ETEs que utilizam o tratamento biológico é proporcionada pela sorção desses contaminantes no lodo. Ou seja, esses contaminantes não são destruídos, apenas são transferidos do efluente líquido para a fase sólida (lodo) (Radjenović *et al.*, 2009; Jelic *et al.*, 2011; Senta *et al.*, 2013).

Nesse sentido, o trabalho de Senta e colaboradores (2013) constatou a presença de 2 a 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de diversas classes de antibióticos em esgoto doméstico bruto na Croácia (sulfonamidas, trimetoprima, fluoroquinolonas e macrolídeos) e verificou que as ETEs locais não conseguem remover de maneira eficiente todos os fármacos que chegam nas águas residuais. A remoção geral de antibióticos variou de 0% (trimetoprima) a 85% (norfloxacino). A parte atribuída a transformação biológica foi baixa em todos os casos (menor que 30% da destruição total desses fármacos), ultrapassando 30% de remoção apenas para sulfametoxazol (32%) e claritromicina (55%).

3.3 Biodegradabilidade de efluentes

Os processos biológicos são as tecnologias mais utilizadas para o tratamento de efluentes e esgotos e os Processos Oxidativos Avançados (POA) são utilizados para o tratamento de águas residuais tóxicas ou não biodegradáveis, porém a intensidade e duração dos POA pode influenciar diretamente sobre os custos do tratamento e a eficiência da mineralização dos compostos.

A fim de minimizar os custos envolvidos e aproveitar as vantagens dos dois tratamentos, as combinações de POA e processos biológicos vem sendo amplamente estudada (Malato *et al.*, 2009; Vilar *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2013). Para viabilizar tal combinação, atenção especial deve ser dada para a determinação da biodegradabilidade da mistura de intermediários gerados durante o

tratamento de efluentes recalcitrantes e perigosos por oxidação avançada, que se baseia em testes de biodegradabilidade (De Araújo e Schneider, 2008). Ainda, a biodegradabilidade é um parâmetro chave na avaliação dos perigos dos produtos químicos e águas residuais. Alta biodegradabilidade implica em uma tendência reduzida de bioacumulação ou persistência no ambiente (Stolte *et al.*, 2012).

A fim de avaliar a biodegradabilidade de efluentes, vários métodos como o teste de *Zahn-Wellens*, razão DBO₅/DQO, teste de respirometria e o teste com *Pseudomonas putida*, foram propostos por organizações internacionais, como a OECD e a ISO. Estas avaliações de biodegradação são divididas em três grandes grupos: testes de biodegradabilidade imediata, ensaios de biodegradabilidade inerente e ensaios de simulação. O *Zahn-Wellens* (Oecd, 1992) é um teste de biodegradabilidade inerente que avalia o potencial de biodegradabilidade de substâncias orgânicas, não voláteis e solúveis em água, expostas a elevadas concentrações de micro-organismos e nutrientes durante 28 dias (Pagga, 1997; De Araújo e Schneider, 2008).

O teste de *Zahn-Wellens* prevê o comportamento da degradação de matéria orgânica de um efluente em uma estação de tratamento de lodos ativados, uma vez que as condições experimentais são semelhantes a este processo. Resultados baixos de biodegradabilidade obtidos em um teste de biodegradação inerente são considerados suficientemente indicativos para baixa biodegradabilidade. Porém, os resultados positivos não são necessariamente preditivos da biodegradabilidade em condições de tratamento reais, pois uma superestimação significativa do grau de remoção de matéria orgânica por esses testes foi relatada na literatura. Uma ETE real pode não receber os efluentes diluídos (o método de *Zahn-Wellens* requer um efluente com carga orgânica dentro de uma faixa específica), pode não ter todos os nutrientes que são adicionados neste procedimento, e pode não ter todo o tempo de residência proposto pela metodologia *Zahn-Wellens* (Mascolo *et al.*, 2010).

Ballesteros Martin *et al.* (2010) compararam quatro testes de biodegradabilidade (bioensaios com *Pseudomonas putida*, teste de *Zahn-Wellens*, DBO₅/DQO e ensaio de respirometria) para determinar o aumento da biodegradabilidade de uma mistura de pesticidas tratados considerando a repetibilidade e precisão de cada teste avaliado. Os autores concluíram que os testes de *P. putida* e *Zahn-Wellens* apresentaram maior repetibilidade e precisão.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos, não tratáveis por meio de técnicas convencionais, devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (Comninellis *et al.*, 2008; Oller *et al.*, 2011; Marcelino, 2013).

São técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a geração *in situ* de espécies derivadas do oxigênio altamente oxidantes, capazes de promover a degradação parcial ou total da matéria orgânica (An *et al.*, 2010; Bottrel, 2012). Os radicais atacam as moléculas orgânicas pela adição do radical a sistemas insaturados, abstração do átomo de hidrogênio e transferência direta de elétrons (An *et al.*, 2010).

Dentre os principais radicais oxidantes gerados nos POA, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é o mais estudado, devido ao seu alto poder reativo e baixa seletividade. O potencial de redução do radical $\bullet\text{OH}$ (2,80 V) é maior do que o dos oxidantes comumente usados (cloro, hipoclorito e ozônio), perdendo apenas para o flúor (3,03 V) (Glaze e Kang, 1989; Comninellis *et al.*, 2008). Dessa forma, esses processos possuem uma elevada eficiência, podendo alcançar a mineralização dos contaminantes orgânicos de um efluente, transformando-os em CO_2 e ácidos minerais.

Os POA podem ser divididos em dois grupos, os que envolvem reações homogêneas, como os processos que utilizam O_3 , H_2O_2 , radiação UV ou visível e os que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos metálicos (catalisadores a base de ferro ou dióxido de titânio, por exemplo), irradiados ou não (Comninellis *et al.*, 2008; Amorim *et al.*, 2013).

A versatilidade dos POA está no fato de que os radicais hidroxilas podem ser gerados a partir de diferentes caminhos. Pesquisas têm sido desenvolvidas com várias combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas para gerar radicais hidroxilas para aplicação em tratamento de efluentes industriais.

Os processos mais comuns são o reagente de Fenton (H_2O_2 e ferro), que pode ser ainda irradiado ou eletrizado (Foto-Fenton e Eletro-Fenton), a ozonização (que pode ser combinada com H_2O_2 , radiação UV e catalisadores), a fotocatalise heterogênea (com TiO_2 ou outros catalisadores) com

UV ou luz solar e a peroxidação (H_2O_2), que pode ser também irradiada. A Figura 3.1 mostra os principais meios atualmente conhecidos para obtenção dos radicais hidroxila.

Figura 3.1- Principais formas de obtenção de radicais hidroxilas por Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: Adaptado de Dezotti (2008).

A alta reatividade do radical hidroxila é a principal vantagem atribuída a sua utilização, uma vez que ele é prontamente consumido por meio da degradação de um amplo espectro de poluentes. Entretanto, essa vantagem é também um inconveniente importante, pois, como os radicais hidroxila são não seletivos, eles também reagem com espécies não poluentes. Dessa forma, uma vez formados, esses radicais podem ser perdidos por meio da reação com espécies matriciais. Matrizes comuns incluem ácidos húmicos e fúlvicos presentes em águas naturais, assim como espécies inorgânicas presentes nos efluentes. Devido às concentrações relativamente altas dessas espécies, a reação com os poluentes requer, geralmente, a formação de uma grande quantidade de radicais. Este fato é a maior limitação da degradação dos poluentes pelo POA, aumentando a demanda por reagentes e resultando no aumento dos custos envolvidos no processo de tratamento (Comninellis *et al.*, 2008; Marcelino, 2013).

Os processos oxidativos avançados têm se mostrado eficientes para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes e têm sido amplamente estudados pela comunidade acadêmica internacional e nacional (Perez-Moya *et al.*, 2010; Michael *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2013; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Dentre as principais tecnologias avançadas estudadas para a degradação de antibióticos, destacam-se os processos de ozonização, Fenton e foto-Fenton.

Bautitz e Nogueira (2007) investigaram a degradação de cloridrato de tetraciclina em água e em esgoto tratado por processo de foto-Fenton solar e com luz negra ($\lambda_{\text{máx.}} = 365 \text{ nm}$) em pH de 2,5. A utilização de ferrioxalato como fonte de ferro no processo de foto-Fenton solar favoreceu a degradação do antibiótico. A degradação total do antibiótico dissolvido no esgoto foi atingida com um minuto de irradiação pelo processo de foto-Fenton solar com ferrioxalato. A evolução da concentração de matéria orgânica foi avaliada por meio de análises de Carbono Orgânico Total (COT) e a concentração de tetraciclina foi avaliada por meio de cromatografia líquida (HPLC) e espectrofotometria UV/Visível.

Gonzales *et al.* (2009) estudaram a destruição de sulfametoxazol por diversos processos oxidativos avançados. Foram utilizados os processos de fotólise (UV), fotólise com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) e foto-Fenton com UV artificial e com luz solar. A concentração do antibiótico foi quantificada por meio de cromatografia líquida e HPLC-UV. As maiores degradações (remoção de COT= 62,3%; remoção de DQO = 79,1%) foram obtidas pelo processo de UV/H₂O₂ com lâmpada que emite radiação no comprimento de onda de 254 nm, concentração de peróxido de 200 mg·L⁻¹ e mais de 6 horas de reação. Os autores indicaram que o uso da luz solar pode ser uma opção interessante, uma vez que foram obtidos resultados satisfatórios nos experimentos de foto-Fenton solar em comparação com os de irradiação artificial.

Vasconcelos (2011) estudou a degradação de amoxicilina por reagente de Fenton em efluente sintético, em efluente de indústria farmacêutica e em efluente enriquecido com o fármaco. A autora indicou a diferença do comportamento da solução sintética e dos efluentes farmacêuticos coletados em diferentes pontos (bruto e após o processo de hidrólise e acidificação para a quebra do anel β -lactâmico). Foram observadas remoções de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) de até 75% em um tempo máximo de 120 min (Vasconcelos, 2011).

Os produtos de degradação da amoxicilina foram identificados em 2005 por Nägele e Moritz por cromatografia líquida associada a espectrometria de massas em *tandem* por interface de ionização por *electrospray* (LC/ESI-TOF). Quando a amoxicilina é hidrolisada pela abertura do anel beta-lactâmico, o intermediário ácido penicilâmico é formado em soluções fracamente ácidas ou neutras, com posterior transformação ao ácido penicilóico em meios alcalinos e ácido penicilínico em condições ácidas (Nägele e Moritz, 2005).

Vários outros estudos de degradação de antibióticos têm sido realizados, e a Tabela 3.2 a seguir traz um resumo de trabalhos que utilizaram as principais tecnologias de oxidação de antibióticos segundo a literatura referenciada.

Tabela 3.2- Resumo das principais tecnologias de oxidação de antibióticos segundo a literatura referenciada.

Antibióticos estudados	Tratamento empregado	Principais materiais e métodos	Principais resultados	Referência
Ceftriaxona sódica, penicilina VK e enrofloxacino	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ nas três soluções sintéticas dos antibióticos isolados.	Reator tipo coluna de bolhas. Diferentes valores de pH (3-10,6) ajustados com soluções tampão. Acompanhamento com COT e espectrofotometria UV/Visível.	100% de remoção de penicilina VK.	(Akmehmet Balcıođlu e Ötker, 2003)
Benzilpenicilina procaína (Penicilina procaína G)	Fenton-like (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂) e foto-Fenton-like (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV _A).	Reação de 30 min em pH 3. DQO ₀ = 600 mg·L ⁻¹ ; COT ₀ = 450 mg·L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 25 mM; [Fe ³⁺] = 1,5 mM.	56% de remoção de DQO e 42% de remoção de COT.	(Arslan-Alaton e Gurses, 2004)
Sulfametoxazol, sulfadimetoxina, sulfametazina, tilosina e eritromicina	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ em efluente sintético e real.	Reator tipo coluna de bolhas. Valores de pH (3-11) ajustados e mantidos constantes com soluções tampão. Acompanhamento por HPLC-MS/MS.	Degradação completa (> 99%) dentro de 20 min para todos os compostos com dosagem de 0,17 gO ₃ ·min ⁻¹ .	(Lin <i>et al.</i> , 2009)
Sulfametazina	Fenton e foto-Fenton em solução sintética do antibiótico.	Acompanhamento por COT e HPLC-UV/DAD. Avaliação de toxicidade com <i>E. coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i> .	100% de remoção do SMT em menos de 2 min de reação. Toxicidade aumentou no início do processo de foto-Fenton.	(Perez-Moya <i>et al.</i> , 2010)
Amoxicilina	Fenton em solução sintética do antibiótico.	Concentração de antibiótico de 450 µg·L ⁻¹ ; pH = 3,5. Acompanhamento por HPLC. Condições ótimas: [H ₂ O ₂] = 3.50–4.28 mg·L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] = 254–350 µg·L ⁻¹ e T=20–30 °C	Remoção total da amoxicilina após 30 min de reação nas condições ótimas.	(Homem <i>et al.</i> , 2010)
Amoxicilina	Foto-Fenton solar com em solução sintética do antibiótico em simulador solar (Suntest CPS+).	Utilização de ferrioxalato e sulfato de ferro heptahidratado como fonte de ferro, pH entre 2,5 e 2,8. Acompanhamento por HPLC(LC-ESI-TOF-MS) e TOC. Avaliação de toxicidade por <i>Vibrio Fischer</i> e <i>Daphnia magna</i> .	O uso de oxalato, apesar de aumentar a eficiência do processo, atribuiu toxicidade a <i>Daphnia magna</i> .	(Trovo <i>et al.</i> , 2011)
Oxitetraciclina, doxiciclina e ciprofloxacina	UV e UV/ H ₂ O ₂ em soluções sintéticas dos antibióticos isolados com água superficial, de abastecimento e esgoto tratado.	Reator de 500 mL com lâmpada de Hg de baixa pressão de 11 W. Acompanhamento com COT, HPLC e espectrofotometria UV/Visível. Avaliação de toxicidade por <i>Vibrio fischer</i> .	Toxicidade aumentou com UV e foi nula após exposição de 11448 mJcm ⁻² no tratamento com UV/ H ₂ O ₂ (10% de mineralização).	(Hu <i>et al.</i> , 2011)
Ofloxacina e trimetoprim	Foto-Fenton solar das soluções sintéticas dos antibióticos isolados em CPC (Coletor Parabólico Composto).	Reator de escala piloto (250 L de capacidade). [Fe ²⁺]=5 mg·L ⁻¹ ; pH ~2,8 e neutro; [H ₂ O ₂] =75 mg·L ⁻¹ . Acompanhamento por COD, UPLC-MS/MS. Avaliação de toxicidade por <i>Daphnia magna</i> e três plantas. Avaliação econômica.	Eliminação total de <i>Enterococci</i> (inclusive os resistentes aos antibióticos). Custo de tratamento de €0,85/m ³ .	(Michael <i>et al.</i> , 2012)

Antibióticos estudados	Tratamento empregado	Principais materiais e métodos	Principais resultados	Referência
Cefalexina	Eletro-Fenton com solução sintética de cefalexina para aumento da biodegradabilidade.	Catodo de feltro de carvão ativado. O pH foi estudado na faixa de 2 a 5. Condições ótimas: corrente de 66 mA·cm ⁻² , pH de 3, [Fe ²⁺]:1 mM.	As condições ótimas conseguiram aumentar a biodegradabilidade do efluente.	(Ledezma Estrada <i>et al.</i> , 2012)
β-lactâmicos: amoxicilina e ampicilina	Oxidação com Ferrato (VI) das soluções sintéticas com concentração de 0,1 mM dos antibióticos isolados.	Reação em pH = 7. Fe(VI) variando de 0,1 a 10 mM. Acompanhamento com HPLC e espectrofotometria UV/Visível.	100% de remoção dos antibióticos em pH neutro.	(Sharma <i>et al.</i> , 2013)
Eritromicina, doxiciclina, clindamicina, penicilina G, ciprofloxacina e trimetoprim	UV e UV/ H ₂ O ₂ em soluções sintéticas dos antibióticos isolados com água ultrapura e dois efluentes de ETES municipais diferentes.	Reator com lâmpada de Hg de baixa pressão (15 W, λ~253,7 nm) e de média pressão (1kw, λ>200 nm). [H ₂ O ₂]=10 mg·L ⁻¹ . Acompanhamento com HPLC/MS e teste de atividade microbiana.	A degradação dos antibióticos em água ultrapura não formou subprodutos ativos. Em matrizes de efluente, porém, subprodutos mais ativos que os antibióticos originais foram observados.	(Keen e Linden, 2013)
Sulfacoropiridazina	Eletro-oxidação com anodo de BDD e catodo de feltro de carbono.	Reação em pH natural da solução (4,5) e corrente ≥ 350 mA.	Mineralização maior que 95% em 8h de reação. Testes de toxicidade com Microtox® mostram subprodutos com toxicidade maior que o antibiótico original.	(Haidar <i>et al.</i> , 2013)
Amoxicilina	Fotólise solar e Fotocatálise solar com TiO ₂ em CPC.	Solução de 20 mg·L ⁻¹ de amoxicilina. Acompanhamento por COD, HPLC, ânions inorgânicos, carboxilas de baixo peso molecular e testes de atividade microbiana. [TiO ₂]=0.5 g·L ⁻¹ .	Após 11,7 kJ _{UV} L ⁻¹ de energia acumulada, obteve-se 71% de mineralização e 70% do COD residual era composto de carboxilas de baixo peso molecular.	(Pereira <i>et al.</i> , 2014)
Trimetoprim e sulfametoxazol	Foto-Fenton solar de soluções sintéticas dos antibióticos em reator de bancada (simulador solar) e em CPC de escala piloto.	Reação em pH 5 e com baixas concentrações de ferro (5 mg/L) e com formação de ferrioxalatos para impedir a complexação do ferro III com os antibióticos (soluções de ~20 mg/L de antibióticos). [H ₂ O ₂] estequiométrica para	Degradação maior em pH 5 em comparação a pHs inferiores quando adicionado ácido oxálico para a formação de complexos ferrioxalatos.	(Dias <i>et al.</i> , 2014)

Os dados das pesquisas apresentadas na Tabela 3.2 mostram que diferentes tecnologias de oxidação avançada têm alcançado bons resultados (inclusive a remoção total dos compostos alvo) na degradação de antibióticos em efluentes sintéticos, efluentes domésticos e águas de abastecimento. O trabalho de Lin *et al.* (2009) estudou também a degradação desses fármacos em efluente real pelo processo de ozonização e também alcançou bons resultados (degradação maior que 99% para os antibióticos avaliados: sulfametoxazol, sulfadimetoxina, sulfametazina, tilosina e eritromicina).

Vale destacar que, apesar de muitos processos conseguirem destruir os compostos antibióticos, a maioria não consegue mineralizar todo o efluente e os produtos orgânicos de decomposição podem ser ainda mais tóxicos que os compostos iniciais. Assim, a realização de testes de ecotoxicidade dos efluentes brutos e tratados é de grande importância ambiental e foi realizada por alguns autores, como Hu *et al.* (2011), Michael *et al.* (2012) e Haidar *et al.* (2013).

Avaliando os materiais e métodos utilizados nos trabalhos, destaca-se a utilização de reatores tipo coluna de bolhas para os processos de ozonização. As reações de Fenton são realizadas, na maioria das vezes, em valores de pH próximos a 3, variando as concentrações de ferro II e peróxido de hidrogênio. Os processos são normalmente monitorados pela matéria orgânica do efluente (COT e DQO), além da pesquisa dos antibióticos estudados por HPLC e espectrometria de massas.

3.4.1 Ozonização e ozonização assistida com peróxido de hidrogênio

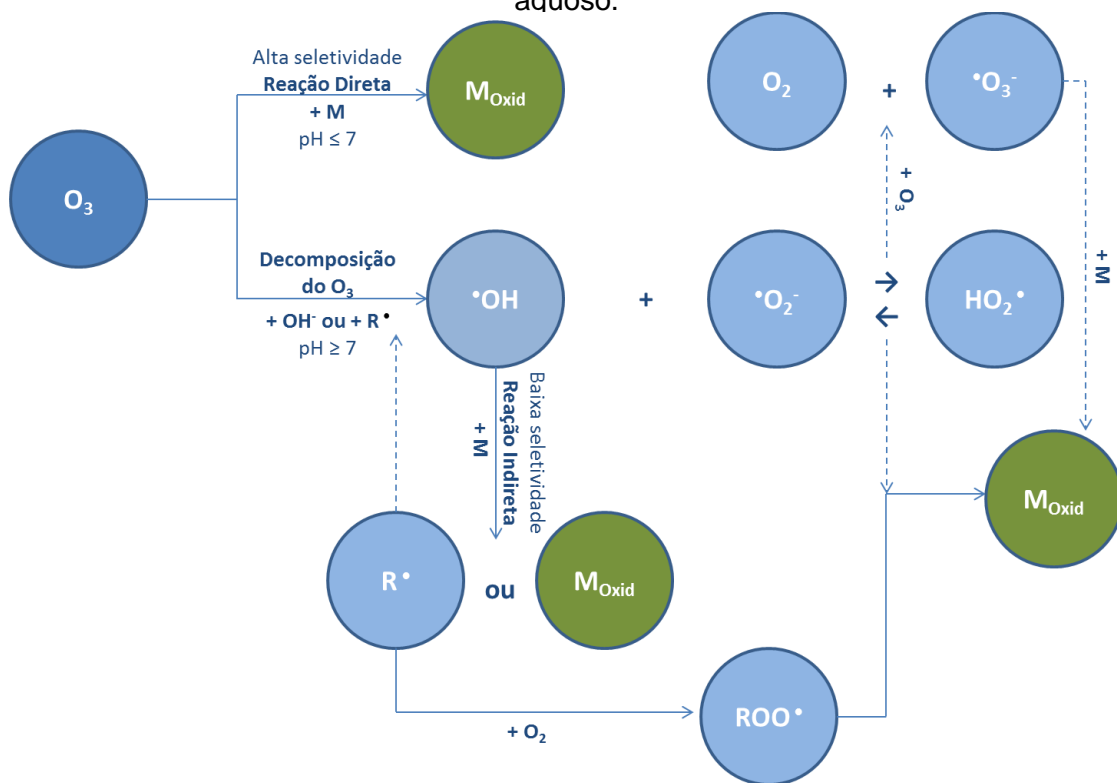
O processo de ozonização se dá pela injeção de microbolhas de ozônio em um reator contendo o efluente. A transferência do ozônio gasoso para o efluente líquido é o processo dominante da ozonização e, por isso, o reator deve ser projetado de maneira a garantir o tempo de contato necessário entre o gás e a fase aquosa (Gottschalk, 2000; Baptistucci, 2012).

O gás ozônio (O_3) utilizado no tratamento de águas e efluentes é gerado *in situ* por equipamentos elétricos que, na maioria dos casos de utilização em laboratório e em indústrias, produzem ozônio a partir de oxigênio por uma célula de barreira dielétrica, ou célula corona. Nesse processo, a corrente rica em oxigênio entra pela câmara do equipamento e recebe uma alta voltagem gerada por eletrodos metálicos. A descarga elétrica liberada pelo sistema converte o O_2 em O_3 (Pacheco, 2012; Teixeira, 2014).

Como o processo de geração de ozônio é elétrico, o custo operacional do processo de ozonização está diretamente ligado ao consumo energético do sistema. Os geradores de ozônio modernos possuem valores de eficiência energética próximos a $4 \text{ kw.hora.kgO}_3^{-1}$ quando alimentados com corrente rica em oxigênio (Pacheco, 2012).

No processo de ozonização, tem-se a atuação de dois oxidantes principais: o ozônio molecular – O_3 (mecanismo direto de ozonização) e o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (mecanismo indireto de ozonização). Enquanto os processos de desinfecção ocorrem principalmente pela atuação do O_3 , os processos de oxidação de compostos com ozônio acontecem com a colaboração dos dois oxidantes: O_3 e $\cdot\text{OH}$. Os mecanismos de reação envolvidos e a decomposição do ozônio no processo dependem diretamente do pH do meio (Dezotti, 2008; Teixeira, 2014). A Figura 3.2 a seguir mostra os principais mecanismos de reação envolvidos no processo.

Figura 3.2- Mecanismos de reações do ozônio (O_3) e dos radicais a base de oxigênio ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$) com compostos (M) e radicais orgânicos ($\text{R}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$) em meio aquoso.



Adaptado de Dezotti (2008).

De forma geral, a reação direta é importante quando a reação radicalar (indireta) está inibida. A presença de sequestrantes no meio reacional faz com que a reação caminhe para o mecanismo direto. Como o processo de ozonização é pouco seletivo, os radicais formados reagem com toda a matéria orgânica presente na matriz. Assim, o processo pode ficar oneroso no caso de um efluente real com alta concentração de matéria orgânica que não for previamente tratado (Gottschalk, 2000; Teixeira, 2014). A ozonização pode também ser utilizada para a remoção de compostos emergentes em águas de abastecimento ou como etapa de polimento, combinada a outras técnicas de tratamento como processos físicos, físico-químicos e/ou biológicos. Nesse caso, a rota de tratamento apresenta um melhor custo-benefício por evitar o gasto dos radicais formados com compostos indesejados.

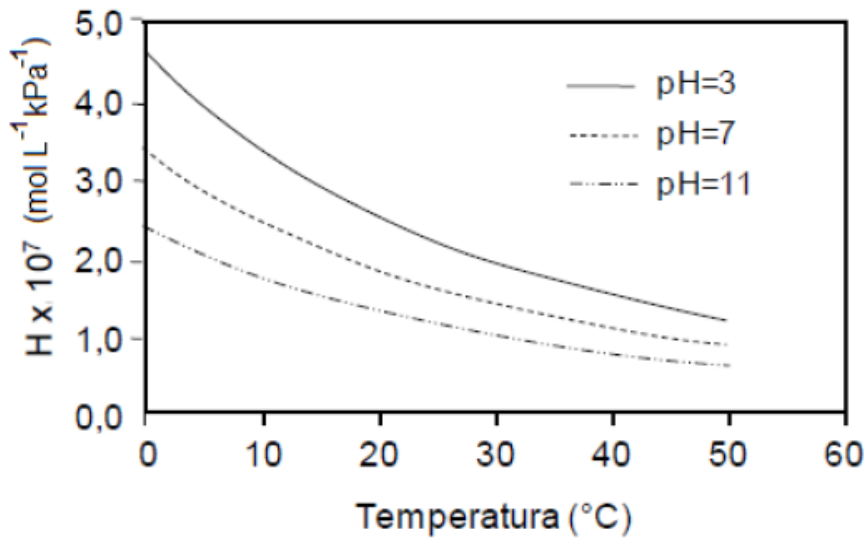
A eficiência da degradação de matéria orgânica de efluentes pela ozonização pode ser afetada por diversos fatores, como o tempo de reação, geometria do reator, tipo da injeção de ozônio, tamanho das bolhas do gás, concentração de ozônio injetado, tipo de matriz do efluente (presença de sequestrantes de radicais e ozônio, como carbonatos, fosfatos, ácidos húmicos, etc.), viscosidade do efluente, temperatura e pH do meio reacional (que influencia diretamente a decomposição do gás oxidante) (Gottschalk, 2000; Baptistucci, 2012; Teixeira, 2014).

A lei de Henry defende que a solubilidade de um gás em um líquido a determinada temperatura é diretamente proporcional à pressão parcial que o gás exerce sobre o líquido. Assim, a concentração de equilíbrio do ozônio na fase líquida [mol.L^{-1}] pode ser expressa pela multiplicação da pressão parcial de ozônio no gás [kPa] pela constante de Henry [$\text{mol.L}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$], conforme descrito na Equação 3.1 a seguir.

$$[O_3]_L = p_{O_3} \cdot H \quad (3.1)$$

A constante de Henry depende fortemente da temperatura e do pH do meio. A Figura 3.3 extraída do trabalho de Baptistucci (2012) ilustra essa dependência. Pode ser observado que quanto maior os valores de temperatura e pH, menor é a solubilidade do ozônio em água.

Figura 3.3- Influência da variação de temperatura e pH na constante de Henry (solubilidade) do ozônio em água.



Fonte: Baptistucci (2012).

A despeito da influência dos fatores citados anteriormente no processo de ozonização, esse processo tem sido bastante estudado para o tratamento de poluentes recalcitrantes devido ao seu alto potencial de redução, simplicidade de instalação de equipamentos, operação relativamente simples, e ao fato de que não gera resíduos sólidos (lodo ou lamas) além de não necessitar da manipulação de produtos químicos no processo – com exceção dos produtos utilizados para ajustar o pH do meio, caso seja necessário. O processo de ozonização não é conhecido por elevada eficiência de mineralização de matéria orgânica (COT ou DQO), mas apresenta a vantagem de quebrar moléculas complexas em compostos mais simples e com maior biodegradabilidade (Gottschalk, 2000; Zheng *et al.*, 2010; Baptistucci, 2012; Bottrel, 2012).

Como desvantagens do processo destaca-se a limitação do conhecimento disponível sobre a toxicidade dos subprodutos e compostos intermediários gerados, o custo operacional associado ao consumo energético necessário para a geração do ozônio (Pacheco, 2012), a possibilidade de geração de bromatos (composto altamente carcinogênico) no meio reacional que contenha brometos (Aljundi, 2011; Katsoyiannis *et al.*, 2011) e ao fato de que o ozônio é um gás tóxico corrosivo que não pode ser respirado por trabalhadores (Gottschalk, 2000).

A ozonização pode ser realizada pela aplicação direta de ozônio ($\text{pH} \leq 7$) (Biñ e Sobera-Madej, 2012), pela aplicação de ozônio em meio básico para a formação de radicais hidroxilas ($\text{pH} \geq 7$) (Dantas *et al.*, 2008), pela combinação de ozônio com peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) (Cortez *et al.*, 2012), radiação ultravioleta (O_3/UV) (Illés *et al.*, 2014) e pelo processo de ozonização catalítica ($\text{O}_3/\text{Catalisador}$) (Gonçalves *et al.*, 2012).

A ozonização assistida com peróxido de hidrogênio é utilizada em tratamento de efluentes para aumentar a taxa de decomposição do ozônio em radicais hidroxilas (mecanismo indireto) e favorecer, assim, a degradação dos poluentes presentes no líquido. Além disso, a decomposição do H_2O_2 adicionado promove a formação de mais radicais hidroxilas no meio (Katsoyiannis *et al.*, 2011; Cortez *et al.*, 2012).

É importante destacar que adição de peróxido de hidrogênio em excesso no meio pode funcionar como sequestrantes de radicais hidroxilas, consumindo radicais formados e diminuindo a eficiência do processo. Desta maneira, um estudo da concentração ótima de peróxido de hidrogênio a ser adicionada em cada caso de aplicação se faz necessário (Dezotti, 2008).

Xing *et al.* (2014) estudaram processos de ozonização assistida com peróxido de hidrogênio combinados a processos biológicos para degradar um efluente de produção de antibióticos e a relação molar entre ozônio e peróxido de hidrogênio de 2:1 foi a dosagem mais eficiente para o efluente testado.

Katsoyiannis e colaboradores (2011) compararam os processos de ozonização e ozonização com peróxido de hidrogênio, utilizando a relação molar de 2:1 entre ozônio e peróxido de hidrogênio. Os autores mostraram que, apesar de a taxa de decomposição do ozônio ter sido maior e ter favorecido a formação de $\cdot\text{OH}$ no processo de ozonização com peróxido de hidrogênio, a remoção de poluentes orgânicos do meio reacional não teve um aumento expressivo. Entretanto, a adição de peróxido de hidrogênio apresentou como vantagem a redução da formação de bromatos (o efluente bruto possuía brometos em sua composição) em comparação ao processo sem o H_2O_2 .

O processo de ozonização tem sido considerado capaz de oxidar uma ampla gama de antibióticos gerando efluentes com compostos mais simples e mais facilmente biodegradáveis (Dantas *et al.*, 2008; De Witte *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2011; Baptistucci, 2012).

Uma extensa revisão da literatura mostra que existe uma grande quantidade de pesquisas sobre ozonização de compostos antibióticos. Contudo, a maioria dos trabalhos foram realizados utilizando-se uma solução pura de antibiótico (Balcioglu e Ötker, 2003; Andreozzi *et al.*, 2005; De Witte *et al.*, 2009) ou efluentes sintéticos (Arslan-Alaton e Caglayan, 2005; Guinea *et al.*, 2009). Poucos estudos, no entanto, focaram em efluentes reais de produção farmacêutica, matrizes complexas, com altos teores de matéria orgânica e inorgânica.

A metodologia de ozonização já consolidada na literatura inclui a utilização de reator de coluna de bolhas para o processo, testes em diferentes valores de pH e acompanhamento da eficiência do processo por degradação de matéria orgânica (COT e DQO) e por pesquisa de antibióticos (HPLC e HPLC/MS). Os resultados encontrados na literatura mostram que altas degradações de antibióticos foram alcançadas apesar de baixos valores de mineralização (degradação de matéria orgânica).

A Tabela 3.3 a seguir mostra alguns dos trabalhos referentes a ozonização de antibióticos, os principais materiais e métodos, bem como os seus principais resultados.

Tabela 3.3- Resumo das principais tecnologias de ozonização de antibióticos segundo a literatura referenciada.

Antibióticos estudados	Tratamento empregado	Principais materiais e métodos	Principais resultados	Referência
Ceftriaxona sódica, penicilina VK e enrofloxacino	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ nas três soluções sintéticas dos antibióticos isolados	Reator tipo coluna de bolhas. Diferentes valores de pH (3-10,6) ajustados com soluções tampão (KH ₂ PO ₄ , H ₃ PO ₄ for pH=3; KH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ for pH=7; Na ₂ HPO ₄ , Na ₃ PO ₄ for pH=10.6). Acompanhamento com COT, DQO e espectrofotometria UV/Visível.	Remoção de 100% de DQO (DQO ₀ =450 mg·L ⁻¹) para a solução de penicilina VK em pH 7 com 20mM de H ₂ O ₂ e 2.96 g O ₃ ·L ⁻¹	(Akmehmet Balçioğlu e Ötker, 2003)
Amoxicilina	O ₃ na solução aquosa de amoxicilina	Reator semicontínuo agitado mantido a 25 °C. Diferentes valores de pH ajustado por soluções de tampão fosfato. Acompanhamento por HPLC, LC-MS/MS e COT.	Pouca mineralização (18% de remoção de COT em 20 min) e formação de produtos de degradação estáveis	(Andreozzi <i>et al.</i> , 2005)
Claritromicina	O ₃ na solução aquosa de Claritromicina	Estudo sobre a dosagem de ozônio necessária para atingir a perda da atividade antibiótica (supressão do crescimento de <i>Pseudomonas putida</i>). pH: 3,2-4,4. Acompanhamento por LC-MS, espectrofotometria de UV a 260 nm.	A ozonização seguiu uma cinética de reação de 2 ^a ordem e a velocidade da reação aumentou com o aumento do pH. Sub-produtos de reação foram determinados e apresentaram menos efeitos inibitórios que a droga equivalente.	(Lange <i>et al.</i> , 2006)
Sulfametoxazol	O ₃ na solução aquosa de sulfametoxazol	Três diferentes valores de pH (3, 7 e 11) ajustados por soluções tampão. Monitoramento por HPLC, COT, espectrofotometria de UV (254 nm), DBO ₅ /DQO (biodegradabilidade) e toxicidade de monitorização (Microtox ®).	Remoção do antibiótico e aumento da biodegradabilidade após 60 min com 1,5 g O ₃ ·L ⁻¹ e baixa mineralização (18% de remoção de COT). Ecotoxicidade permaneceu praticamente inalterada.	(Dantas <i>et al.</i> , 2008)
Oxitetraciclina	O ₃ na solução aquosa de oxitetraciclina	Reator de coluna de bolhas. Três diferentes valores de pH (3, 7 e 11) ajustados por soluções tampão. Monitoramento por HPLC, COT, espectrofotometria de UV (254 nm), DBO ₅ /DQO (biodegradabilidade) e toxicidade de monitorização (Microtox ®).	100% de degradação de oxitetraciclina, após 20 min (pH = 11). Os resultados indicaram que os subprodutos (5-30 min) eram mais tóxicos do que o composto original.	(Li <i>et al.</i> , 2008)
Sulfametoxazol, sulfadimetoxina, sulfametazina, tilosina e eritromicina	Solução de cada antibiótico, a solução mista que contém todos os cinco antibióticos e efluente farmacêutico real tratados por O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂	Reator de coluna de bolhas. Três diferentes valores de pH (3, 7 e 11) ajustados por soluções tampão. Monitoramento por HPLC-MS/MS, espectrofotometria UV (254 nm) e COT.	> 99% de remoção de todos os compostos em 20 min a uma taxa de aplicação de 0,17 g O ₃ ·min ⁻¹	(Lin <i>et al.</i> , 2009)
Ciprofloxacina	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ na solução aquosa de ciprofloxacina	Reator de coluna de bolhas. Três diferentes valores de pH (3, 7 e 11) ajustados por soluções tampão. Monitoramento por LC-MS.	Remoção de 95% de ciprofloxacina em pH 7 entre 60 e 75 min. Não foram encontrados efeitos da temperatura do reator (6.0–62.0°C).	(De Witte <i>et al.</i> , 2009)

Antibióticos estudados	Tratamento empregado	Principais materiais e métodos	Principais resultados	Referência
Enrofloxacina	O ₃ , Fenton e oxidação eletroquímica com condutor de diamante na solução aquosa de enrofloxacina	Ozonização: reator de coluna de bolhas com 2L de efluente e 0,5 L O ₃ ·min ⁻¹ . pH = 12. Monitoramento por DQO, COT e IC.	As maiores remoções de DQO (>90%) foram obtidas pelo processo de ozonização.	(Guinea <i>et al.</i> , 2009)
Tetraciclina	Solução aquosa de cloridrato de tetraciclina tratada por O ₃	Reator de 500 mL. Valores de pH de 3,8, 5,8, 7,8 e 9,8 ajustados e mantido com soluções tampão de fosfato. Os produtos intermediários de degradação foram identificados por LC-APCI (+)-MS. Acompanhamento por UV / Visível, HPLC, DQO e DBO. A toxicidade foi avaliada com <i>Daphnia magna</i> .	35% de remoção de DQO após 90 minutos e > 99% de remoção de tetraciclina após 15 min. A mortalidade de <i>Daphnia magna</i> atingiu o máximo depois de 25 min e, em seguida, diminuiu para zero após 90 min de ozonização.	(Wang <i>et al.</i> , 2011)
Efluentes da produção de antibióticos (fármacos não identificados)	Fotólise com UV, UV/H ₂ O ₂ e O ₃	Acompanhamento por espectrofotometria UV (254 nm), DQO e COT.	Ozonização simples (56 g O ₃ m ⁻³) com pH = 8,0 permitiu reduzir a DQO para 26% do seu valor inicial após 1 hora de oxidação. A adição de H ₂ O ₂ não melhorou de forma significativa o processo.	(Biñ e Sobera-Madej, 2012)
Ampicilina	Solução aquosa de ampicilina tratada por O ₃	Reator de colina de bolha de 500 mL. Dose de ozônio aplicada: 10 mg·L ⁻¹ ·min ⁻¹ . pH 5, 7,2, e 9. Acompanhamento por HPLC, COT, DQO e DBO. Toxicidade avaliada com <i>V. fischeri</i> .	Remoção de ampicilina em todas as condições. 35-42% de COT foi mineralizado após 90 minutos de ozonização (250-280 mg·L ⁻¹ de ozônio consumido). ~ 80% de remoção de DQO em pH = 9.	(Jung <i>et al.</i> , 2012)
Ofloxacina, trimetoprim e os fármacos atenolol e hidroclorotiazida	Efluente sintético - mistura aquosa dos compostos farmacêuticos tratados por O ₃ , O ₃ /UVA, O ₃ /TiO ₂ /UVA, TiO ₂ /UVA e UVA.	Reator cilíndrico de borosilicato de 4 L com duas lâmpadas de 15W de luz negra (350-400 nm). Concentrações de cada fármaco entre 2,5 e 10 mg L ⁻¹ . Três diferentes valores de pH (4, 9 e 11).	Remoção dos fármacos por 2h de ozonização com 35% de mineralização de COT com o consumo de O ₃ de 9, 9 e 6,5 mol de O ₃ por mol de COT mineralizado, nos pHs de 4, 7 e 9, respectivamente.	(Rodríguez <i>et al.</i> , 2013)
Efluente farmacêutico contendo cefpirome, latamoxef, aztreonam, cefoperazona, cefradine e ceftazidima	Tratamento do efluente farmacêutico usando MBBR anaeróbio, seguido de MBBR aeróbio e terminado por processo de O ₃ /H ₂ O ₂	MBBR anaeróbio com TDH de 12 h HRT e taxa de carga orgânica de 13 kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹ . MBBR aeróbio com taxa de aeração de 1,5 m ³ ·h ⁻¹ e TDH de 12 h. Oxidação com O ₃ /H ₂ O ₂ em pH neutro com 169.7 mg O ₃ ·h ⁻¹ e 0,5 de razão molar H ₂ O ₂ /O ₃ molar e 15 min de tempo de reação em reator de coluna de bolhas. Acompanhamento por DQO e cor.	DQO ₀ = 6800.5 mg·L ⁻¹ . As eficiência de remoção total de DQO e cor atingiram 99,2 e 98,7%, respectivamente.	(Xing <i>et al.</i> , 2014)

3.4.2 Fenton

A reação de Fenton consiste na decomposição de H_2O_2 em radicais hidroxilas em meio ácido catalisada por Fe^{2+} , conforme Equação 3.2 a seguir, onde Fe^{2+} e Fe^{3+} representam as espécies hidratadas, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente (Amorim, 2007).



A reação é fortemente dependente do pH do meio reacional e as melhores degradações de matéria orgânica acontecem em pH ótimo próximo a 3,0. A queda na eficiência do processo em pH acima desse valor é explicada pela formação e precipitação de ferro na forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$, prejudicando a produção de $\cdot\text{OH}$. Por outro lado, em meio mais ácido que o recomendado, ocorre a formação de diferentes espécies complexadas de ferro em solução, que reagem mais lentamente com o peróxido, além da formação do íon estável H_3O_2^+ , que reduz a possibilidade de produção de radicais hidroxilas (Ribeiro, 2009).

Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro (Amorim, 2007), o que depende do pH do meio, ou que o ferro se complexa com algum composto e fique indisponível para a reação. Dentre as várias reações entre o ferro e o peróxido de hidrogênio que ocorrem no sistema reacional, destacam-se (Equações 3.3 a 3.6):



No final do ciclo de reações, quando a quantidade de substratos diminui no meio, os radicais formados podem reagir com o ferro II, conforme as equações 3.7 e 3.8





O processo de degradação de contaminantes pelo reagente de Fenton vem sendo muito estudado nos últimos anos por sua simplicidade e pelos bons resultados que vêm alcançando (Dezotti, 2008). Além disso, esse processo é um dos menos onerosos dentre os POA. Dentre as desvantagens relacionadas ao uso do processo de Fenton para tratar efluentes estão a necessidade de se ajustar o pH da reação para valores próximos a 3 e depois neutralizar o efluente, a geração de lodo químico na neutralização que deve ser adequadamente disposto e a possibilidade de formação de compostos intermediários desconhecidos no processo.

No processo de Fenton, a dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia e para melhorar a relação custo-benefício do tratamento, e varia de acordo com o tipo e características do efluente. Enquanto a quantidade de peróxido é importante no sentido de obter a melhor eficiência de degradação, a concentração de ferro exerce influência sobre a cinética da reação. Entretanto, a presença desses reagentes em excesso pode ser prejudicial, pois ambos podem capturar radicais hidroxila. Além disso, o excesso de ferro produz um lodo indesejável ao final do processo (Ribeiro, 2009). O aumento da temperatura favorece a cinética das reações até o ponto onde o peróxido é consumido ineficientemente (Malato *et al.*, 2009; Pereira, 2014).

Durante as reações do processo de Fenton pode acontecer a coagulação química com íons de Fe^{3+} formados. Esse processo pode ser responsável pela remoção de parte da matéria orgânica presente no efluente (Amorim, 2007). A fim de evitar esse fenômeno, vários autores trabalharam para diminuir a quantidade de reagentes adicionada ao efluente.

O estudo de degradação dos antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampicilina por POAs (Longhin, 2008) mostrou a formação de complexos insolúveis de ferro III com os antibióticos e que com o ajuste das dosagens de peróxido de hidrogênio pode diminuir a formação desses precipitados, diminuindo os custos operacionais do tratamento posterior desse resíduo. A autora obteve remoções superiores a 95% dos antibióticos após 60 minutos de tratamento com Fenton e foto-Fenton.

Ay e Kargi (2010) e Ay e Kargi (2011) compararam a oxidação avançada de solução aquosa de amoxicilina (AMX) por processos de Fenton e foto-Fenton, respectivamente. A razão mássica de reagentes $H_2O_2/Fe/AMX$ foi obtida por meio de planejamento estatístico de experimentos. As razões otimizadas para a remoção total de amoxicilina foram 255/25/105 $mg L^{-1}$ e 100/40/105 $mg L^{-1}$ para Fenton e foto-Fenton, respectivamente, e maiores remoções de COT foram obtidas no processo de foto-Fenton (58%), em comparação ao processo de Fenton (37%).

A revisão da literatura mostra que existe uma grande quantidade de pesquisas sobre a utilização de reagente de Fenton para a degradação de compostos antibióticos, mas a maioria dos trabalhos foram realizados utilizando-se uma solução pura de antibiótico ou efluentes sintéticos. Poucos estudos, no entanto, focaram em efluentes reais de produção farmacêutica, matrizes complexas, com altos teores de matéria orgânica e inorgânica.

Assim como nos trabalhos de ozonização, os trabalhos utilizando o reagente de Fenton alcançaram altas percentagens de degradação de antibióticos porém muitas vezes acompanhadas de baixas mineralizações.

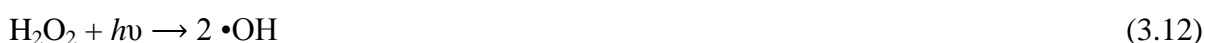
A Tabela 3.4 a seguir mostra alguns dos trabalhos referentes a degradação de antibióticos pela reação de Fenton, os principais materiais e métodos, bem como os seus principais resultados alcançados.

Tabela 3.4- Resumo de trabalhos que utilizam a tecnologia de Fenton para águas e efluentes com antibióticos segundo a literatura referenciada.

Antibióticos estudados	Tratamento empregado	Principais materiais e métodos	Principais resultados	Referência
Sulfametazina	Fenton e foto-Fenton em solução sintética do antibiótico.	Acompanhamento por COT e HPLC-UV/DAD. Avaliação de toxicidade com <i>E. coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i> .	100% de remoção do SMT em menos de 2 min de reação. Toxicidade aumentou no início do processo de foto-Fenton.	(Perez-Moya <i>et al.</i> , 2010)
Amoxicilina	Fenton em solução sintética do antibiótico.	Concentração de antibiótico de 450 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 3,5. Acompanhamento por HPLC. Condições ótimas: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.50\text{--}4.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 254\text{--}350 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $T=20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$	Remoção total da amoxicilina após 30 min de reação nas condições ótimas.	(Homem <i>et al.</i> , 2010)
Amoxicilina	Fenton em solução sintética do antibiótico.	Solução aquosa de amoxicilina em água ultrapura $[\text{AMX}] = 10\text{--}200 \text{ mg L}^{-1}$ $[\text{Fe(II)}] = 0\text{--}50 \text{ mg L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10\text{--}500 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 3,5	Razão mássica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{AMX}$ otimizada: 255/25/105 mg L^{-1} Remoção de AMX após 2,5 min: 100% Remoção de COT após 15 min: 37%	(Ay e Kargi, 2010)
Amoxicilina, Ampicilina e Cloxacilina	Fenton em solução sintética dos antibióticos	Solução aquosa contendo 104, 105 e 103 mg L^{-1} de amoxicilina, ampicilina e cloxacilina, respectivamente. Relação molar ótima de DQO/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de 1:3:0, pH 3.	Degradação de todos os antibióticos de solução contendo 104, 105 e 103 mg L^{-1} de amoxicilina, ampicilina e cloxacilina, respectivamente, em 2 minutos com relação molar de DQO/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ de 1:3:0,3 em pH 3.	(Elmolla e Chaudhuri, 2009)
Ampicilina	Fenton e foto-Fenton	Planejamento fatorial com superfície de resposta para avaliar as melhores concentrações de ferro e peróxido, além do melhor pH.	Remoção total da ampicilina em 10 minutos de Fenton nas condições ótimas: $[\text{Fe(II)}] = 87 \mu\text{mol L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \mu\text{mol L}^{-1}$ pH = 3,5	(Rozas <i>et al.</i> , 2010)
Enrofloxacina	O_3 , Fenton e oxidação eletroquímica com condutor de diamante na solução aquosa de enrofloxacina	Ozonização: reator de coluna de bolhas com 2L de efluente e 0,5 $\text{L O}_3\cdot\text{min}^{-1}$. pH = 12. Monitoramento por DQO, COT e IC.	As maiores remoções de DQO (>90%) foram obtidas pelo processo de ozonização.	(Guinea <i>et al.</i> , 2009)
Amoxicilina e Cloxacilina	Fenton em efluente real contendo os antibióticos	Fenton em pH 3 como pré tratamento para efluente farmacêutico com antibióticos com DQO_0 de 575 mg L^{-1} para posterior envio para tratamento biológico com SBR.	Razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ otimizada: 2,5 Razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ otimizada: 20 Completa degradação dos antibióticos em 1 minuto de reação nessas condições.	(Elmolla e Chaudhuri, 2012)

3.4.3 Foto-Fenton

A reação de Fenton pode ser combinada com radiação ultravioleta (UV) para aumentar a taxa de degradação dos poluentes devido à regeneração conseguida por meio da foto-redução do ferro férrico (Fe^{3+}), devido às reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação com substratos orgânicos e, ainda, à fotólise primária do H_2O_2 (Equação 3.12), como pode ser observado na Equação da reação de Fenton (3.5) já apresentada na e nas reações (Equações 3.9 a 3.12) a seguir (Ribeiro, 2009).



O processo de foto-Fenton gera dois mols de radicais hidroxilas para cada mol de peróxido de hidrogênio utilizado, como pode ser resumido pelas equações 3.9 e 3.10 (Pereira, 2014).

As vantagens da utilização do processo de foto-Fenton incluem a maior eficiência de degradação de poluentes e a menor geração de lodo químico, quando comparado ao processo de Fenton sem radiação. A desvantagem relacionada a essa técnica é o maior consumo energético associado ao gasto com a radiação ultravioleta e o custo da lâmpada utilizada.

Assim como no processo de Fenton, no foto-Fenton a dosagem ótima de reagentes também é fundamental para a eficácia e para garantir uma boa relação custo-benefício do tratamento, que varia de acordo com o tipo e características do efluente (Ribeiro, 2009). O aumento da concentração de ferro no sistema aumenta a velocidade da reação. Essa relação, porém, não é proporcional pois o ferro em excesso pode inibir a dispersão da radiação no meio reacional, além de funcionar como sequestrante de radicais formados e gerar lodo em excesso ao final do tratamento. A otimização da dosagem de ferro deve ser realizada para cada efluente e levar em conta a geometria do reator utilizado (Malato *et al.*, 2009).

A dosagem ideal de peróxido de hidrogênio também deve ser encontrada considerando que dosagens baixas podem interferir na eficiência das reações de foto-Fenton enquanto dosagens excessivas contribuem para gastos desnecessários e competições por radicais hidroxilas. A temperatura da reação também influencia no processo de tratamento. O aumento da temperatura favorece a cinética das reações até o ponto onde o peróxido é consumido ineficientemente (Malato *et al.*, 2009; Pereira, 2014).

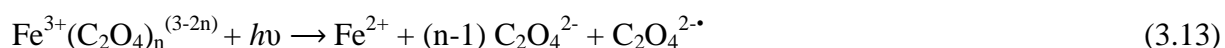
O processo de foto-Fenton com radiação UV também apresenta a máxima produção de radicais hidroxilas em pH próximo a 3 (~2,8) (Malato *et al.*, 2009). Pereira (2014) resume as razões para o valor de pH operacional ótimo do foto-Fenton ser próximo a 3: primeiro, a solubilidade de complexos de Fe^{3+} -hidróxidos diminui para valores de pH superiores a 3; segundo, a espécie mais fotoativa do ferro $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, (com bandas de absorção entre 290 e 400 nm), atinge a sua fração molar máxima em torno do pH anteriormente mencionado (Dias *et al.*, 2014). Conseqüentemente, existe um limite na aplicação deste processo em escala industrial devido aos custos associados com correções de pH (acidificação inicial e neutralização final).

Diversas pesquisas tem estudado modificações nos processos de foto-Fenton para diminuir os custos envolvidos e viabilizar a aplicação dessa tecnologia em escala industrial. Duas linhas de pesquisa merecem destaque: a utilização de energia solar como fonte de radiação UV-Vis (foto-Fenton UV-Vis solar) e a utilização em valores de pH mais próximos a neutralidade por meio da utilização de complexos entre o ferro III e carboxilatos (Trovo *et al.*, 2011; Pereira, 2014; Moreira *et al.*, 2015).

A presença de complexos Fe (III)-carboxilatos melhora a regeneração de Fe^{3+} a Fe^{2+} , permite manter ferro em solução em valores de pH mais elevados e pode diminuir a formação de complexos indesejados, como Fe (III)-sulfatos, Fe (III)-cloretos e complexos Fe (III)-poluentes. O complexo mais utilizado é o ferrioxalato, complexo entre o Fe^{3+} e o íon oxalato. Citratos, tartratos e malatos são outros íons carboxilatos utilizados para esse fim (Moreira *et al.*, 2015).

A formação de complexos entre Fe (III) e íons carboxilatos também traz como vantagem a absorção de radiação em comprimentos de onda maiores, até 580 nm (possibilitando o uso de

radiação solar), e o aumento do rendimento quântico da produção de Fe^{2+} , conforme pode ser observado na Equação 3.13 a seguir (Pereira, 2014).



Assim como para o processo de Fenton, a revisão da literatura mostra que existe uma grande quantidade de pesquisas sobre a utilização do processo de foto-Fenton para a degradação de compostos antibióticos, mas a maioria dos trabalhos foram realizados utilizando-se uma solução pura de antibiótico ou efluentes sintéticos. Poucos estudos, porém, trabalharam com efluentes reais de produção farmacêutica, matrizes complexas, com altos teores de matéria orgânica e inorgânica.

Ainda, pode-se observar que os trabalhos utilizando o processo de foto-Fenton alcançaram altas percentagens de degradação de antibióticos, assim como nos processos de Fenton. A vantagem dos processos de foto-Fenton foi que eles alcançaram mineralizações superiores aos trabalhos com Fenton, provavelmente ocasionadas pela ação da radiação UV na geração de radicais extras e fotólise direta.

A Tabela 3.5 a seguir mostra alguns trabalhos referentes a degradação de antibióticos pelo processo de foto-Fenton (com radiação artificial UV e com radiação solar), os principais materiais e métodos, bem como os seus principais resultados alcançados.

Tabela 3.5- Resumo das principais tecnologias de foto-Fenton de antibióticos segundo a literatura referenciada.

Antibióticos estudados	Tratamento empregado	Principais materiais e métodos	Principais resultados	Referência
Efluente farmacêutico real sem identificação de fármacos presentes	Foto-Fenton solar com ácido oxálico	Efluente farmacêutico real de uma planta farmacêutica da Espanha com COT inicial de 4111 mg.L ⁻¹ diluído para COT de 125 mg.L ⁻¹ . pH 3. Planejamento dos experimentos programado com a metodologia de superfície de resposta.	Remoção de 84% de COT em 115 min com 5250 mg.L ⁻¹ de peróxido, 120 mg.L ⁻¹ de ferro e 510 mg.L ⁻¹ de ácido oxálico em pH 3. Mínimo de 3,57 mol de H ₂ O ₂ para degradar 1 mol de COT. Melhor relação molar de ferro II/ácido oxálico igual a 3.	(Monteagudo <i>et al.</i> , 2013)
Trimetoprim (solução aquosa)	UVA foto-eleto-Fenton com complexos ferro (III)-carboxilatos	Célula eletroquímica constituída por um anodo de diamante dopado com boro (BDD) e um catodo de carbono difusor de ar PTFE. Ácidos carboxílicos usado para formar ferro-carboxilatos: oxálico, tartárico, málico e cítrico). Reator de bancada CPC de 694 mL de volume irradiado. Solução aquosa de 6,9; 17,2; 34,4 e 68,9 µM de trimetoprim (TMP). Monitoramento da concentração de TMP, COD, peróxido residual, ferro dissolvido e pH.	Remoção de 100% do TMP da solução (TMP ₀ = 20 mg.L ⁻¹) e até 40% de COD pelo processo de foto-eleto-Fenton com razões molares de 1:3 Fe ³⁺ /Oxalato, 1:1 Fe ³⁺ /Citrato e 1:1 Fe ³⁺ /Tartrato.	(Moreira <i>et al.</i> , 2015)
Amoxicilina	Foto-Fenton solar com em solução sintética do antibiótico em simulador solar (Suntest CPS+).	Utilização de ferrioxalato e sulfato de ferro heptahidratado como fonte de ferro, pH entre 2,5 e 2,8. Acompanhamento por HPLC(LC-ESI-TOF-MS) e TOC. Avaliação de toxicidade por <i>Vibrio Fischer</i> e <i>Daphnia magna</i> .	O uso de oxalato, apesar de aumentar a eficiência do processo, atribuiu toxicidade a <i>Daphnia magna</i> .	(Trovó <i>et al.</i> , 2011)
Trimetoprim e sulfametoxazol	Foto-Fenton solar de soluções sintéticas dos antibióticos em reator de bancada (simulador solar) e em CPC de escala piloto.	Reação em pH 5 e com baixas concentrações de ferro (5 mg/L) e com formação de ferrioxalatos para impedir a complexação do ferro III com os antibióticos (soluções de ~20 mg/L de antibióticos). [H ₂ O ₂] estequiométrica para	Degradação maior em pH 5 em comparação a pHs inferiores quando adicionado ácido oxálico para a formação de complexos ferrioxalatos.	(Dias <i>et al.</i> , 2014)
Cloranfenicol	Foto-eleto-Fenton solar (SPEF), UVA foto-eleto-Fenton (FEF), eletro-Fenton (EF) e processo de eletro geração de peróxido (AO-H ₂ O ₂)	SPEF em escala pré-piloto (10 L): reator com filtro prensa e difusor ar/platina acoplado a um fotorreator parabólico composto (CPC). [Cloranfenicol] ₀ = 245 mg.L ⁻¹ ; 0,5 mM de Fe ²⁺ em pH 3, a 35°C e com 100 mA.cm ⁻² .	Redução do Carbono Orgânico Dissolvido de 89% em 180 minutos pelo SPEF e remoção do Cloranfenicol com 60 minutos de reação.	(Garcia-Segura <i>et al.</i> , 2014)

3.5 Comparação entre os processos utilizados para o tratamento de águas e efluentes contaminados com antibióticos

Existem diversas metodologias no mercado para o tratamento de efluentes industriais, e muitas dessas tecnologias são utilizadas para o tratamento de efluentes farmacêuticos e águas que contêm antibióticos.

Os processos oxidativos avançados têm se mostrado alternativas eficientes para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes e têm sido amplamente estudados pela comunidade acadêmica internacional e nacional (Perez-Moya *et al.*, 2010; Michael *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2013; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Dentre as principais tecnologias avançadas estudadas para a degradação de antibióticos, destacam-se os processos de ozonização, Fenton e foto-Fenton.

A Tabela 3.6 a seguir mostra um resumo das técnicas atuais mais utilizadas no tratamento de efluentes que contêm antibióticos e suas vantagens e desvantagens segundo referências bibliográficas.

Tabela 3.6- Vantagens e desvantagens das técnicas atuais utilizadas para remoção de antibióticos em soluções aquosas e efluentes.

Tratamento empregado	Vantagens	Desvantagens	Referências
Coagulação e Floculação	<p>Processo de simples operação.</p> <p>Baixo investimento inicial para instalação do processo.</p> <p>Remoção dos antibióticos sem a formação de compostos intermediários.</p>	<p>Ocorre apenas a transferência do contaminante do efluente líquido para o lodo.</p> <p>Necessidade de tratamento ou disposição adequada do lodo ao final do processo.</p>	(Jelic <i>et al.</i> , 2011)
Adsorção	<p>Processo de simples operação.</p> <p>Baixo investimento inicial para instalação do processo.</p> <p>Remoção dos antibióticos sem a formação de compostos intermediários.</p>	<p>Ocorre apenas a transferência do contaminante do efluente líquido para o adsorvente.</p> <p>Necessidade de tratamento, regeneração ou disposição adequada do adsorvente ao final do processo.</p>	(Bottrel, 2012; Zha <i>et al.</i> , 2013)
Tratamento biológico (aeróbio ou anaeróbio)	<p>Baixo custo operacional.</p> <p>Baixo investimento inicial para instalação do processo.</p> <p>Boa capacidade para degradar as moléculas biodegradáveis e solúveis.</p>	<p>Sistemas aeróbios podem requerer grandes áreas para implantação.</p> <p>Eficiência comprometida pela presença de compostos biorefratários e tóxicos.</p> <p>Velocidade de digestão é lenta (da ordem de dias ou semanas).</p> <p>Os antibióticos podem ficar sorvidos no lodo biológico.</p> <p>Desenvolvimento de micro-organismos resistentes aos antibióticos (questão de saúde pública).</p>	(Radjenović <i>et al.</i> , 2009; Jelic <i>et al.</i> , 2011; Bottrel, 2012)
Processos de Separação por Membranas	<p>Processo de separação sem mudança de fase ou condições químicas. Alta seletividade.</p> <p>Baixo consumo de energia.</p>	<p>Alto investimento inicial.</p> <p>Controle da incrustação das membranas.</p> <p>Falta de mão de obra qualificada no Brasil.</p> <p>Necessidade de tratamento da corrente de concentrados.</p>	(Abdelmelek <i>et al.</i> , 2011; Bottrel, 2012; Brito, 2013)
Ozonização	<p>Pode ser usado para degradar compostos biologicamente tóxicos ou biorefratários.</p> <p>Mecanismo pode ser direto e seletivo (pH ácido) e não seletivo por meio de reações indiretas (pH básico) que podem levar ao tratamento de muitos contaminantes em uma única etapa.</p>	<p>Custo operacional normalmente superior aos processos convencionais, como os biológicos, e a outros POA, como reação de Fenton, por exemplo.</p> <p>Requisitos energéticos (consumo de energia elétrica para a geração de O₃).</p> <p>Baixa seletividade dos radicais formados.</p>	(Gottschalk, 2000; Aljundi, 2011; Bottrel, 2012; Teixeira, 2014)

Tratamento empregado	Vantagens	Desvantagens	Referências
	<p>Não necessita da adição e manipulação de reagentes químicos no processo de tratamento de efluentes. Não gera resíduos sólidos (lodo). O processo pode aumentar a biodegradabilidade do efluente.</p>	<p>Toxicidade do ozônio (saúde ocupacional). Formação de subprodutos (compostos intermediários) desconhecidos. Possibilidade de formação de bromatos caso o efluente bruto contenha brometos.</p>	
Ozonização assistida com peróxido de hidrogênio	<p>Pode ser usado para degradar compostos biologicamente tóxicos ou biorefratários. Mecanismo de decomposição do ozônio acelerado com a adição de peróxido para a formação de radicais (não seletivos) que podem levar ao tratamento de muitos contaminantes em uma única etapa. Não gera resíduos sólidos (lodo). Redução da formação de bromatos em comparação ao processo de ozonização sem H₂O₂. O processo pode aumentar a biodegradabilidade de efluente refratário.</p>	<p>Custo operacional normalmente superior aos processos convencionais, como os biológicos, ao processo de ozonização e a outros POA, como reação de Fenton, por exemplo. Necessidade de manipulação do H₂O₂ que não existe no processo de ozonização. Requisitos energéticos (consumo de energia elétrica para a geração de O₃). Baixa seletividade dos radicais formados. Toxicidade do ozônio (saúde ocupacional). Formação de subprodutos (compostos intermediários) desconhecidos.</p>	(Gottschalk, 2000; Katsoyiannis <i>et al.</i> , 2011; Bottrel, 2012; Teixeira, 2014)
Reação de Fenton	<p>Pode ser usado para degradar compostos biologicamente tóxicos ou biorefratários. Mecanismo não seletivo que pode levar ao tratamento de muitos contaminantes em uma única etapa. Requisitos energéticos inferiores a ozonização e tratamentos irradiados (gastos apenas com agitação e bombeamento de reagentes). O processo pode aumentar a biodegradabilidade de efluente refratário.</p>	<p>Custo operacional superior aos processos convencionais, como os biológicos, por exemplo. Formação de subprodutos (compostos intermediários) desconhecidos. Formação de lodo químico que deve ser posteriormente disposto. Necessidade de ajuste do pH a valores próximos a 3 e neutralização posterior.</p>	(Bottrel, 2012)
Reação de foto-Fenton	<p>Pode ser usado para degradar compostos biologicamente tóxicos ou biorefratários. Mecanismo não seletivo que pode levar ao tratamento de muitos contaminantes em uma única etapa. Mais eficiente que o processo de Fenton. O processo pode aumentar a biodegradabilidade de efluente refratário.</p>	<p>Custo operacional superior aos processos convencionais, como os biológicos, por exemplo. Requisitos energéticos (consumo de energia elétrica para a lâmpada UV). Formação de subprodutos (compostos intermediários) desconhecidos. Formação de lodo químico que deve ser posteriormente disposto.</p>	(Bottrel, 2012; Pereira, 2014)

Tratamento empregado	Vantagens	Desvantagens	Referências
		Necessidade de ajuste do pH a valores próximos a 3 e neutralização posterior.	

Da Tabela 3.6 anterior, destaca-se como vantagem dos processos oxidativos avançados (Fenton, foto-Fenton e ozonização) o fato de que eles podem ser utilizados para degradarem compostos biologicamente tóxicos ou refratários. A principal desvantagem desses processos é o alto custo operacional associado.

3.6 Tratamentos combinados para a remoção de antibióticos

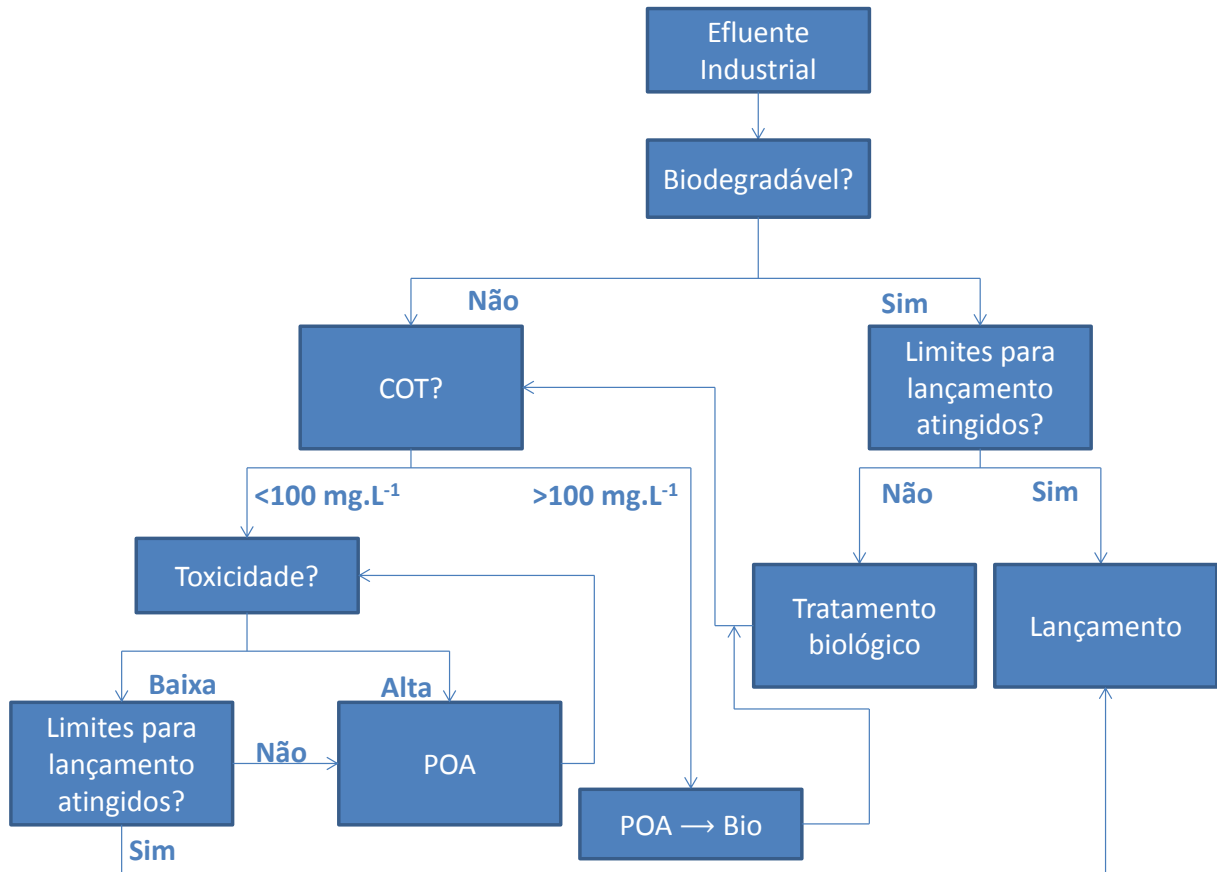
Como muitas plantas de tratamento de efluentes já possuem estruturas que incluem técnicas convencionais de tratamento (processos físicos, físico-químicos e biológicos) e como os processos oxidativos avançados podem apresentar altos custos operacionais se utilizados isoladamente, a combinação de diferentes técnicas com os POA tem sido estudada para aumentar a relação custo-benefício do tratamento de efluentes recalcitrantes.

A conjugação de processos oxidativos avançados com outros tipos de tratamento, como com tratamento biológico, processos de separação por membranas, processos físico-químicos, etc., (Oller *et al.*, 2011; Ledezma Estrada *et al.*, 2012), tem sido estudada a fim de diminuir custos, aproveitar os processos de tratamentos já existentes e viabilizar a utilização dos tratamentos avançados em escala industrial.

Os POA podem ser utilizados como pré-tratamento, para aumentar a biodegradabilidade (Ledezma Estrada *et al.*, 2012) e/ou diminuir a toxicidade ou como um pós-tratamento/polimento (Rosal *et al.*, 2008; Abdelmelek *et al.*, 2011) para degradar os compostos persistentes não removidos nas etapas anteriores (Oller *et al.*, 2011).

Malato e colaboradores (2009) apresentaram uma árvore de decisão para a seleção da melhor ordem de tratamento envolvendo a conjugação de processos oxidativos avançados com técnicas biológicas para o tratamento de efluentes industriais. Os autores destacam que os limites de lançamento estabelecidos pela legislação local, assim como a biodegradabilidade e toxicidade do efluente são importantes para se decidir a melhor conjugação de tratamento biológico e POA para cada efluente. O esquema foi adaptado para esse trabalho e está representado na Figura 3.4 a seguir.

Figura 3.4- Fluxograma de decisão para conjugação de POA com tratamento biológico para efluentes industriais.



Adaptado de Malato *et al.* (2009).

Como exemplo da conjugação de POA com Processos de Separação por Membranas (PSM), o trabalho de Abdelmelek e colaboradores (2011) estudou a utilização de POA para o tratamento da solução de concentrados gerada no processo de osmose inversa de águas contaminadas com 27 poluentes emergentes (fármacos e produtos de higiene pessoal). Os autores conseguiram remover de 80 a 100% dos compostos emergentes do concentrado da osmose inversa utilizando o processo de radiólise da água para a geração de radicais hidroxilas.

Miralles-Cuelas *et al.* (2013) investigaram a destruição de uma mistura de cinco diferentes produtos farmacêuticos (carbamazepina, flumequina, ibuprofeno, ofloxacina e sulfametoxazol) dissolvidos (100 μL^{-1}) em águas naturais por meio da conjugação de processos de nanofiltração (Buchan *et al.*) para a pré-concentração dos fármacos seguida de oxidação do concentrado pelo processo de foto-Fenton solar. O trabalho mostrou que é mais

eficiente tratar com foto-Fenton o concentrado do processo de nanofiltração do que a solução diluída dos fármacos. O processo de foto-Fenton solar degradou 95% dos microcontaminantes no concentrado em 68,2 minutos de reação, consumindo $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 em $\text{pH} = 5$ com 5 mg L^{-1} de ferro II.

Yaghmaeian e colaboradores (2014) estudaram o tratamento de água contaminada com amoxicilina (50 mg.L^{-1}) por processo de adsorção com carvão ativado comum e com carvão ativado com $\text{NH}_4\text{-Cl}$ combinada com processo de ozonização com $1,4 \text{ mg de O}_3.\text{min}^{-1}$ por 3 horas para a regeneração do carvão saturado. Os resultados mostraram que o processo combinado foi eficiente para a remoção do antibiótico da água e que o adsorvente (carvão ativado com $\text{NH}_4\text{-Cl}$) regenerado com ozônio pôde ser utilizado por quatro ciclos sem perdas significativas de capacidade de adsorção de amoxicilina.

Xing *et al.* (2014) combinaram os processos biológicos MBBR anaeróbio, seguido do MBBR aeróbio e finalizado por ozonização assistida por peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluente farmacêutico real (mistura de compostos) com DQO inicial de $6800,5 \text{ mg.L}^{-1}$. O sistema completo alcançou 99,2% e 98,7% de eficiência para a remoção de DQO e cor, respectivamente.

3.7 Ecotoxicidade de efluentes

Os testes ecotoxicológicos são métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um efluente em produzir efeitos danosos em organismos teste, previamente selecionados e padronizados por normas nacionais e internacionais. Os objetivos principais desses testes são avaliar os riscos potenciais que essas substâncias podem apresentar ao meio ambiente e o impacto ambiental associado {Reis, 2014 #214; Jacob, 2014 #213; Mendonça, 2009 #223; Castillo, 2000 #224; Gutiérrez, 2002 #225}.

Diversos grupos e espécies de organismos já foram descritos como organismos teste e podem ser utilizados nos ensaios de toxicidade, desde que sempre padronizados para que se enquadrem nas normas específicas {Gutiérrez, 2002 #225}.

As respostas dos testes de toxicidade são fornecidas dependendo do tipo de efeito observado nos organismos (Reis, 2014). Essas respostas podem ser expressas pela concentração efetiva

mediana (CE50), que é a concentração do agente tóxico que causa efeito agudo, no caso danos não letais, a 50% dos organismos num determinado tempo de exposição. Observa-se que quanto maior a CE50, menor a toxicidade. A Unidade Tóxica (UT) pode ser utilizada para exprimir a toxicidade de maneira direta. Ela é uma unidade adimensional calculada pela Equação 3.14 a seguir:

$$UT = \frac{100}{CE50} \quad (3.14)$$

Na qual o valor de CE50 é expresso em porcentagem. Neste caso, quanto maior o valor de UT, maior a toxicidade de efluentes.

Os testes de toxicidade também podem ser agudos ou crônicos. Em testes de toxicidade aguda, avalia-se a toxicidade do efluente para um determinado organismo num curto período de exposição a várias concentrações da substância/mistura. Nesses testes são avaliados efeitos severos e rápidos (letalidade, imobilidade, alterações metabólicas, etc.). Já os testes de toxicidade crônica permitem avaliar os efeitos adversos do efluente para um determinado organismo após um período de exposição prolongada a concentrações subletais da substância/mistura. Esses efeitos são manifestados através de alterações fisiológicas, morfológicas e comportamentais (Reis, 2014).

A *Aliivibrio fischeri* é uma bactéria marinha gram-negativa luminescente que tem sido usada como organismo indicador em testes de toxicidade desde 1979, com contínuos aperfeiçoamentos do procedimento. Essa bactéria é considerada um organismo forte e não apresenta patogenicidade. Os testes com *A. fischeri* contam com uma cepa padronizada de bactérias (NRRL B-11177), liofilizada, que compõe kits comerciais como o Microtox®. A bioluminescência é diretamente proporcional à atividade metabólica desses micro-organismos e qualquer inibição causada pela ação tóxica de contaminantes provoca um decréscimo da bioluminescência emitida (Reis, 2014)

Reis (2014) resumiu as vantagens do teste de toxicidade utilizando *A. fischeri* após revisão bibliográfica: praticidade e simplicidade de operação; rapidez da análise; alta reprodutibilidade; dispensa a necessidade de se cultivar o organismo em laboratório; facilidade de estocagem dos organismos (frascos lacrados padrão da bactéria liofilizada);

baixo requerimento de volume de amostra de efluente (alguns mililitros) e consumíveis; alta sensibilidade; bom custo-benefício e ausência de problemas éticos.

No Brasil, os testes de toxicidade são previstos pela legislação federal por meio da Resolução CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011) e no estado de Minas Gerais por meio da Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008. (Gerais, 2008). Assim como na legislação federal, a maior parte das legislações estaduais (incluindo a de Minas Gerais) não estabelece os organismos indicadores que devem ser utilizados nos testes de toxicidade. Porém, a resposta biológica depende do tipo de organismo utilizado, sendo que cada um possui uma resposta a um determinado contaminante, ou matriz de contaminantes, apresentando diferentes sensibilidades. Essa diversidade de respostas dada por diferentes organismos faz com que seja difícil estipular qual concentração seria menos prejudicial ao conjunto espécies que coexistem no meio ambiente. Assim, a padronização dos resultados e o estabelecimento de uma classificação de toxicidade que seja válida para todos os organismos são grandes desafios enfrentados pelos ecotoxicologistas e dificulta ainda mais a incorporação dos testes de toxicidade à legislação, bem como sua interpretação (Reis, 2014).

É importante ressaltar que embora a maioria dos trabalhos que estuda a degradação de efluentes e águas que contém antibióticos utilize testes de toxicidade aguda para avaliar os efeitos biológicos desses contaminantes no meio ambiente (Malato *et al.*, 2009; Trovo *et al.*, 2011), é importante verificar a toxicidade crônica desses compostos. Foi constatado que apesar de a presença de antibióticos em corpos d'água afetar pouco a bioluminescência de *Aliivibrio fischeri* em testes produzidos em curto espaço de tempo, esses poluentes são capazes de trazer efeitos danosos significativos na reprodução desses indivíduos em testes realizados em maior intervalo de tempo (Jacob, 2014){Gutiérrez, 2002 #225}.

Além disso, a fim de aumentar a confiabilidade dos resultados, é sugerida a utilização de diferentes tipos de organismos, pertencentes a diferentes níveis tróficos já que espécies de um mesmo grupo geralmente têm sensibilidades muito próximas (Malato *et al.*, 2009; Oller *et al.*, 2011; Reis, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Esse trabalho faz parte do Projeto Iara, iniciativa do Departamento de Química da UFMG em parceria com a empresa Verti Ecotecnologias e fomentado pelo BNDES por meio do edital FUNTEC. O projeto visa o desenvolvimento e a implementação em indústrias de processos oxidativos avançados para a eliminação de contaminantes persistentes de alto impacto ambiental e perigo para a saúde humana. Para isso, o projeto conta com parcerias com indústrias de diferentes setores industriais do Brasil que fornecem os efluentes reais para estudo, com pesquisadores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG e com pesquisadores de outras universidades.

Nesse contexto, a degradação do efluente farmacêutico foi investigada por meio dos processos oxidativos avançados de ozonização (O_3), ozonização assistida com peróxido de hidrogênio - O_3/H_2O_2 , reagente de Fenton e foto-Fenton. Foi também estudada a remoção de matéria orgânica e dos princípios ativos dos antibióticos pelo processo físico-químico de coagulação/precipitação. Além disso buscou-se conhecer a biodegradabilidade dos efluentes a fim de obter dados que norteassem a melhor rota de tratamento dos efluentes reais. Os materiais, reagentes e metodologias utilizados para os ensaios de tratamento do efluente farmacêutico e análises envolvidas estão descritos a seguir.

4.1 *Amostragem e Caracterização do Efluente*

As amostras de efluente utilizadas nesse trabalho foram coletadas em uma linha de produção de antibióticos de uma grande indústria farmacêutica no Brasil. A indústria produz cerca de 700 apresentações de medicamentos e teve faturamento estimado em mais de 700 milhões de reais em 2013. A empresa utilizou mais de 170 toneladas de princípios ativos para a produção de mais de 30 apresentações de antibióticos (em cápsulas, comprimidos, xaropes, suspensões, etc.).

As amostragens foram realizadas por colaboradores da empresa parceira em um tanque que armazena o efluente proveniente da linha de produção de antibióticos, que é separado do efluente do restante da indústria, de forma composta a fim de representar uma semana de produção de antibióticos. Foram coletadas alíquotas de 2 litros a cada 4 horas de produção em

média, perfazendo um total de 50 litros de amostra em cada uma das 2 campanhas de amostragem.

As amostras recebidas foram armazenadas em câmara fria ($T < 4^{\circ}\text{C}$) e caracterizadas inicialmente de acordo com os *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Apha, 2005) quanto a valores de pH, condutividade, turbidez, série de sólidos, oxigênio dissolvido, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Foram também realizadas análises de Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Total (CT), Carbono Inorgânico Total (CIT) – por meio do analisador de COT, CT e CIT ASI-V da SHIMADZU, íons – pelo equipamento 850 Professional de Cromatografia Iônica-Metrohm e alcalinidade (Abnt, 1996).

Ainda, a pesquisa dos antibióticos presentes nas amostras coletadas foi realizada por cromatografia líquida de alta performance - HPLC (Agilent Technologies Modelo Infinity 1260) equipado com uma coluna de fase inversa Zorbax Eclipse Plus C18 (4,6 x 150 mm, 5.0 μm) usando como fase móvel metanol: água (55:45, v/v) a eluição isocrática, fluxo de 0,750 mL.min⁻¹ e monitoramento em 210 nm. O volume de injeção foi de 20 μL e o tempo total de corrida foi de 10 minutos. As alíquotas para essa análise foram previamente filtradas em filtros de seringa de 0,20 μm (Millex-GN, 25 milímetros, Millipore) antes da injeção no HPLC.

4.2 Reagentes e Equipamentos

A Tabela 4.1 a seguir mostra os principais reagentes utilizados nos testes de oxidação avançada. As soluções utilizadas no experimento foram preparadas com água ultra pura Milli-Q.

Tabela 4.1- Reagentes utilizados nos ensaios de oxidação avançada.

Produto	Descrição	Função
Ácido sulfúrico	Quimex	Ajuste de pH
Amido solúvel	Merck	Indicador
Hidróxido de sódio	Vetec	Ajuste de pH
Iodeto de potássio P.A	Merck	Reagir com o O ₃ em excesso
Peróxido de hidrogênio 30%	Merck	Reação de Fenton e O ₃ /H ₂ O ₂
Tiosulfato de sódio	Merck	Titular o iodo reagido com o O ₃

Produto	Descrição	Função
pentahidratado P.A		
Sulfato ferroso heptahidratado	Synth	Reação de Fenton
Sulfato férrico	Synth	Coagulação
Metavanadato	Baker	H ₂ O ₂ residual
Catalase	Sigma	Reagir com o H ₂ O ₂ residual
Ácido oxálico	Synth	Teste foto-Fenton com Ácido oxálico

A Tabela 4.2 a seguir mostra os principais equipamentos utilizados nos ensaios de oxidação avançada do efluente farmacêutico.

Tabela 4.2- Equipamentos utilizados nos ensaios de oxidação avançada.

Produto e Modelo	Marca	Função
Balança analítica AUY Series	Shimadzu	Pesar reagentes
pHmetro DM-22	Digimed	Medir o pH do efluente bruto e ajuste de pH dos efluentes em tratamento
Espectrofotômetro	HACH	Realizar medidas de DQO do efluente
Espectrofotômetro de varredura – Lambda XLS	PerkinElmer	Realizar varredura nos comprimentos de onda de 200-900 nm do efluente
Analizador de Carbono Orgânico Total TOC-VCPN	Shimadzu	Medir o teor de Carbono Orgânico Total, Carbono Inorgânico Total e Carbono Total dos efluentes brutos e tratados
Ozonizador - gerador ID-10	O ₃ R	Ensaio de ozonização
Jar Test - Floc Control II	Poli Control	Ensaio de Fenton
Reator UV de bancada com camisa de resfriamento	-	Ensaio de Foto-Fenton

4.3 Ensaios de Biodegradabilidade

4.3.1 Determinação da biodegradabilidade aeróbia

Os efluentes foram avaliados quanto à biodegradabilidade aeróbia por meio de uma adaptação do método de *Zahn Wellens* (Oecd, 1992) com alta concentração de biomassa e nutrientes durante 28 dias.

O lodo utilizado como fonte de biomassa foi coletado na etapa de recirculação do reator biológico do sistema de lodos ativados convencional da ETE Arrudas, do município de Belo Horizonte, Brasil. O lodo foi pré-condicionado para os experimentos por meio de várias etapas de lavagem com água potável e sedimentação (pelo menos quatro etapas de cada processo), a fim de concentrar a biomassa e reduzir a matéria orgânica de fundo presente no lodo. A concentração de biomassa do lodo foi determinada por metodologia gravimétrica (Apha, 2005) de medição de sólidos suspensos voláteis (SSV). O lodo foi utilizado em um período de 6 horas após a sua coleta ou foi armazenado de um dia para outro sob aeração com adição de solução mineral descrita a seguir.

A solução mineral de micro e macro nutrientes foi preparada em conformidade com a metodologia de *Zahn Wellens* a partir de quatro soluções estoques de nutrientes (a, b, c, d). Para preparar cada litro de solução mineral, misturou-se 10 mL da solução (a) com 800 mL de água ultrapura em um balão volumétrico de 1 L de capacidade, adicionou-se em seguida 1 mL de cada uma das demais soluções (b, c, d) e completou-se o volume até um litro com água ultrapura. A Tabela 4.3 a seguir mostra a composição de cada litro de solução estoque de nutrientes (a, b, c, d). A adição de uma gota de HCl concentrado a cada litro de solução estoque (a, b, c, d) garantiu a possibilidade do seu uso no dia seguinte ao preparo (Oecd, 1992).

Tabela 4.3- Composição de cada solução estoque de micro e macro nutrientes para a preparação da solução de meio mineral utilizada pela método de *Zahn Wellens*.

Solução estoque	Nutriente	Concentração (g·L ⁻¹)
(a)	KH ₂ PO ₄	8,5
	K ₂ HPO ₄	21,75
	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	33,4
	NH ₄ Cl	0,5
(b)	CaCl ₂	27,5
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	36,4
(c)	MgSO ₄ ·7H ₂ O	22,5
(d)	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,25

Erlenmeyers de 2 L de capacidade mantidos no escuro (cobertos com papel alumínio) com bombas de aeração de aquário e difusores porosos foram utilizados como reatores. A montagem utilizada nos experimentos está demonstrada na Figura 4.1 a seguir.

Figura 4.1- Montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade aeróbia.



A metodologia de *Zahn-Wellens* (Oecd, 1992) trabalha com efluentes com carbono orgânico dissolvido na faixa de 50 a 400 mg·L⁻¹. O efluente bruto avaliado nesse trabalho apresentou teor de carbono orgânico superior aos limites impostos pelo método e, por isso, foram realizados testes de duas maneiras: com diluição com água destilada para que o teor de matéria orgânica estivesse dentro dos limites do método e sem diluição prévia (apenas a diluição provocada pela adição da solução de nutrientes e lodo adicionados) para investigar a biodegradação em condições mais próximas a realidade do efluente.

Foram adicionados 1 litro de efluente (bruto ou diluído) e 500 mL da solução de nutrientes a cada reator. Após a avaliação do SSV de cada lodo pré-condicionado, foi adicionada uma quantidade suficiente de lodo concentrado para que se obtenha cerca de 0,6 g·L⁻¹ de biomassa em cada sistema reacional.

Os experimentos de controle (preparados com COT inicial similar ao do efluente avaliado) e branco foram preparados utilizando-se 1 L de solução de glicose como fonte de carbono, que é altamente biodegradável, e 1 L de água destilada, respectivamente. Em seguida foi adicionado 500 mL da solução de nutrientes e o lodo pré-condicionado.

A degradação da matéria orgânica foi acompanhada por meio de análises periódicas de Carbono Orgânico Total (COT) de amostras previamente filtradas com papel filtro quantitativo faixa branca. Em cada amostragem, a perda de volume devido a evaporação foi

atenuada com água destilada e soluções de NaOH e H₂SO₄ de 1 mol·L⁻¹ foram utilizados para manter o pH nos reatores em uma faixa neutra (6,5 - 7,5).

A porcentagem de biodegradação (D_t) em um tempo t foi determinada pela Equação 4.1:

$$D_t = \left[1 - \left(\frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right) \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

C_A e C_{BA} são as concentrações de COT (mg·L⁻¹) na amostra e no branco, respectivamente, medidos 3 h após o início do experimento;

C_t e C_B são as concentrações de COT (mg·L⁻¹) na amostra e no branco, respectivamente, medidos no tempo amostral t.

As amostras de efluentes foram consideradas biodegradáveis quando D_t é maior que 70%.

4.3.2 Determinação de biodegradabilidade anaeróbia

O efluente bruto da primeira campanha foi avaliado quanto à biodegradabilidade anaeróbia utilizando uma amostra de lodo de reator UASB proveniente do CePTS (Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento) UFMG/COPASA como inóculo. A concentração de biomassa do lodo foi determinada por metodologia gravimétrica (Apha, 2005) de medição de sólidos suspensos voláteis (SSV).

A metodologia utilizada foi uma adaptação do teste de *biochemical methane potential* (Owen *et al.*, 1979) e do teste de *Zahn Wellens* (Oecd, 1992) apresentado no item tópico anterior.

A solução de nutrientes foi preparada com base no procedimento recomendado para os ensaios de determinação da atividade metanogênicas específica (Souza, 2005) e a composição de cada litro da solução está representada na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4- Composição da solução de micro e macro nutrientes utilizada para os ensaios de biodegradação anaeróbia.

Nutriente	Concentração (mg·L ⁻¹)
-----------	------------------------------------

Nutriente	Concentração (mg·L ⁻¹)
KH ₂ PO ₄	650
K ₂ HPO ₄	150
NH ₄ Cl	500
NaHCO ₃	1000
MgCl ₂	100
CaCl ₂ ·2H ₂ O	100
Na ₂ S·7H ₂ O	50
FeCl ₃ ·6H ₂ O	2
ZnCl ₂	0,05
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,03
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,5
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	0,05
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,05
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,05
H ₃ BO ₃	0,01

Erlenmeyers de 2 L de capacidade mantidos no escuro (cobertos com papel alumínio) e fechados com saída de gases para béquer com água foram utilizados como reatores. Após o fechamento dos frascos realizou-se a purga do oxigênio do interior dos reatores com nitrogênio gasoso por 1 minuto. A montagem utilizada nos experimentos está demonstrada na Figura 4.2 a seguir.

Figura 4.2- Montagem utilizada nos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia.



Foram adicionados 1 litro de efluente e 500 mL da solução de nutrientes a cada reator. Após a avaliação do SSV de cada lodo pré-condicionado, foi adicionada uma quantidade suficiente de lodo concentrado para se obter cerca de $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de biomassa em cada sistema reacional, da mesma maneira que nos testes aeróbios.

Os experimentos de controle (preparados com COT inicial similar ao do efluente avaliado) e branco foram preparados utilizando-se 1 L de solução de glicose como fonte de carbono e 1 L de água destilada, respectivamente. Em seguida foi adicionado 500 mL da solução de nutrientes e o lodo pré-condicionado.

Assim como nos ensaios aeróbios, nos ensaios anaeróbios a degradação da matéria orgânica foi acompanhada por meio de análises periódicas de Carbono Orgânico Total (COT) de amostras previamente filtradas com papel filtro quantitativo faixa branca. Em cada amostragem, a perda de volume devido a evaporação foi atenuada com água destilada.

A porcentagem de biodegradação (D_t) em um tempo t foi determinada pela Equação 4.1 já apresentada anteriormente para o método de degradação aeróbia.

4.4 Ensaios de Ecotoxicidade

Os testes de avaliação ecotoxicológica foram realizados com a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, utilizando o equipamento MICROTOX® modelo 500 Analyzer (SDI). Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 15411-3: Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio Fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) e seguindo o procedimento estabelecido pelo software (MICROTOX® Omni Software, versão 4.1) do próprio equipamento de análise (MICROTOX® modelo 500 Analyzer). O procedimento detalhado está descrito nos trabalhos de Reis (2014) e Jacob (2014).

Os resultados foram expressos em CE50 30 minutos, que representa a concentração efetiva do agente tóxico que causa efeito adverso em 50% dos indivíduos observados. Esse valor é dado pela porcentagem da diluição inicial (% v/v) da matriz aquosa analisada. Dessa forma, quanto menor a CE50, maior a toxicidade. Com o objetivo de facilitar a discussão de redução percentual em comparação conjunta com outras variáveis, os valores de CE50 podem ser

convertidos para valores diretamente proporcionais de unidade tóxica aguda (UTa), pela Equação 3.14, mostrada anteriormente.

$$UT = \frac{100}{CE50} \quad (3.14)$$

4.5 Delineamento dos Experimentos

Foi utilizado o software Minitab® 15 para gerar um planejamento fatorial com dois fatores e dois níveis (2^2) em triplicata com ponto central e com a remoção de matéria orgânica (COT ou DQO) como variável resposta para delinear as condições experimentais ótimas para cada processo oxidativo avançado estudado (ozonização, Fenton e foto-Fenton).

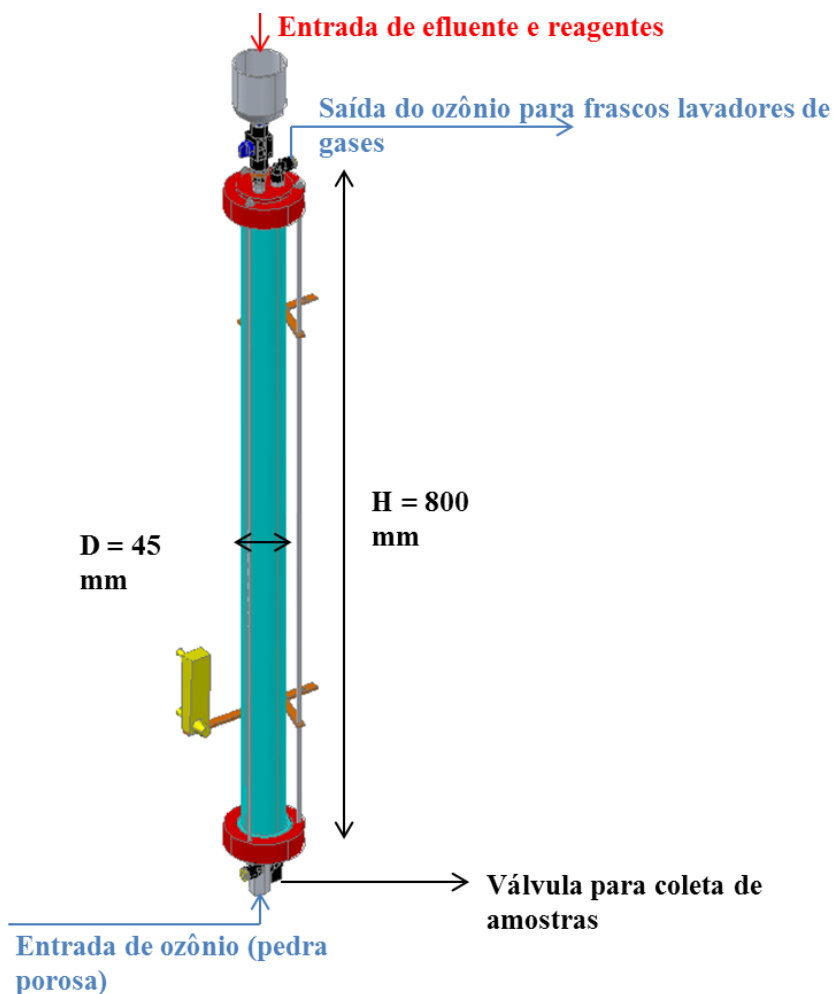
O ponto central foi adicionado ao planejamento para aumentar os graus de liberdade e para verificar estatisticamente a curvatura da resposta. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para analisar os resultados obtidos nos ensaios delineados pelo planejamento fatorial, ainda com auxílio do software Minitab® 15. A ordem dos experimentos é selecionada aleatoriamente pelo programa a fim de se minimizar o erro de o analista saber previamente o resultado de uma replicata do mesmo experimento no momento da execução dos testes.

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada em conjunto com o delineamento experimental estatístico para verificar os efeitos dos diferentes fatores e de suas interações no processo de resposta em um determinado intervalo e com um número mínimo de experimentos (Homem *et al.*, 2010).

4.6 Ensaios de Ozonização e Ozonização Assistida com Peróxido de Hidrogênio

Os experimentos de ozonização do efluente farmacêutico foram realizados em um reator de vidro borossilicato do tipo coluna de bolhas com capacidade de 1000 mL de efluente durante 3 horas (180 minutos) em modo semi-batelada. A Figura 4.3 a seguir mostra o desenho da coluna de vidro.

Figura 4.3- Desenho do reator de ozonização do tipo coluna de bolhas em vidro borossilicato.



O reator foi ligado a um gerador de O_3 (gerador ID-10, O3R, Brasil) de geração de até $10 \text{ g de } O_3 \cdot \text{h}^{-1}$ que recebe a corrente gasosa com cerca de 93% de O_2 de um concentrador medicinal de oxigênio (O3R, Brasil), que concentra o oxigênio a partir do ar ambiente.

O oxigênio que entra no gerador de O_3 é convertido em ozônio pelo processo de corona, baseado na aplicação de uma descarga elétrica no fluxo de oxigênio. Em seguida, a mistura de gás rica em ozônio é injetada no fundo do reator por um difusor poroso, na forma de microbolhas. A corrente de gás que sai do reator é enviado para dois frascos lavadores de gases com soluções de iodeto de potássio.

A Figura 4.4 a seguir mostra a montagem dos equipamentos utilizada nos ensaios de ozonização.

Figura 4.4- Montagem dos equipamentos utilizada nos ensaios de ozonização.



4.6.1 – Ensaios controle

Inicialmente, testes de borbulhamento de oxigênio concentrado no efluente por 180 minutos foram realizados para verificar a contribuição da oxigenação na remoção de matéria orgânica (COT) do efluente.

Os testes foram realizados em três diferentes fluxos de oxigênio concentrado (0,5; 0,75 e 1 $\text{LO}_2 \text{ min}^{-1}$) monitorados por meio de um rotâmetro e em três diferentes valores de pH (5; 8,5 e 12). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 6$) e sem a adição de tampão no meio reacional, a fim de se simular a operação de uma planta real de tratamento de efluentes.

4.6.2 – Ensaios de determinação de ozônio gerado

Foram realizados testes de determinação da quantidade de ozônio gerada em cada fluxo de trabalho de oxigênio concentrado para o ozonizador (0,5; 0,75 e 1 $\text{LO}_2 \text{ min}^{-1}$) pelo método iodométrico.

A corrente de gás com ozônio foi direcionada ao reator contendo 500 mL de uma solução de iodeto de potássio (KI) a 1% (m/v). O gás contendo ozônio em excesso (que não reagiu com a solução de KI da coluna) foi direcionado para dois recipientes de absorção de gases, contendo 500 mL de solução de iodeto de potássio (KI) a 1% (m/v) cada um. Os ensaios foram realizados em 40 minutos de ozonização para garantir a estabilização da corrente elétrica fornecida pelo gerador de ozônio.

Neste método de determinação, o ozônio reage com o KI da solução liberando iodo livre. O iodo liberado foi titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), em meio ácido, com um indicador de amido, e a concentração do oxidante (O_3) em cada recipiente – reator e lavadores de gases foi então calculada.

4.6.3 – Ensaios do planejamento fatorial

A fim de inferir os efeitos dos parâmetros - fluxo de oxigênio concentrado e pH - exercidos na remoção de COT do efluente, um planejamento fatorial de dois níveis, com um ponto central, dois fatores e três repetições foi considerado. Assim, os experimentos foram realizados em três diferentes valores de pH (5; 8,5 e 12) e em três taxas de fluxo de oxigênio concentrado para o gerador de ozônio ($0,5$; $0,75$ e $1 \text{ LO}_2 \text{ min}^{-1}$) monitoradas por meio de um rotâmetro situado após o gerador de ozônio.

A Tabela 4.5 a seguir mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos para os ensaios de ozonização.

Tabela 4.5- Resumo do planejamento fatorial para os experimentos de ozonização.

Fatores	Níveis		Ponto Central	Número de Experimentos $N = (n^\circ \text{ de replicatas}) \times (\text{níveis}^{\text{fatores}}) + \text{ponto central}$
	Alto (+1)	Baixo (-1)		
pH	12	5	8,5	$N = 3 \times 2^2 + 1 = 13$
Fluxo de O_2 concentrado $\text{LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$	1	0,5	0,75	

A Tabela 4.6 a seguir mostra a matriz de planejamento fatorial dos ensaios de ozonização gerada com a ajuda do software *Minitab*® 15.

Tabela 4.6- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de ozonização.

Experimento	Replicata	Fatores	
		pH	LO ₂ · min ⁻¹
1	1	12,0	0,50
2	1	5,0	1,00
3	1	5,0	0,50
4	Ponto Central	8,5	0,75
5	1	12,0	1,00
6	2	12,0	0,50
7	2	5,0	1,00
8	2	12,0	1,00
9	2	5,0	0,50
10	3	12,0	1,00
11	3	12,0	0,50
12	3	5,0	1,00
13	3	5,0	0,50

4.6.4 – Balanço de massa de ozônio

O gás contendo ozônio em excesso (que não reagiu com o efluente) foi direcionado para dois recipientes de absorção de gases, contendo 500 mL de solução de iodeto de potássio (KI) a 1% (m/v) cada um. Ao final do processo de ozonização, amostras dos dois lavadores de gases foram tituladas e o ozônio em excesso no fluxo de gás foi determinado pelo método iodométrico descrito anteriormente.

Há também o excesso de ozônio não reagido solubilizado na matriz do efluente. Esta quantidade de oxidante foi estimada pelo método colorimétrico DPD (Buchan *et al.*, 2005), utilizando *pillows* de reagente DPD da marca HACH e um espectrofotômetro DR/200 HACH. O reagente N, N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) e a amostra de efluente foram adicionados a um tubo de ensaio, fazendo com que quaisquer oxidantes presentes (incluindo o ozônio) reajam com o DPD. A reação provoca uma mudança de cor e, quanto maior a concentração de oxidante, mais escura é a cor. Em seguida, o tubo de ensaio com a amostra reagida é comparado com um branco utilizando-se o espectrofotômetro e a concentração de ozônio foi estimada.

Portanto, a quantidade de ozônio consumido dentro do reator foi determinada a partir da diferença entre a concentração de entrada (titulação iodométrica), o excesso de ozônio solubilizado no efluente (método colorimétrico DPD) e a concentração de ozônio em excesso na corrente de gás de saída que foi direcionado aos frascos lavadores (titulação iodométrica), conforme Equação 4.2 a seguir.

$$[O_3]_{consumido} = [O_3]_{entrada} - [O_3]_{solubilizado} - [O_3]_{saída} \quad (4.2)$$

As amostras do efluente foram coletadas por uma válvula situada na parte inferior do reator para posteriores análises de COT, identificação de antibióticos, espectrofotometria UV/Visível e quantificação do ozônio pelo método colorimétrico DPD.

4.6.5 – Ozonização com peróxido de hidrogênio

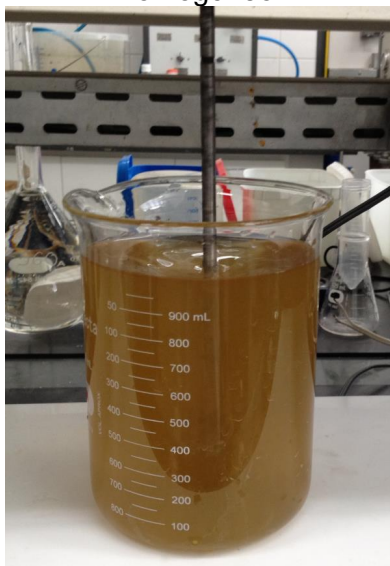
Após a identificação da melhor condição operacional de ozonização, foi realizado um experimento de ozonização assistida com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) em duplicata com H_2O_2 na concentração $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Neste experimento, a adição de peróxido de hidrogênio foi realizada imediatamente antes da liberação da entrada da corrente gasosa contendo ozônio no reator.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 6$) e sem a adição de tampão no meio reacional, a fim de se simular a operação de uma planta real de tratamento de efluentes.

4.7 Ensaios de Fenton

Os ensaios de degradação por reagente de Fenton homogêneo (Fe^{2+}/H_2O_2) foram realizados em batelada em béqueres de 1 litro de capacidade agitados em *Jar Test* (Floc Control II, Poli Control) a 120 rpm por 180 minutos, Figura 4.5 a seguir. Foram estudadas as influências das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 para a degradação da matéria orgânica do efluente, entre outros parâmetros avaliados.

Figura 4.5- Foto da montagem utilizada para a realização dos experimentos de Fenton homogêneo.



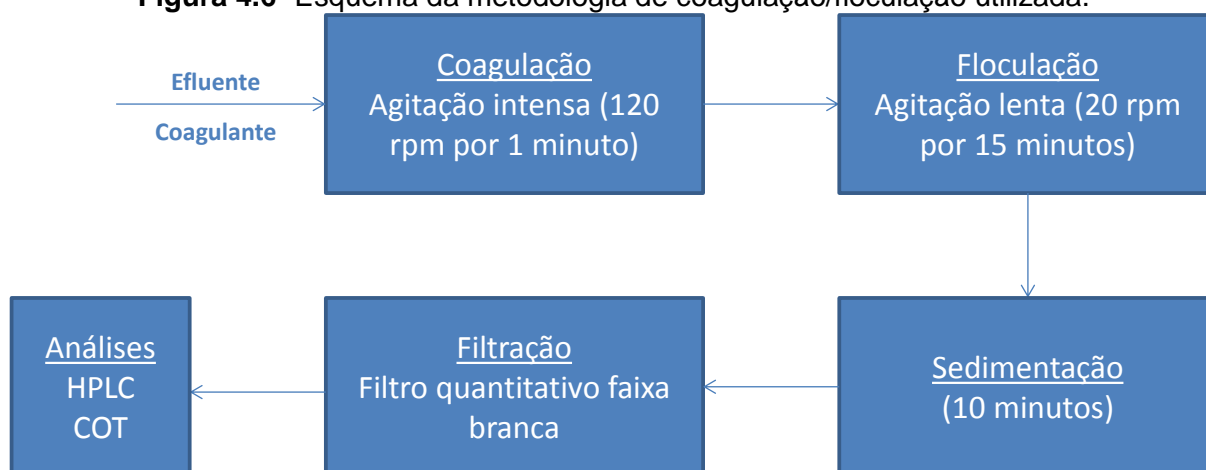
4.7.1 – Ensaios controle

Foram realizados ensaios preliminares exploratórios para avaliar o efeito dos reagentes isolados na remoção de carga orgânica do efluente. Inicialmente foi avaliado o efeito de Fe^{3+} no meio reacional (o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} na reação de Fenton) por meio de ensaios de coagulação com 100, 300 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synth) como fonte de Ferro III em pH 3.

Os ensaios foram realizados em *Jar Test* com 2 minutos de rotação rápida (120 rpm) e 178 minutos de rotação lenta (20 rpm), totalizando 180 minutos de reação. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado e o lodo formado foi decantado. Amostras do sobrenadante foram coletas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção de matéria orgânica.

Devido às evidências científicas de formação de complexos organometálicos entre os antibióticos beta-lactâmicos e o ferro III, foram realizados experimentos exploratórios de coagulação com coagulante inorgânico comercial a base de Fe^{3+} (coagulante líquido Salfer[®], Cloro Sulfato Férrico, Bauminas) a fim de verificar a capacidade de remoção seletiva dos antibióticos estudados por esse método. Os ensaios foram realizados com amostras do efluente farmacêutico da campanha 1 e o coagulante Salfer[®] na concentração de 0,32mL/L utilizando o equipamento Jar Test (JT.203, Milan). A metodologia utilizada nos ensaios está representada na Figura 4.6 a seguir.

Figura 4.6- Esquema da metodologia de coagulação/floculação utilizada.



Paralelamente, foram realizados ensaios de peroxidação do efluente com três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (1000; 1250 e $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH 3. Os ensaios foram realizados em *Jar Test* a 120 rpm por 180 minutos. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado. A evolução do peróxido residual foi acompanhada ao longo da reação de acordo com método descrito por Nogueira (2005). Amostras foram coletadas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção de matéria orgânica.

4.7.2 – Ensaios do planejamento fatorial

A fim de inferir os efeitos dos parâmetros – concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 - exercidos na remoção de COT do efluente, um planejamento fatorial de dois níveis, com um ponto central, dois fatores e três repetições foi considerado. Assim, os experimentos foram realizados em três diferentes valores de concentração de Fe^{2+} (100; 300 e $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e em três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (1000; 1250 e $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A Tabela 4.7 a seguir mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos para os ensaios de Fenton.

Tabela 4.7- Resumo do planejamento fatorial para os experimentos de Fenton.

Fatores	Níveis		Ponto Central	Número de Experimentos $N = (n^\circ \text{ de replicatas}) \times (\text{níveis}^{\text{fatores}}) + \text{ponto central}$
	Alto (+1)	Baixo (-1)		
$\text{Fe}^{2+} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	500	100	300	$N = 3 \times 2^2 + 1 = 13$
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1500	1000	1250	

A Tabela 4.8 a seguir mostra a matriz de planejamento fatorial dos ensaios de reação de Fenton gerada com a ajuda do software *Minitab*® 15.

Tabela 4.8- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de Fenton.

Experimento	Replicata	Fatores	
		Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)
1	Ponto Central	300	1250
2	1	100	1500
3	2	100	1500
4	1	500	1500
5	1	500	1000
6	2	500	1000
7	1	100	1000
8	3	100	1500
9	2	100	1000
10	2	500	1500
11	3	100	1000
12	3	500	1500
13	3	500	1000

O sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) P.A. da marca Synth foi utilizado como fonte de ferro II e o peróxido de hidrogênio P.A. a 35% da marca Merck foi utilizado como solução mãe para fonte de H₂O₂ no meio reacional.

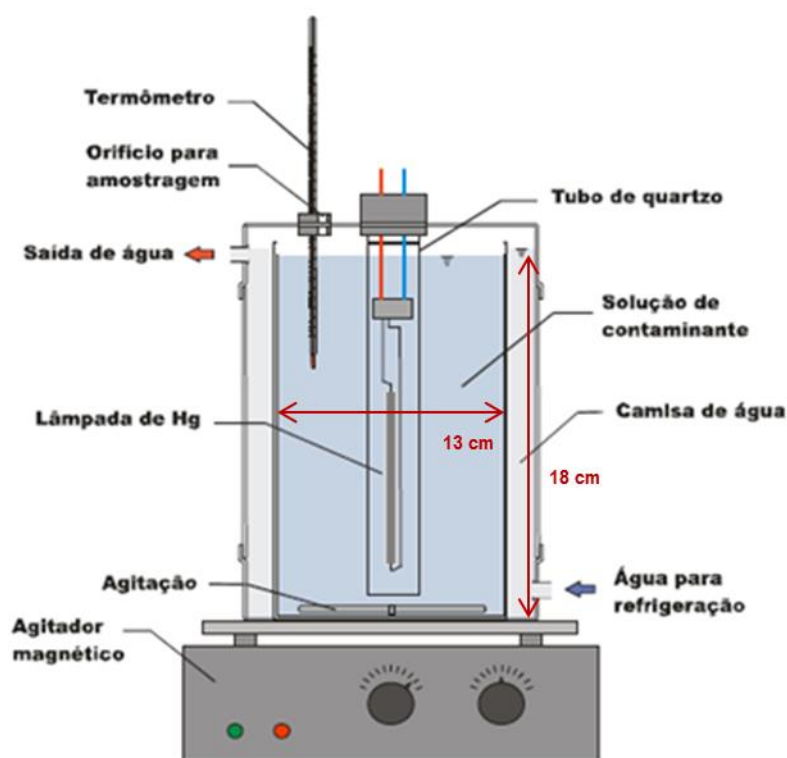
As dosagens dos reagentes necessárias para cada experimento foram adicionadas ao efluente (adição de FeSO₄ seguida pela adição de H₂O₂) que teve seu pH ajustado em seguida para valores próximos a 3. O momento no qual o peróxido de hidrogênio foi adicionado ao efluente foi considerado o início do experimento. Após 180 minutos de reação, o pH do meio reacional foi aumentando para a precipitação do ferro e decomposição do peróxido residual. Amostras de efluente foram retiradas ao longo da reação para avaliar a cinética da decomposição da matéria orgânica do efluente e a quantidade de peróxido residual no meio (consumo de H₂O₂).

As amostras coletadas para a avaliação da matéria orgânica foram neutralizadas e tratadas com solução de enzima catalase (Sigma) em tampão de fosfato para a remoção da interferência causada pelo peróxido de hidrogênio residual nas análises, de acordo com metodologia proposta por Poole (2004), e filtradas em papel de filtro quantitativo faixa branca. Foi realizada a determinação de peróxido residual por meio do método colorimétrico do metavanadato em meio ácido (Poole, 2004; Nogueira, 2005).

4.8 Ensaios de Foto-Fenton

Os testes de degradação por foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) foram realizados em fotorreatores de bancada de capacidade de 900 mL, diâmetro de 10 cm e altura de 15 cm com lâmpada de 80 W inserida em tubo de quartzo de 2 cm de diâmetro por 15 cm de altura, controle de temperatura e agitador magnético descritos por Bottrel (2012) e representados na Figura 4.7 a seguir. Foram estudadas as influências das concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 para a degradação da matéria orgânica do efluente, entre outros parâmetros avaliados.

Figura 4.7- Esquema da montagem utilizada para a realização dos experimentos de foto-Fenton (UV-C).



Fonte: Adaptado de Bottrel (2012).

O fluxo de radiação da lâmpada foi determinado anteriormente por actinometria com ferrioxalato de potássio por metodologia descrita no trabalho de Bottrel (2012) e a intensidade luminosa da lâmpada obtida foi de $3,35 \times 10^{-5}$ Einstein/min.

Assim como no processo de Fenton, o sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A. da marca Synth foi utilizado como fonte de ferro II e o peróxido de hidrogênio P.A. a 35% da marca Merck foi utilizado como solução mãe para fonte de H_2O_2 no meio reacional no processo de foto-Fenton. A Figura 4.8 a seguir mostra o fotorreator em funcionamento para a reação de foto-Fenton.

Figura 4.8- Montagem do fotorreator utilizada para as reações de foto-Fenton.



4.8.1 – Ensaios controle

Foram realizados ensaios preliminares exploratórios para avaliar o efeito dos fatores isolados na remoção de carga orgânica do efluente. Como o efeito de Fe^{3+} no meio reacional já foi avaliado nos ensaios preliminares de Fenton, foi realizado um ensaio de foto-coagulação com $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} utilizando $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synth) como fonte de Ferro III em pH 3 no fotorreator com lâmpada UV de 80 W.

O ensaio foi realizado no fotorreator com 2 minutos de rotação rápida e 178 minutos de rotação lenta, totalizando 180 minutos de reação. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado e o lodo formado foi decantado. Amostras do sobrenadante foram coletadas e

filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção de matéria orgânica.

Em seguida, foram realizados ensaios de peroxidação + UV do efluente com três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (1000; 1250 e 1500 $mg \cdot L^{-1}$) em pH 3. Os ensaios foram realizados no fotorreator por 180 minutos. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado. A evolução do peróxido residual foi acompanhada ao longo da reação. Amostras foram coletas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção de matéria orgânica.

Foi também realizado um ensaio exploratório de fotólise com UV e sem reagentes em pH 3. O ensaio foi realizado no fotorreator com lâmpada UV de 80 W e duração de 180 minutos. Ao final do experimento o efluente foi neutralizado. Amostras foram coletas e filtradas em papel filtro quantitativo faixa branca para avaliação da remoção de matéria orgânica.

4.8.2 – Ensaios do planejamento fatorial

A fim de inferir os efeitos dos parâmetros – concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 - exercidos na remoção de COT do efluente, um planejamento fatorial de dois níveis, com um ponto central, dois fatores e três repetições foi considerado. Assim como no processo de Fenton, os experimentos de foto-Fenton foram realizados em três diferentes valores de concentração de Fe^{2+} (100; 300 e 500 $mg \cdot L^{-1}$) e em três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (1000; 1250 e 1500 $mg \cdot L^{-1}$).

A Tabela 4.9 a seguir mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos para os ensaios de foto-Fenton.

Tabela 4.9- Resumo do planejamento fatorial para os experimentos de foto-Fenton.

Fatores	Níveis		Ponto Central	Número de Experimentos $N = (n^{\circ} \text{ de replicatas}) \times (\text{níveis}^{\text{fatores}}) + \text{ponto central}$
	Alto (+1)	Baixo (-1)		
Fe^{2+} ($mg \cdot L^{-1}$)	500	100	300	$N = 3 \times 2^2 + 1 = 13$
H_2O_2 ($mg \cdot L^{-1}$)	1500	1000	1250	

A Tabela 4.10 a seguir mostra a matriz de planejamento fatorial dos ensaios de reação de Fenton gerada com a ajuda do software *Minitab*® 15.

Tabela 4.10- Matriz de planejamento fatorial dos ensaios de foto-Fenton.

Experimento	Replicata	Fatores	
		Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)
1	Ponto Central	300	1250
2	1	100	1500
3	2	100	1500
4	1	500	1500
5	1	500	1000
6	2	500	1000
7	1	100	1000
8	3	100	1500
9	2	100	1000
10	2	500	1500
11	3	100	1000
12	3	500	1500
13	3	500	1000

As dosagens dos reagentes necessárias para cada experimento foram adicionadas ao efluente (adição de FeSO₄ seguida pela adição de H₂O₂) que teve seu pH ajustado em seguida para valores próximos a 3. O momento no qual o peróxido de hidrogênio foi adicionado ao efluente e a lâmpada UV foi ligada foi considerado o início do experimento. Após 180 minutos de reação, o pH do meio reacional foi aumentando para a precipitação do ferro e decomposição do peróxido residual.

Amostras de efluente foram retiradas ao longo da reação para avaliar a cinética da decomposição da matéria orgânica do efluente e a quantidade de peróxido residual no meio (consumo de H₂O₂).

As amostras coletadas para a avaliação da matéria orgânica foram neutralizadas e tratadas com solução de enzima catalase (Sigma) em tampão de fosfato para a remoção da interferência causada pelo peróxido de hidrogênio residual nas análises (foi realizado o branco da catalase que foi descontado dos valores obtidos) e filtradas em papel de filtro quantitativo faixa branca.

Foi realizada a determinação de peróxido residual por meio do método colorimétrico do metavanadato em meio ácido (Nogueira, 2005).

4.9 Ensaios Combinados

Foram realizados alguns experimentos com o efluente coletado na segunda campanha de amostragem de processos oxidativos avançados combinados com processo biológico aeróbio. A metodologia adotada foi a montagem de reatores biológicos igual ao montado para o estudo de biodegradabilidade, porém sem diluição da amostra de efluente bruto. Foi estipulado, baseado nos resultados dos ensaios de biodegradabilidade, 12 dias de tratamento biológico devido ao tempo necessário para estabilização da remoção de matéria orgânica. Após o tratamento biológico o efluente foi filtrado com papel filtro qualitativo faixa branca e então direcionado para os tratamentos de polimento por POA.

Foram realizados ensaios de polimento por foto-Fenton, foto-Fenton com adição de peróxido fracionado e ozonização. As condições operacionais utilizadas foram escolhidas a partir dos melhores resultados obtidos nos planejamentos fatoriais dos ensaios de POA. Foi também realizado um ensaio que combinou o processo de coagulação com Fe^{3+} com o processo de foto-Fenton.

4.10 Avaliação Preliminar dos Custos Operacionais

Uma estimativa preliminar dos custos operacionais por m^3 de efluente tratado ($\text{R}\$\cdot\text{m}^{-3}$) para as rotas de tratamento estudadas foi realizada a partir dos dados de custo dos reagentes e consumo energético envolvido. Os valores dos insumos utilizados para os cálculos estão descritos na Tabela 4.11 a seguir e foram obtidos das empresas Bauminas, Gotaquímica, Multitécnica, Hidrogeron e CEMIG em novembro de 2014.

Tabela 4.11- Valores dos insumos utilizados para estimar os custos operacionais das rotas de tratamento propostas por esse trabalho.

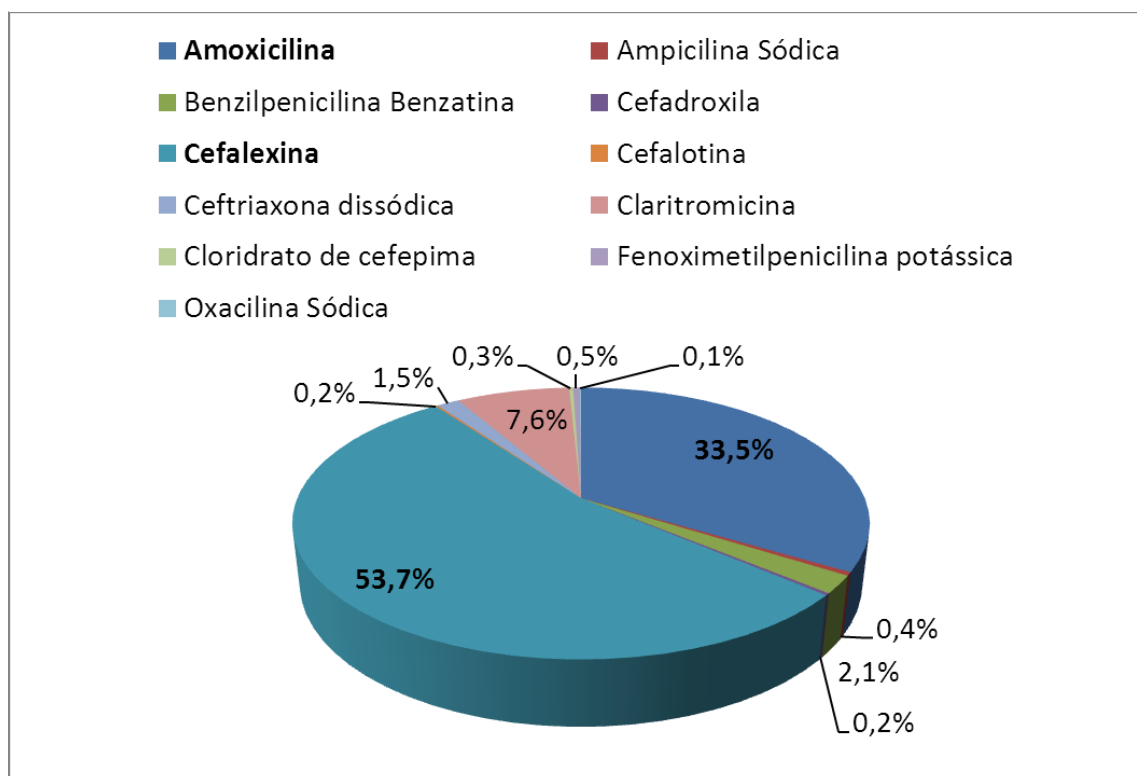
Insumo	Valor*
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	R\$ 2,50 kg ⁻¹
Hidróxido de Sódio (NaOH)	R\$ 3,50 kg ⁻¹
Fe II a partir de sulfato de ferro II (FeSO ₄) comercial	R\$ 2,00 kg ⁻¹ Fe ²⁺
H ₂ O ₂ a partir de solução 50% comercial	R\$ 4,00 kg ⁻¹ H ₂ O ₂
Valor médio de 1kWh para indústrias	R\$ 0,30 kWh ⁻¹
Potência necessária para produzir 1 grama de ozônio	0,01 kWh
Custo coagulante comercial Salfer®	R\$ 12,00 kg ⁻¹
Consumo energético da aeração para sistema de lodos ativados	0,04 kWh m ⁻³ ar
Aeração por m ³ de efluente em um dia	1,44 m ³ ar m ⁻³ efluente dia ⁻¹
Fe III a partir de sulfato de ferro III Fe ₂ (SO ₄) ₃ comercial	R\$ 2,00 kg ⁻¹ Fe ³⁺

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efluentes da produção de antibióticos

Uma vez que os efluentes reais de uma indústria de antibióticos podem conter uma diversidade de componentes e de antibióticos, foi realizado um levantamento dos antibióticos mais produzidos pela empresa nos anos de 2013 (Figura 5.1) e até novembro de 2014 (Figura 5.2), a fim de identificar os princípios ativos para investigação da degradação por cromatografia líquida, e para melhor caracterizar os efluentes em questão. Conforme pode ser observado na Figura 5.1 a seguir, a amoxicilina e a cefalexina correspondem a mais de 87% da massa total de princípios ativos de antibióticos produzidos em 2013 pela empresa.

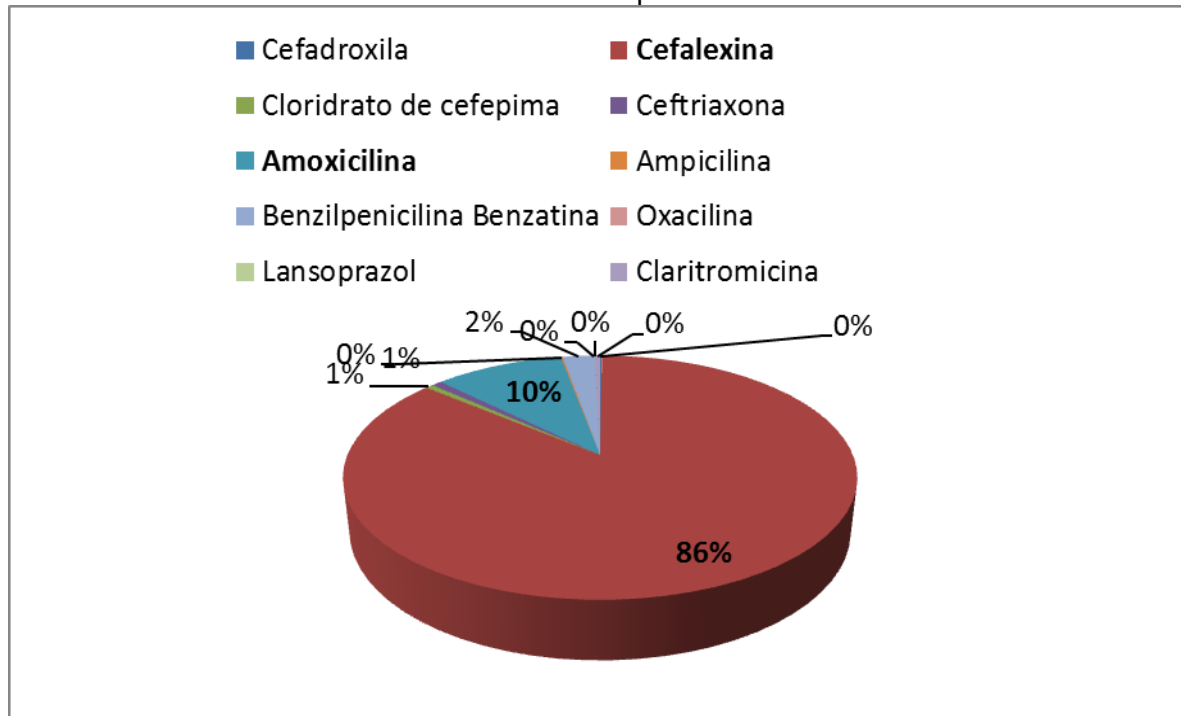
Figura 5.1- Distribuição da produção de antibióticos (em toneladas de princípios ativos) de 2013 da empresa.



Em 2014 (dados até novembro de 2014), esses dois antibióticos continuaram a ser os mais produzidos, totalizando 96% da massa total de princípios ativos de antibióticos produzidos, conforme pode ser observado na Figura 5.2 a seguir.

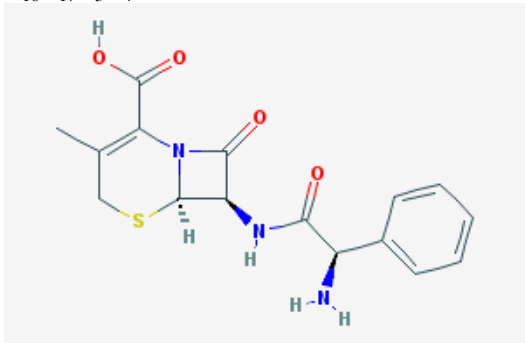
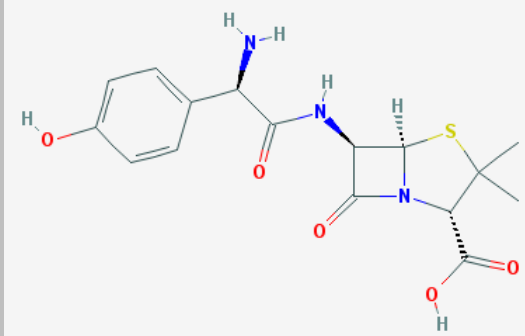
É importante se observar que a cefalexina teve um aumento expressivo de participação em comparação a 2013 e foi responsável por 86% da massa total de princípios ativos de antibióticos produzidos.

Figura 5.2- Distribuição da produção de antibióticos (em toneladas de princípios ativos) de 2014 da empresa.



A Tabela 5.1 a seguir mostra as principais características químicas dos antibióticos beta-lactâmicos cefalexina (CEX) e amoxicilina (AMX).

Tabela 5.1- Características químicas da cefalexina (CEX) e amoxicilina (AMX).

	Fórmula Molecular e Estrutura	Características químicas	Referências
CEX	<chem>C16H17N3O4S</chem> 	pKa1 :2,56 pKa2: 6,88 M.M.: 347,3889 g·mol ⁻¹ Hidrogênio doador: 3 Hidrogênio receptor: 6	(Liu <i>et al.</i> , 2011; Pubchem, 2014)
AMX	<chem>C16H19N3O5S</chem> 	pKa1 :2,69 pKa2: 7,49 pKa3: 9,63 M.M.: 365,4042 g·mol ⁻¹ Hidrogênio doador: 4 Hidrogênio receptor: 6	(Dimitrakopoulou <i>et al.</i> , 2012; Sharma <i>et al.</i> , 2013; Pubchem, 2014)

Assim, esses princípios ativos e os excipientes utilizados em suas produções nas diferentes formulações fabricadas (comprimidos, cápsulas, suspensões, xaropes, etc.) podem estar presentes nas amostras de efluente recebidas.

5.2 Caracterização das Amostras de Efluente da Produção de Antibióticos

A primeira campanha de amostragem foi coletada em novembro de 2013, e de acordo com os dados cedidos pela empresa a Amoxicilina foi o composto produzido durante o período de amostragem. Assim, este princípio ativo e os excipientes utilizados em sua produção devem estar presentes na amostra desse efluente. A amostra recebida foi resultado de uma coleta composta de 7 dias de produção e foi armazenada em câmara fria ($T < 4^{\circ}\text{C}$).

A segunda amostra composta de 50 litros efluente foi coletada em março de 2014, durante 7 dias de produção, na qual ocorreu a produção de cefalexina e amoxicilina, e estes princípios ativos e os excipientes utilizados em sua produção devem estar presentes na amostra desse

efluente. A Tabela 5.2 a seguir mostra a caracterização das amostras recebidas nas duas campanhas.

Das características do efluente apresentadas na Tabela 5.2, é importante destacar o alto teor de matéria orgânica presente no efluente da campanha 1 (COT superior a 2300 mg.L⁻¹), assim como o alto teor de amoxicilina encontrado (125 mg.L⁻¹), bem acima dos valores normalmente encontrados em águas naturais e efluentes de estações de tratamento de esgotos - 0,5 µg.L⁻¹ (Gozlan *et al.*, 2013); 0,64 – 1330 ng.L⁻¹ (Minh *et al.*, 2009) e 120 ng.L⁻¹ (Andreozzi *et al.*, 2004).

Tabela 5.2- Caracterização das amostras de efluentes coletadas nas duas campanhas

Parâmetro	Campanha 1		Campanha 2	
	Resultado	Número de análises	Resultado	Número de análises
pH	7 ± 1	6	4,2 ± 0,6	4
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 24°C	31 ± 0,7	3	5,4 ± 0,7	3
Oxigênio dissolvido ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	3,0 ± 0,5	3	1,0 ± 0,5	3
Turbidez (NTU)	66 ± 3	3	65 ± 0,5	3
DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	6020 ± 120	5	2775 ± 495	3
DBO ₅ ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	3650 ± 150	3	1300 ± 500	3
DBO ₅ /DQO	0,6	-	0,5	-
Carbono Total - CT ($\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$)	2415 ± 12,5	6	811 ± 9,5	6
Carbono Orgânico Total - COT ($\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$)	2379 ± 14	6	803 ± 9	6
Carbono Inorgânico Total - CIT ($\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$)	37 ± 1	6	8 ± 1	6
Nitrato ($\text{mg NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	1,5 ± 0,1	3	29 ± 0,1	2
Nitrito ($\text{mg NO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	1	3	Não Detectado	2
Sulfato ($\text{mg SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$)	15 ± 0,6	3	29,5 ± 2	2
Fosfato ($\text{mg PO}_4^{3-}\cdot\text{L}^{-1}$)	4 ± 0,1	3	Não Detectado	2
Fluoreto ($\text{mg F}\cdot\text{L}^{-1}$)	Não Detectado	3	Não Detectado	2
Cloreto ($\text{mg Cl}\cdot\text{L}^{-1}$)	48 ± 2	3	16 ± 0,8	2
Brometo ($\text{mg Br}\cdot\text{L}^{-1}$)	2 ± 0,5	3	Não Detectado	2
Alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	234	1	10,7 ± 3	1
Sólidos Suspensos Totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	321,5 ± 24,5	2	86 ± 10	2
Sólidos Suspensos Voláteis ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	178 ± 6	2	32 ± 1,4	2
Amoxicilina ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	125 ± 20	3	50 ± 10	3
Cefalexina ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Não Detectado	3	21 ± 5	3
Ecotoxicidade aguda - <i>Aliivibrio fischeri</i> (UTa 30 min)	39	1	48,2	1

Na amostra da segunda campanha verifica-se uma grande variabilidade de alguns parâmetros em relação à primeira campanha de amostragem, como é o caso do COT que, apesar de ainda possuir um alto teor de matéria orgânica (COT superior a $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), esse valor é quase um terço do valor de COT da amostra da primeira campanha. O pH do efluente recebido nessa campanha é ácido e foram identificadas as presenças dos dois antibióticos: amoxicilina e cefalexina. Apesar de o teor de amoxicilina do efluente da campanha 2 ser apenas 40% do teor encontrado na primeira campanha, os valores de concentração de antibióticos no efluente ainda estão muitas ordens de grandeza superiores aos encontrados em águas naturais e efluentes de estações de tratamento de esgotos: $0,64 - 1330 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ de amoxicilina e $6,1 - 5000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ de cefalexina.

Os valores de ecotoxicidade aguda para *Aliivibrio fischeri* após 30 minutos de exposição ao efluente (UTa 30 min) mostram que o efluente bruto das duas campanhas de amostragem apresenta alta toxicidade. Para comparação, a solução de 15 mg.L⁻¹ do antibiótico norfloxacino estudada por Jacob (2014) e considerada tóxica em seu trabalho, por exemplo, apresentou UTa de 30 minutos igual a 3,8 (CE50=26,25%), menos de um décimo da toxicidade apontada para o efluente das duas campanhas de amostragem. Vale a pena observar, também, que apesar de ter um teor de matéria orgânica inferior e ter apresentado um teor menor de amoxicilina, o efluente da segunda campanha é mais tóxico que o efluente da primeira campanha de amostragem.

As Figuras 5.3 e 5.4 a seguir mostram a diferença do aspecto visual dos efluentes coletados nas duas campanhas de amostragem.

Figura 5.3- Efluente da campanha 1.

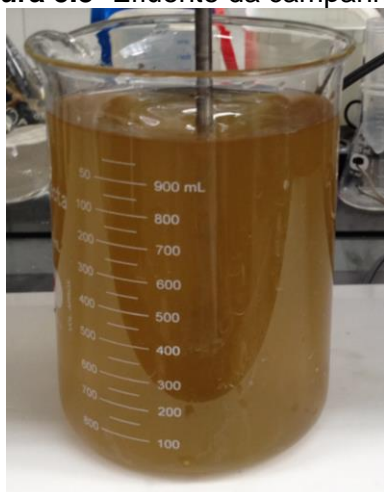
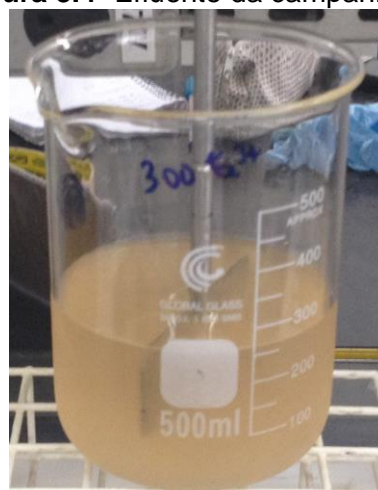


Figura 5.4- Efluente da campanha 2.



A heterogeneidade dos efluentes é inerente ao processo industrial e pode ser explicada pelas diferenças na programação de produção, manobras e controles realizadas por operadores, qualidade da matéria prima, limpeza de linhas de produção, etc. Além disso, a produção de compostos antibióticos diferentes gera, conseqüentemente, efluentes com características diferentes. A Tabela 5.3 a seguir ilustra, como exemplo, os possíveis excipientes que podem estar presentes nas diferentes formulações de amoxicilina e cefalexina.

Tabela 5.3- Exemplos de excipientes utilizados nas diferentes formulações de amoxicilina e cefalexina.

Comprimido	Cefalexina		Amoxicilina	
	Suspensão	Xarope	Cápsula	Pó para suspensão
Amido	Água	Água	Estearato de magnésio	Aromas
Corante	Goma xantana	Estearato de alumínio	Croscarmelose sódica	Ciclamato de sódio
Estearato de magnésio	Celulose microcristalina/carmelose sódica	Butilparabeno		Sacarina sódica
Croscarmelose sódica	Dióxido de silício	Óleo de mamona hidrogenado		Corantes
Crospovidona	Benzoato de sódio	Lecitina		Dióxido de silício
Água	Sacarose	Cloreto de sódio		Ácido cítrico
	Aroma	Sacarose		Sacarose
	Sacarina	Corantes		Benzoato de sódio
		Aromatizantes		Goma xantana

5.3 Ensaios de Ozonização e Ozonização com Peróxido de Hidrogênio

Os ensaios de ozonização e ozonização assistida com peróxido de hidrogênio foram realizados com o efluente da primeira campanha de amostragem.

5.3.1 Ensaios controle

Esses testes foram realizados com o objetivo de avaliar a contribuição da oxidação da matéria orgânica via oxigênio. Os testes foram realizados em três diferentes fluxos de oxigênio concentrado (0,5; 0,75 e 1 $\text{LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$) e em três diferentes valores de pH (5; 8,5 e 12) durante 180 minutos em duplicata. Os resultados obtidos pela média dos valores encontrados de COT para as duplicatas estão representados na Tabela 5.4 a seguir.

Tabela 5.4- Resultados de remoção de COT via oxidação por oxigênio.

pH	Fluxo (LO ₂ ·min ⁻¹)	COT inicial	COT final (médio)	Remoção de COT (%)
5	0,5	2397	2339	2,4
5	0,75	2397	2321	3,2
5	1	2397	2348	2,0
8,5	0,5	2397	2357	1,7
8,5	0,75	2397	2341	2,3
8,5	1	2397	2336	2,5
12	0,5	2397	2342	2,3
12	0,75	2397	2325	3,0
12	1	2397	2319	3,2

O efluente mostrou-se pouco sensível à oxidação via oxigênio. É possível observar que a remoção de COT foi muito baixa, não alcançando nem 4% para nenhum dos valores de pH e fluxo adotados, valores que impossibilitam o uso de metodologias estatísticas com 95% de confiança para comparar os dados.

Consequentemente, é possível dizer que não há diferenças aparentes nos experimentos de oxidação via oxigênio realizados para os diferentes valores de pH e fluxo estudados. Observa-se que Teixeira (2014) também observou uma baixa oxidação do fármaco norfloxacino via oxigênio em seus testes preliminares.

5.3.2 Ensaios de determinação do ozônio produzido

Foram realizados testes de determinação da quantidade de ozônio gerada em cada fluxo de trabalho de oxigênio concentrado para o ozonizador (0,5; 0,75 e 1 LO₂.min⁻¹) pelo método iodométrico nas condições descritas na metodologia. Os resultados de taxa de produção de ozônio por minuto (mg O₃.min⁻¹) obtidos nos testes estão representados na Tabela 5.5 abaixo.

Tabela 5.5- Dados de taxa de produção de ozônio por minuto ($\text{mg O}_3 \cdot \text{min}^{-1}$) nos três fluxos de oxigênio concentrado testados.

Tempo (min)	Taxa de produção de ozônio ($\text{mg O}_3 \cdot \text{min}^{-1}$)		
	$0,5 \text{ LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$	$0,75 \text{ LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$	$1 \text{ LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$
0	0	0	0
5	9,1	11,0	14,4
10	13,9	14,4	14,9
15	14,0	13,6	14,2
20	12,2	12,6	16,0
25	11,0	13,4	15,6
30	14,3	13,6	17,1
35	15,4	15,8	16,0
40	15,7	15,6	16,1
média	13,2	13,8	15,6

A partir dos dados obtidos na Tabela 5.5, foi utilizada a taxa de produção de ozônio média para cada fluxo de oxigênio concentrado na quantificação do ozônio fornecido nos ensaios de ozonização nos respectivos fluxos trabalhados.

5.3.3 Ensaios do planejamento fatorial dos experimentos

Os resultados de remoção de matéria orgânica medidos por meio de ensaios de COT e os resultados do percentual de ozônio consumido no processo estão apresentados na Tabela 5.6 a seguir.

Tabela 5.6- Resultados de remoção de COT (%) e consumo de ozônio (%) obtidos nos ensaios de ozonização.

Experimento	Replicata	Fatores		Remoção de COT (%)	O ₃ consumido (%)
		pH	LO ₂ · min ⁻¹		
1	1	12,0	0,50	31,1	44,6
2	1	5,0	1,00	32,4	25,0
3	1	5,0	0,50	16,9	31,0
4	Ponto Central	8,5	0,75	38,4	32,6
5	1	12,0	1,00	43,0	23,9
6	2	12,0	0,50	28,2	25,0
7	2	5,0	1,00	26,8	32,5
8	2	12,0	1,00	41,9	28,2
9	2	5,0	0,50	14,3	26,9
10	3	12,0	1,00	40,4	31,2
11	3	12,0	0,50	29,4	23,1
12	3	5,0	1,00	33,2	37,5
13	3	5,0	0,50	18,0	31,3

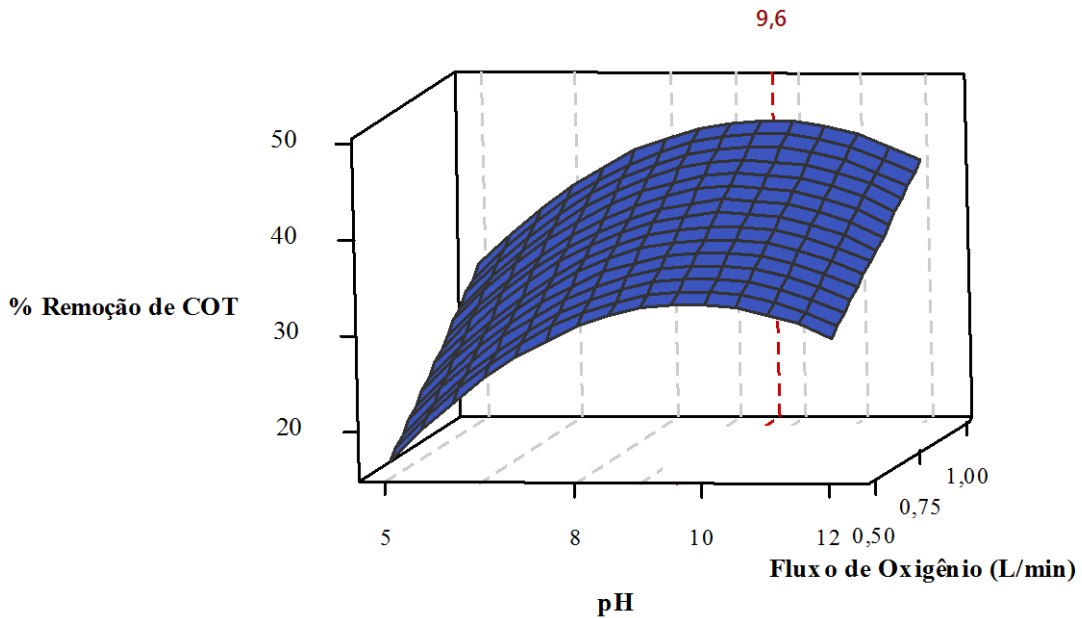
É importante observar dos dados da Tabela 5.5 anterior que o aumento do fluxo de oxigênio de 0,5 para 0,75 LO₂ min⁻¹ ocasionou um aumento na taxa de produção de ozônio de 13,2 para 13,8 mg O₃·min⁻¹, enquanto que o aumento para 1 LO₂ min⁻¹ proporcionou uma maior aplicação de ozônio no efluente, a uma taxa de 15,6 mg O₃·min⁻¹, o que pode explicar os melhores resultados visualizados na Tabela 5.6 com fluxo de 1 LO₂ min⁻¹.

Pelos dados de consumo de ozônio apresentados é possível observar que a maior parte do ozônio gerado é perdida no processo, provavelmente pela limitação da transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. O consumo de ozônio variou de 0,8-1,9 g O₃·L⁻¹·h⁻¹, enquanto que os valores aplicados foram de 3,6-4,3 g O₃·L⁻¹·h⁻¹.

A difusão do ozônio na fase líquida é amplamente retratada na literatura como uma das principais limitações do uso de ozônio para o tratamento de efluentes industriais. Essa transferência de massa depende de diversos fatores, como o tipo de reator, viscosidade do efluente, tipo de injeção de ozônio, tamanho das bolhas de gases geradas, tempo de residência do gás na coluna, utilização de reciclo da corrente gasosa no reator, temperatura do meio reacional, entre outros (Gottschalk, 2000; Katsoyiannis *et al.*, 2011; Perdigoto *et al.*, 2013).

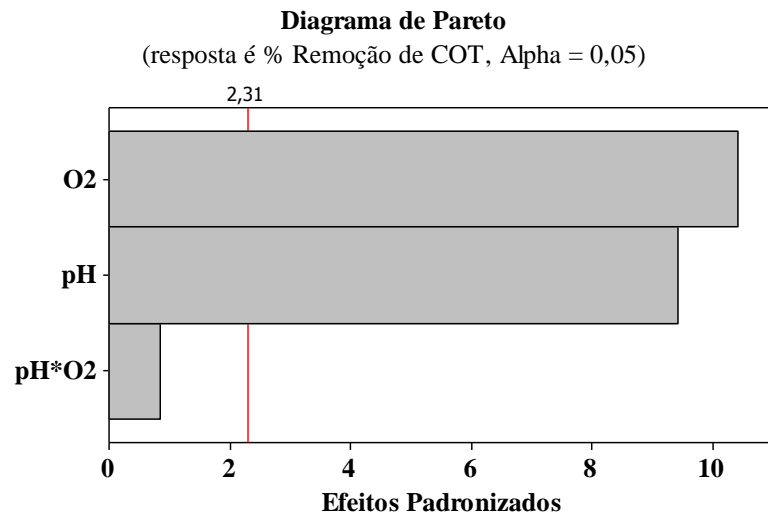
A partir dos dados da Tabela 5.6, foi gerado o gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função do pH inicial do ensaio e do fluxo de oxigênio utilizado, mostrado na Figura 5.5.

Figura 5.5- Gráfico de superfície de resposta de remoção de COT (%) em função do pH inicial e do fluxo de oxigênio concentrado para o ozonizador.



Pode ser observado que, dentro da faixa de trabalho estudada, valores maiores de fluxos de oxigênio proporcionaram remoções maiores de COT. Por outro lado, o aumento do pH não provocou um aumento linear da remoção de COT. O aumento do pH foi positivo para a remoção de COT até um valor ótimo (próximo de 9,6) e, a partir dele, um aumento no valor de pH não provocou aumento na remoção de COT. A influência dos efeitos dos fatores (pH, fluxo de oxigênio e a combinação dos dois) pode ser observada no diagrama de Pareto representado na Figura 5.6.

Figura 5.6- Diagrama de Pareto da influência dos efeitos dos fatores padronizados (fluxo de oxigênio, pH e a combinação dos dois) na remoção de COT (%)

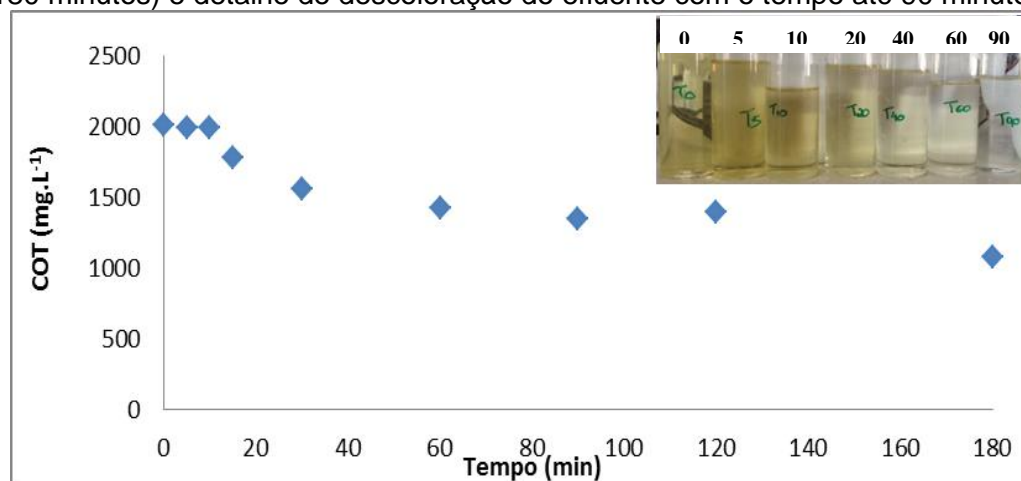


O diagrama mostra que para um nível de significância de 5%, tanto o pH quanto o fluxo de oxigênio foram significativos para a remoção de COT. A interação dos dois fatores, porém, não se mostrou significativa. Além disso, pode-se observar que o ajuste do fluxo de oxigênio tem um efeito maior que o pH sobre a remoção de COT nas condições estudadas. Isso pode estar relacionado ao fato de que o acréscimo do fluxo aumenta a dosagem de ozônio no efluente e também aumenta a turbulência no sistema, favorecendo a transferência de massa do ozônio do gás para o efluente (fase líquida).

A análise estatística realizada pelo software *Minitab 15*[®] indica que as condições experimentais ótimas (pH = 9,6; fluxo de oxigênio = 1,00 LO₂·min⁻¹) poderiam alcançar até 46% de remoção de COT com o consumo de 1,44 g O₃·L⁻¹·h⁻¹.

Assim, um ensaio de ozonização em condições próximas à ótima (pH ~10 e fluxo de oxigênio concentrado ~1 L O₂·min⁻¹) foi realizado e a Figura 5.7 a seguir mostra o decaimento dos valores de COT com o tempo de reação e detalhe de descoloração do efluente com o tempo.

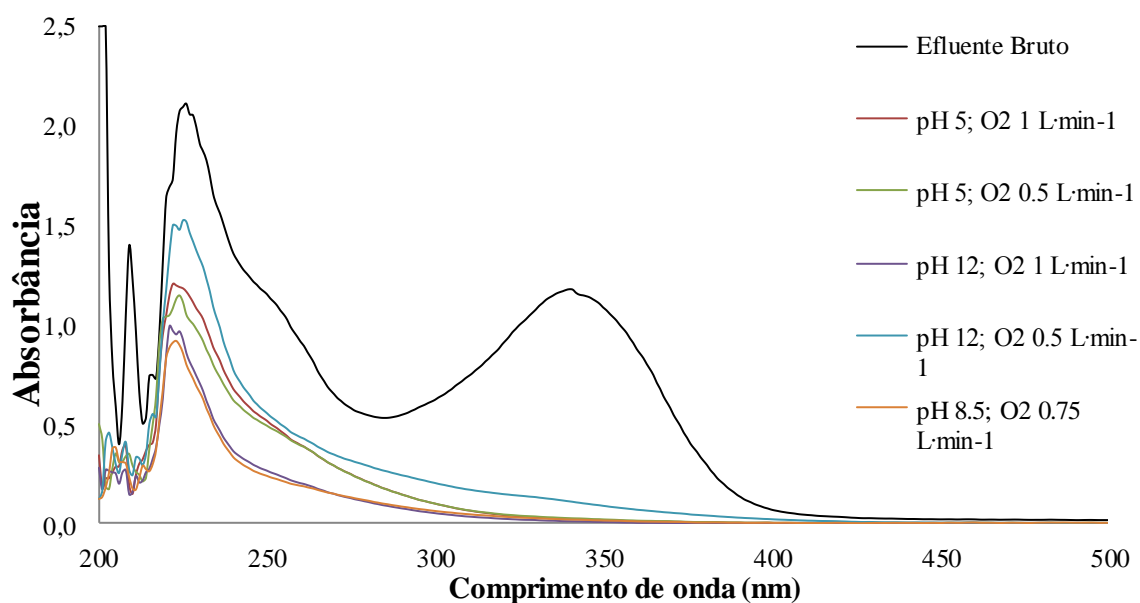
Figura 5.7- Cinética de decaimento do Carbono Orgânico Total com o tempo de reação (até 180 minutos) e detalhe de descoloração do efluente com o tempo até 90 minutos.



O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de decaimento de COT deste experimento foi o modelo de pseudo-segunda ordem, com constante cinética estimada em $k = 4 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O decaimento final de COT correspondeu a ~45%.

A Figura 5.8 a seguir mostra o resultado da varredura das absorvâncias dos efluentes tratados nas condições testadas e do efluente bruto diluídos 10 vezes nos comprimentos de onda de 200 a 500 nm (UV/Vis). As absorvâncias acima de 500 nm (tangentes à abscissa) foram cortadas do gráfico para facilitar a visualização.

Figura 5.8- Espectrofotometria de varredura do efluente bruto e dos efluentes tratados nas condições testadas: pH 5; 8,5 e 12 e fluxos de 0,5; 0,75 e 1 LO₂•min⁻¹.



É possível observar uma diminuição geral da absorvância dos efluentes tratados com ozônio. Em especial, nota-se que as absorvâncias dos picos situados em comprimentos de onda próximos a 210 e 228, que podem estar associados a presença de antibióticos, reduziram até 88% e 64%, respectivamente. A absorvância no comprimento de onda de 254nm mostra que houve até 80% de remoção de aromaticidade do efluente ozonizado. É possível observar, ainda, que houve uma redução de até 99% da absorvância do pico apresentado por volta do comprimento de onda de 340 nm no efluente bruto.

Os ensaios de espectrofotometria de varredura (UV/Vis) dos efluentes tratados e o aspecto visual dos efluentes após os ensaios de ozonização mostram que todos os experimentos foram visivelmente capazes de remover a cor original do efluente, o que pode ser verificado nas Figuras 5.9 e 5.10 que mostram o aspecto visual da descoloração do efluente após o processo de ozonização em pH 12 e fluxo de 0,5 L O₂ min⁻¹.

Figura 5.9- Efluente bruto no início do processo de ozonização.

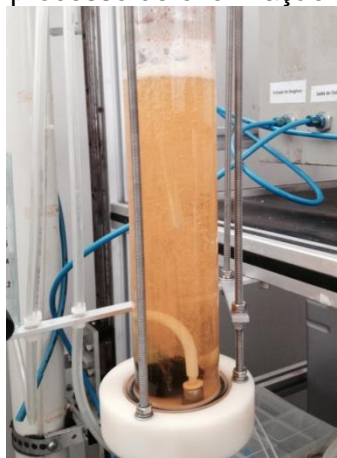


Figura 5.10- Aspecto visual da descoloração do efluente após ensaio de ozonização.



Os resultados da pesquisa de amoxicilina por meio de análises de HPLC para cada condição de ozonização testada estão sumarizados na Tabela 5.7 a seguir.

Tabela 5.7- Remoções de amoxicilina nos efluentes tratados por ozonização estimadas a partir das análises de HPLC.

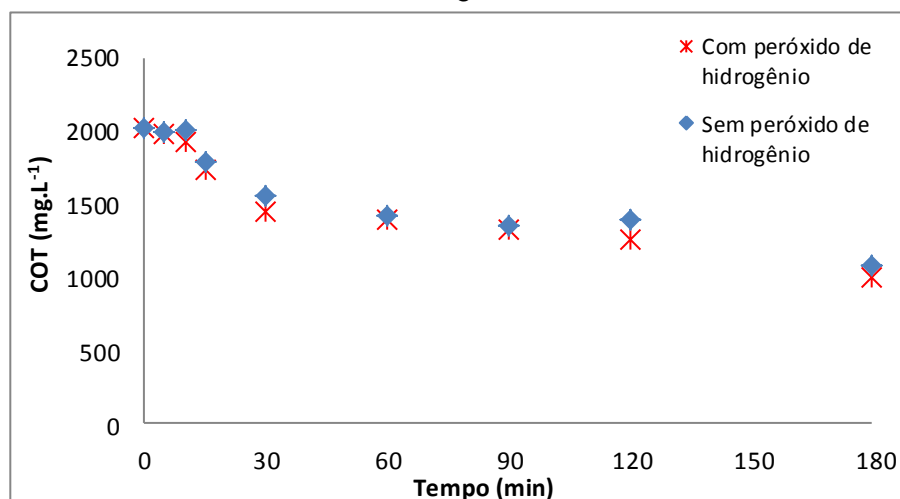
pH	Fatores		Remoção de Amoxicilina (%)
		LO ₂ · min ⁻¹	
12,0		0,50	95%
5,0		1,00	97%

Fatores		Remoção de Amoxicilina (%)
pH	$\text{LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$	
5,0	0,50	94%
8,5	0,75	90%
12,0	1,00	99%

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 mostraram que, dentro do limite de detecção do método, até 99% da amoxicilina inicial foi removida do efluente, resultados semelhantes foram encontrados por Dantas e colaboradores (2008) que obtiveram pouca mineralização mas conseguiram remoção total de sulfametoxazol em 60 minutos de ozonização com consumo de $1,5 \text{ g O}_3 \text{ L}^{-1}$.

Após a definição das condições ótimas de ozonização, foi realizado um experimento nessas condições de ozonização (pH ~10 e fluxo de oxigênio concentrado $\sim 1 \text{ L O}_2 \cdot \text{min}^{-1}$) com adição de $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio para o efluente da campanha 1 em duplicata. A Figura 5.11 a seguir mostra o decaimento dos valores médios de COT com o tempo de reação para o experimento com e sem a adição de peróxido de hidrogênio.

Figura 5.11- Decaimento de COT com o tempo para experimentos com e sem peróxido de hidrogênio.



O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de decaimento de COT do experimento com adição de $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio foi o modelo de pseudo-segunda ordem, com constante cinética estimada em $k = 5 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O decaimento final de COT correspondeu a ~50%. Observa-se que a adição de peróxido de hidrogênio não proporcionou melhoras na degradação de matéria orgânica do efluente.

Diante das condições de ozonização de $\text{pH} = 12$ e fluxo de ozônio de $1,0 \text{ LO}_2 \cdot \text{min}^{-1}$, foi possível obter a descoloração completa do efluente real da produção de antibióticos, remoções de até 99% do teor de amoxicilina, 80% do teor de aromáticos e 43% de COT. Apesar desses resultados não atenderem aos limites de lançamento de matéria orgânica preconizados pela legislação ambiental brasileira, eles vão de encontro com os resultados obtidos na literatura, que apresenta pouca remoção de COT em 20 minutos de ozonização de solução de amoxicilina (Andreozzi *et al.*, 2005).

Similarmente ao visto nesse trabalho, Bin e Sobera-Madej (2012) obtiveram 26% de remoção de DQO de efluente real após uma hora de ozonização e a adição de peróxido de hidrogênio não trouxe grandes melhoras para a degradação da matéria orgânica do efluente. Além disso, deve-se levar em consideração o alto valor de alcalinidade presente no efluente que pode aumentar o consumo dos radicais hidroxila.

As características dos efluentes estudados (apresentadas anteriormente na Tabela 5.2) apontam para uma elevada carga orgânica, porém, com uma relação DQO/DBO próxima de 50%. Assim, esses efluentes podem ser encaminhados para sistemas biológicos de tratamento a fim de reduzir as frações mais facilmente biodegradáveis da matéria orgânica presente, considerando que muitas indústrias farmacêuticas já possuem sistemas de tratamento de efluentes tradicional baseado no processo de degradação biológica.

Dessa forma, a combinação do processo de ozonização com os sistemas existentes de biodegradação não iria requerer a mineralização dos compostos orgânicos biodegradáveis pela ozonização, mas esta tecnologia funcionaria como um pós-tratamento oxidativo, de modo a converter os produtos farmacêuticos recalcitrantes e perigosos. Neste caso, testes de biodegradabilidade dos efluentes são recomendados a fim de se verificar a possibilidade de combinação entre os processos de ozonização e biodegradação.

É importante ressaltar que neste caso o contato dos micro-organismos do reator biológico com o efluente rico em antibióticos poderia diminuir a eficiência do processo (ação antimicrobiana dos antibióticos) além de poder gerar micro-organismos resistentes a esses fármacos, podendo ocasionar um futuro problema de saúde pública. Para mitigar essa questão dos micro-organismos resistentes, o lodo gerado no processo de biodegradação poderia ser enviado para um processo de ozonização, já que o ozônio possui também notório poder de desinfecção.

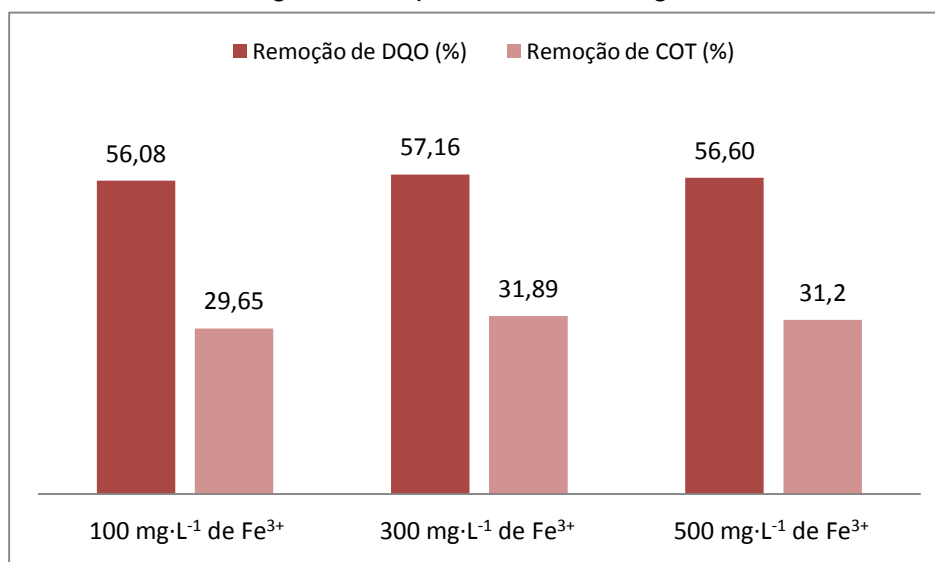
5.4 Ensaios de Fenton

Os ensaios de degradação do efluente por reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) aqui apresentados foram realizados com o efluente da segunda campanha de amostragem, com exceção dos testes com coagulante comercial Salfer[®] que foram realizados com o efluente da primeira campanha de amostragem.

5.4.1 Ensaios controle

Foram realizados ensaios preliminares exploratórios para avaliar o efeito dos reagentes isolados na remoção de carga orgânica do efluente: ensaios de coagulação com 100, 300 e 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} e ensaios de peroxidação do efluente com 1000; 1250 e 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Os resultados dos ensaios de coagulação com Fe^{3+} estão apresentados na Figura 5.12 a seguir.

Figura 5.12- Avaliação da coagulação com Fe^{3+} na remoção de COT e DQO do efluente da segunda campanha de amostragem.



Por meio da Figura 5.12 é possível observar que os experimentos de coagulação com ferro III a partir de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em pH 3 obtiveram remoções de matéria orgânica semelhantes, alcançando cerca de 30% de remoção de COT e cerca de 57% de remoção de DQO.

Devido às evidências científicas de formação de complexos organometálicos entre os antibióticos beta-lactâmicos e o ferro III e devido aos bons resultados encontrados nos testes exploratórios de Fenton com Fe^{3+} , foi realizada uma bateria de testes de coagulação com coagulante inorgânico comercial a base de Fe^{3+} (coagulante líquido Salfer[®]) a fim de verificar

a capacidade de remoção seletiva dos antibióticos estudados por esse método. É importante destacar que esses testes foram realizados com o efluente da primeira campanha de amostragem.

Curiosamente, assim que o efluente entra em contato com Fe^{3+} , seja por meio da adição direta de sais contendo o ferro nessa especiação, do coagulante comercial ou pela reação de Fenton (após a adição de peróxido de hidrogênio ao efluente que já contém Fe^{2+}), observa-se uma repentina mudança de cor do efluente, ressaltada nas Figuras 5.13 e 5.14 a seguir. O efluente adquire uma coloração mais escura instantaneamente, que diminui ao decorrer do tempo reacional.

Figura 5.13- Efluente bruto sem Fe^{3+} .

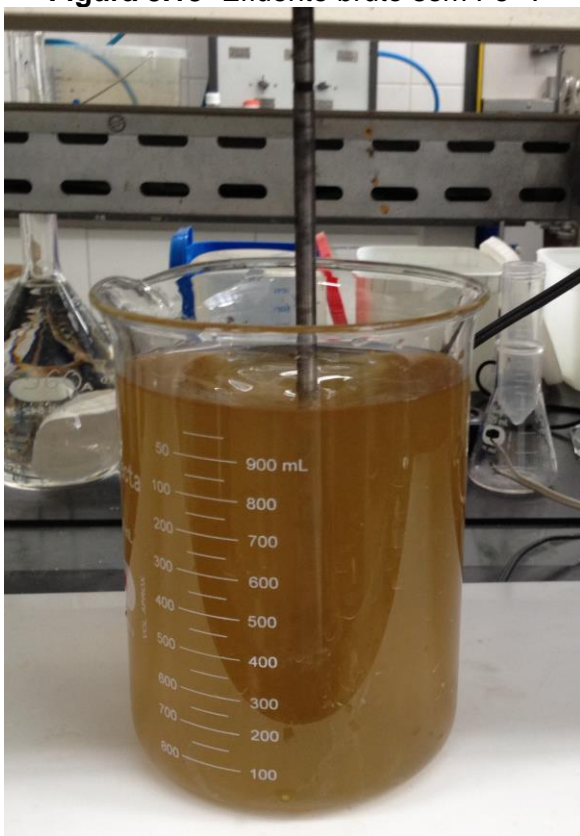
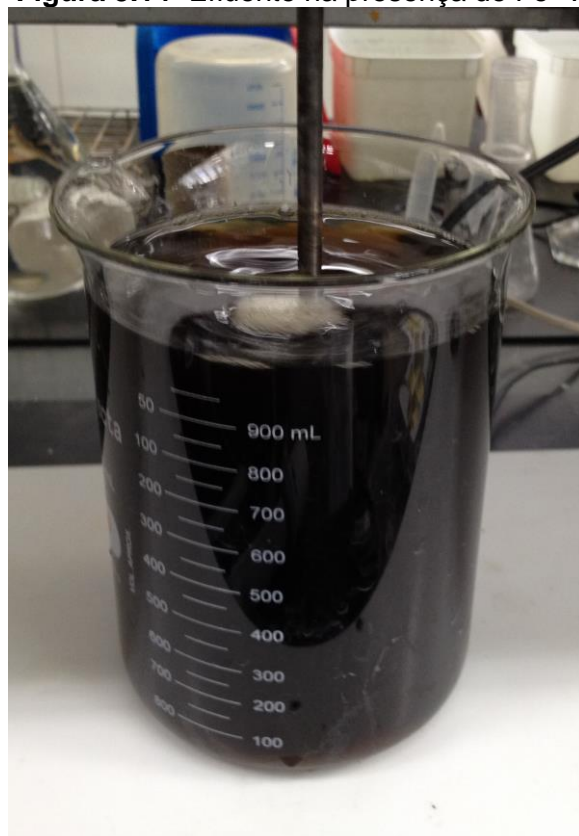


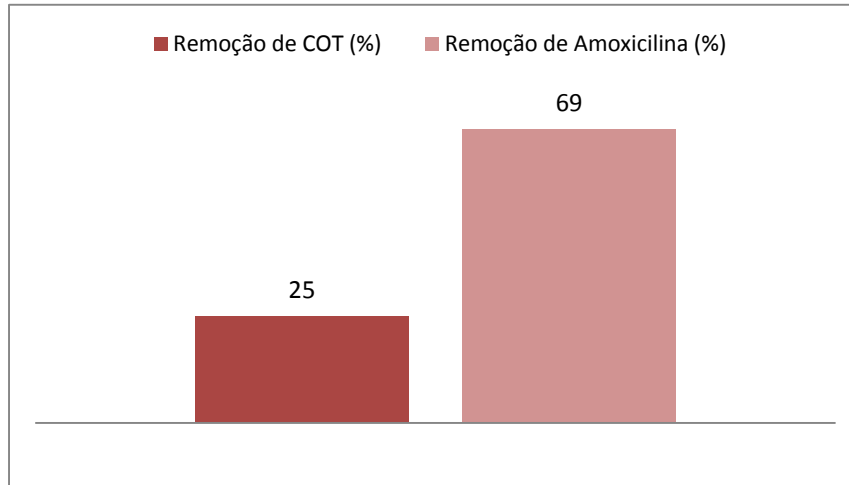
Figura 5.14- Efluente na presença de Fe^{3+} .



Esse fenômeno foi observado quando ocorre o contato da Amoxicilina com o Fe^{3+} e foi reportado em outros trabalhos da literatura (Longhin, 2008). Essa mudança de coloração pode ser um indicativo da formação de complexos Fe-Amoxicilina.

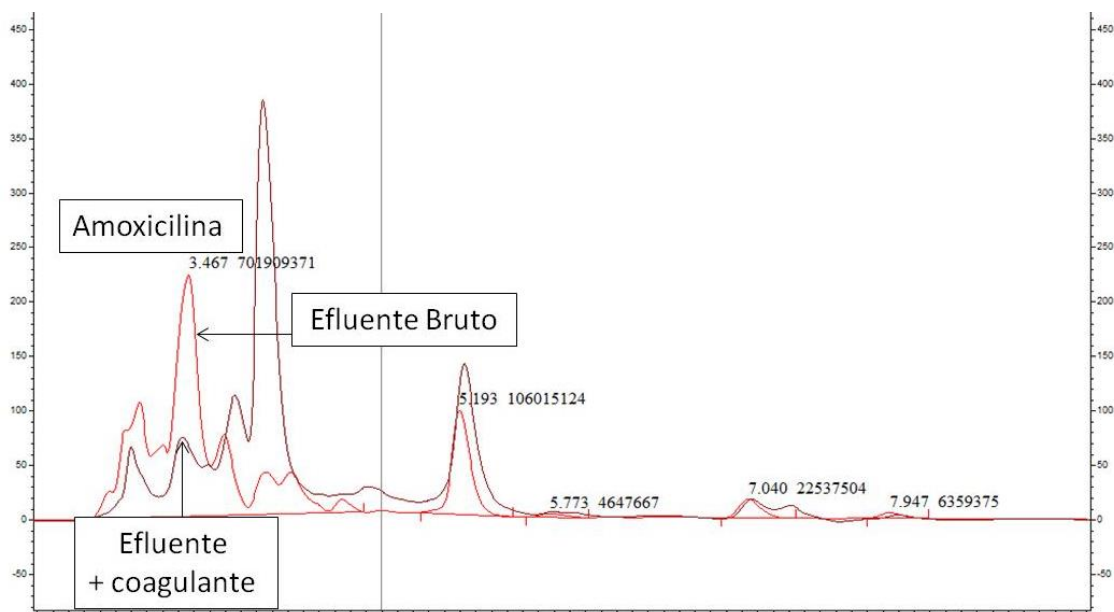
A Figura 5.15 a seguir mostra as remoções de COT e de Amoxicilina (estimada por HPLC) do efluente após a coagulação com coagulante comercial.

Figura 5.15- Remoções de matéria orgânica (% COT) e de amoxicilina após a coagulação com coagulante comercial.



Apesar da baixa remoção de carga orgânica observada, a remoção específica de amoxicilina foi relativamente alta, comprovando o efeito do coagulante férrico no processo. A Figura 5.16 a seguir mostra o cromatograma da análise de HPLC utilizado para evidenciar a remoção de amoxicilina pelo processo de coagulação.

Figura 5.16- Cromatograma de HPLC do efluente bruto e tratado com coagulante comercial.



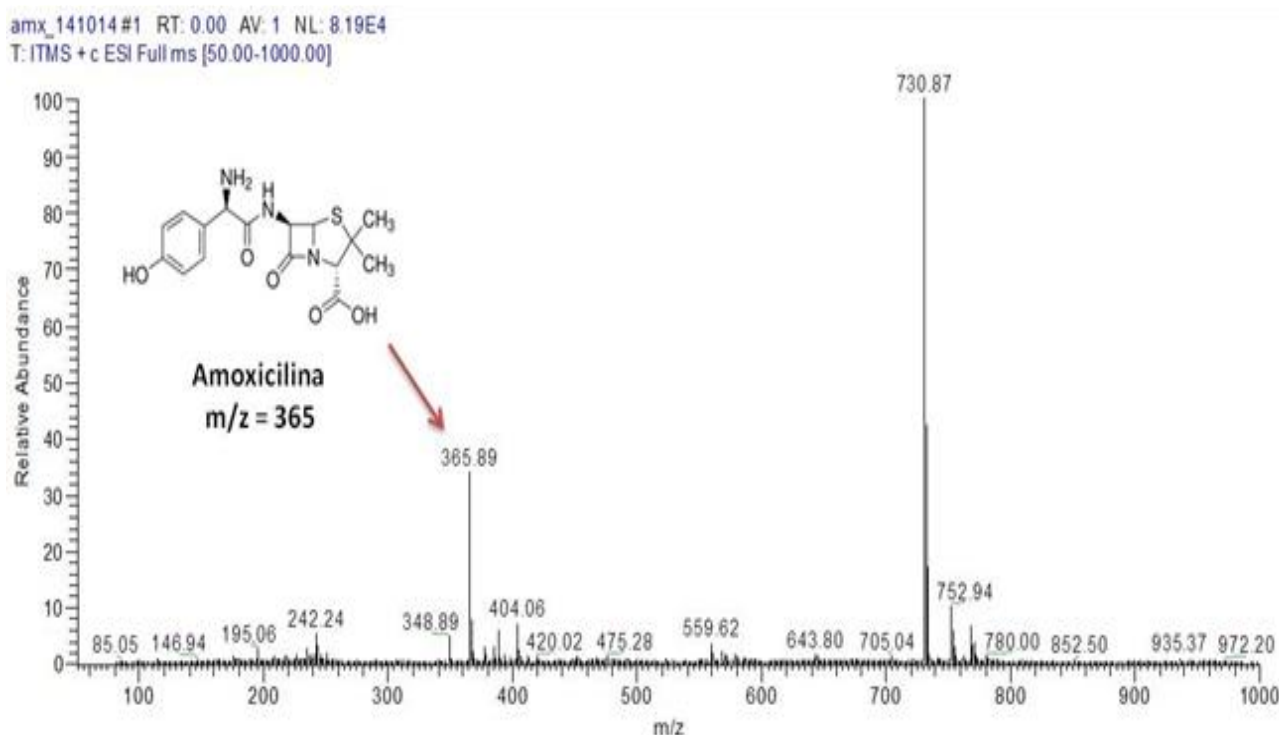
Adicionalmente, foram feitas análises de ESI-MS no departamento de química da UFMG de soluções de amoxicilina (fornecida pela empresa farmacêutica) e amoxicilina/ferro a fim de confirmar a formação dos tais complexos. A Tabela 5.8 a seguir mostra o espectro de massas das espécies envolvidas nessa investigação.

Tabela 5.8- Dados dos espectros de massas.

M / Z	Composto
365,89	Amoxicilina
475,3	Amoxicilina / Fe ³⁺ / Fe ³⁺

Os resultados preliminares da espectrometria de massas indicam que existe a interação de amoxicilina com dois íons de Fe³⁺. A Figura 5.17 a seguir mostra o espectro de massa da amoxicilina pura fornecida pela empresa farmacêutica.

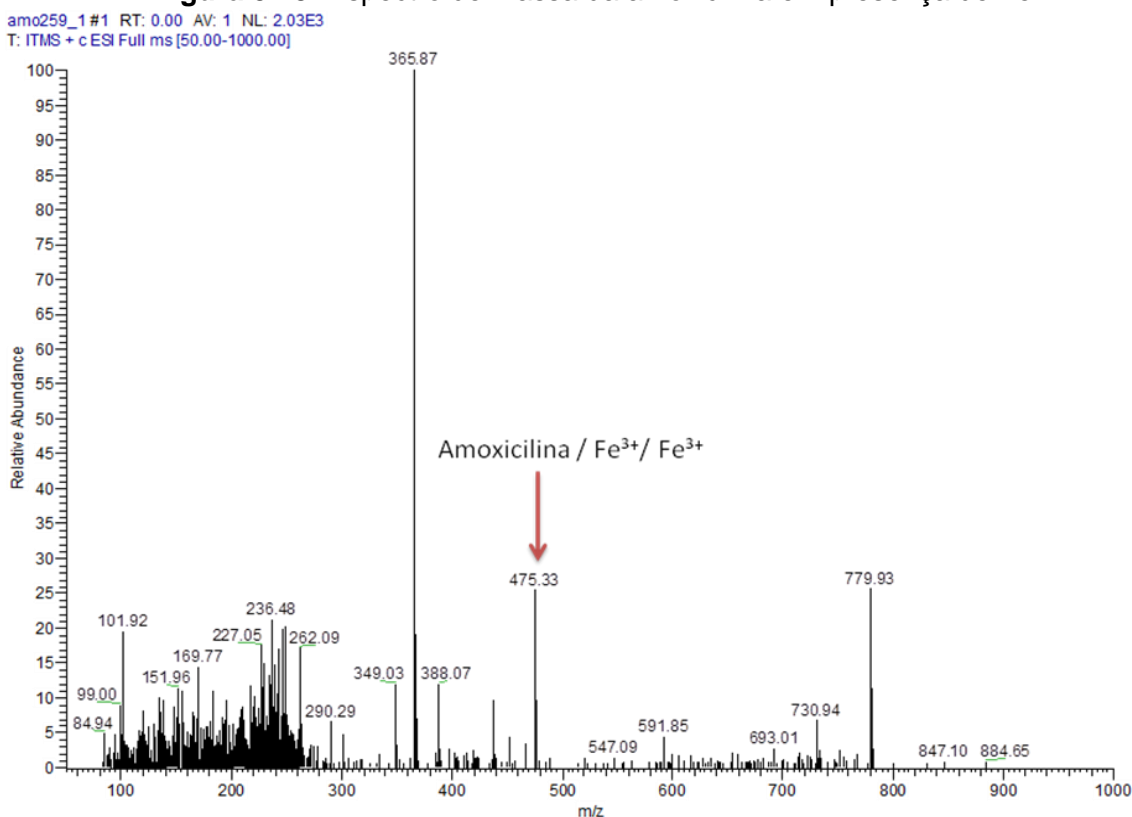
Figura 5.17- Espectro de massa da amoxicilina pura.



Observa-se que a amoxicilina apresenta relação de massa e carga (m/z) próxima a 366. O complexo de dois íons de ferro III com a amoxicilina possui uma relação de massa e carga

(m/z) próxima a 475. A Figura 5.18 a seguir mostra o espectro de massa da amoxicilina em solução com o Fe^{3+} .

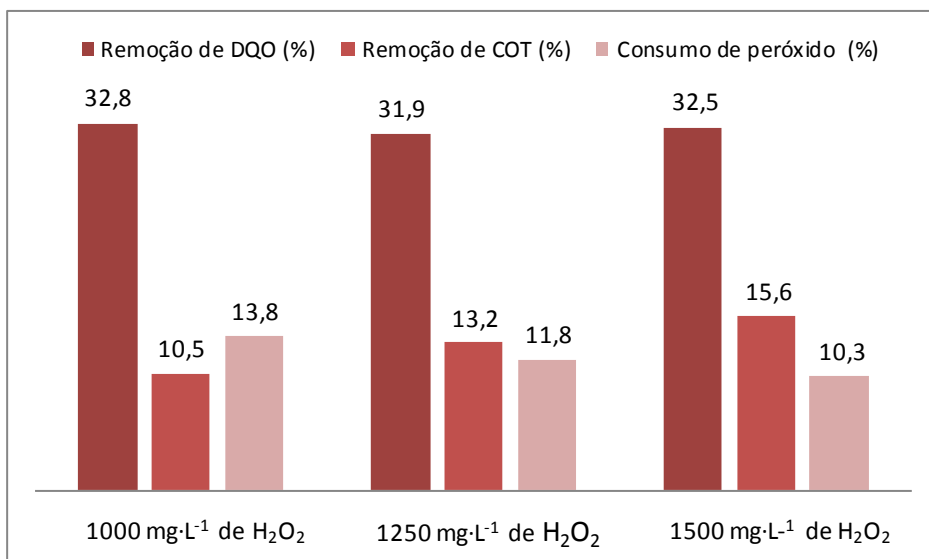
Figura 5.18- Espectro de massa da amoxicilina em presença de Fe^{3+} .



Esses resultados sugerem que existe a formação do complexo de dois íons de ferro III com a amoxicilina e que o Fe^{3+} presente no coagulante tem um papel fundamental na remoção seletiva do antibiótico. Embora os mecanismos exatos de remoção da amoxicilina pelo Fe^{3+} ainda não estejam claros, pode ser considerado que a molécula de amoxicilina se complexa ao íon $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ quando em solução. Durante o processo de formação do precipitado/coágulo de óxido/hidróxido de ferro, a amoxicilina complexada ao Fe^{3+} pode ser arrastada e ficar retida no precipitado formado.

Os resultados dos ensaios exploratórios de peroxidação estão apresentados na Figura 5.19 a seguir.

Figura 5.19- Avaliação da peroxidação na remoção de COT e DQO do efluente da segunda campanha de amostragem.



Os dados de peroxidação mostraram um baixo consumo do peróxido de hidrogênio no meio para os três experimentos realizados, apenas cerca de 12% do H_2O_2 adicionado foi degradado nos 180 minutos de experimento. As remoções de matéria orgânica foram modestas e similares para as três condições avaliadas, cerca de 32% de remoção de DQO e cerca de 13% de remoção de COT. Esses valores foram inferiores aos obtidos pelo processo de coagulação com ferro férrico (57% de remoção de DQO e 30% de remoção de COT).

5.4.2 Ensaios do planejamento fatorial

Os resultados de remoção de matéria orgânica medidos por meio de ensaios de COT e DQO, além dos resultados do percentual de peróxido de hidrogênio consumido no processo Fenton estão apresentados na Tabela 5.9 a seguir.

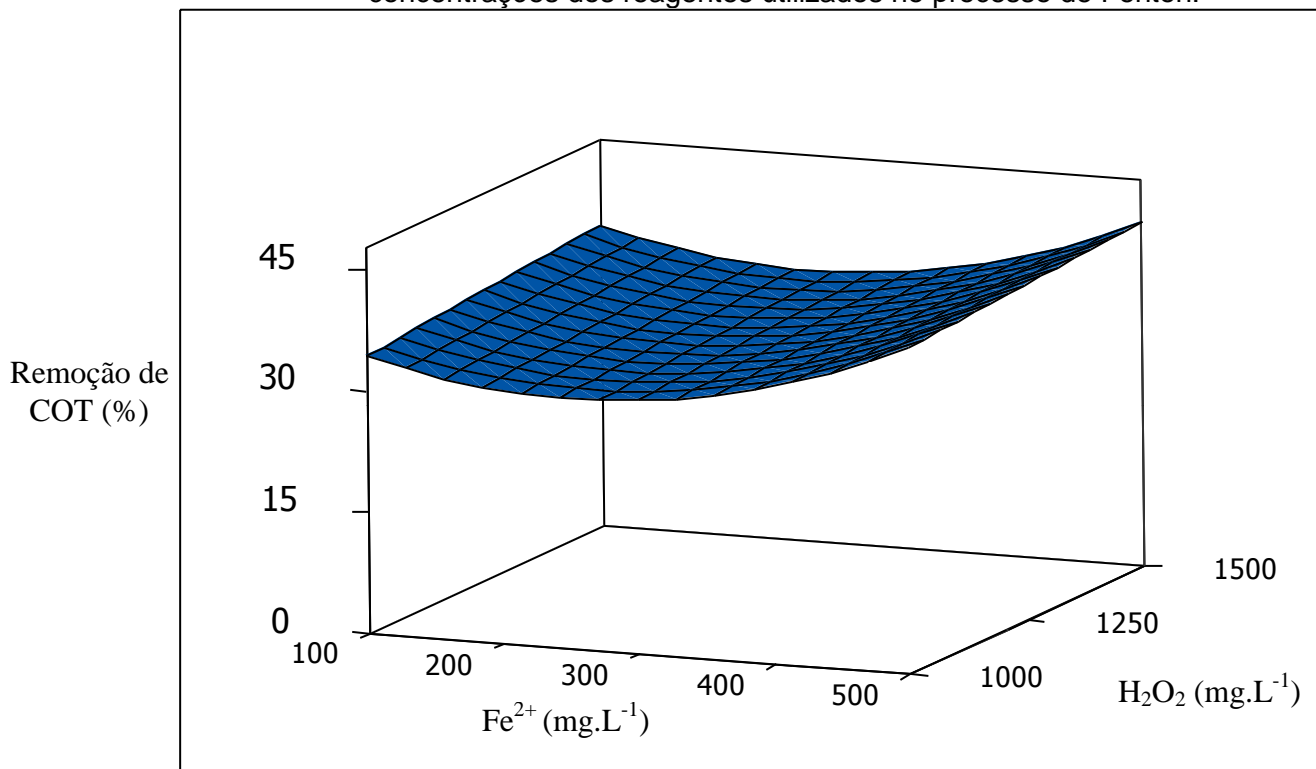
Tabela 5.9- Resultados de remoção de COT (%), DQO (%) e consumo de H₂O₂ (%) para os ensaios de Fenton.

Experimento	Replicata	Fatores		Remoção de COT(%)	Remoção de DQO(%)	Consumo de H ₂ O ₂ (%)
		Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)			
1	Ponto Central	300	1250	32,5	61,2	80,1
2	1	100	1500	31,5	62,6	68,4
3	2	100	1500	34,1	62,0	69,6
4	1	500	1500	30,2	61,6	82,7
5	1	500	1000	32,3	63,7	85,8
6	2	500	1000	37,8	62,5	87,6
7	1	100	1000	29,7	62,1	73,4
8	3	100	1500	45,6	62,3	69,4
9	2	100	1000	34,6	62,2	68,4
10	2	500	1500	43,1	62,4	81,5
11	3	100	1000	38,7	63,4	62,2
12	3	500	1500	53,8	63,5	82,4
13	3	500	1000	51,0	61,7	83,9

Os resultados mostram que as remoções de DQO foram muito similares em todas as condições de reagente de Fenton testadas (aproximadamente 62% de remoção de DQO média). As remoções de COT, porém, não foram tão uniformes e variaram de aproximadamente 30% (100 mg L⁻¹ de Fe II e 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂) a 54% (500 mg L⁻¹ de Fe II e 1500 mg L⁻¹ de H₂O₂). O consumo do peróxido de hidrogênio adicionado também apresentou uma maior variação, de 62% (100 mg L⁻¹ de Fe II e 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂) a quase 88% (500 mg L⁻¹ de Fe II e 1000 mg L⁻¹ de H₂O₂).

A partir dos dados da Tabela 5.9, foi gerado o gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações iniciais dos reagentes de Fenton, apresentado na Figura 5.20 a seguir.

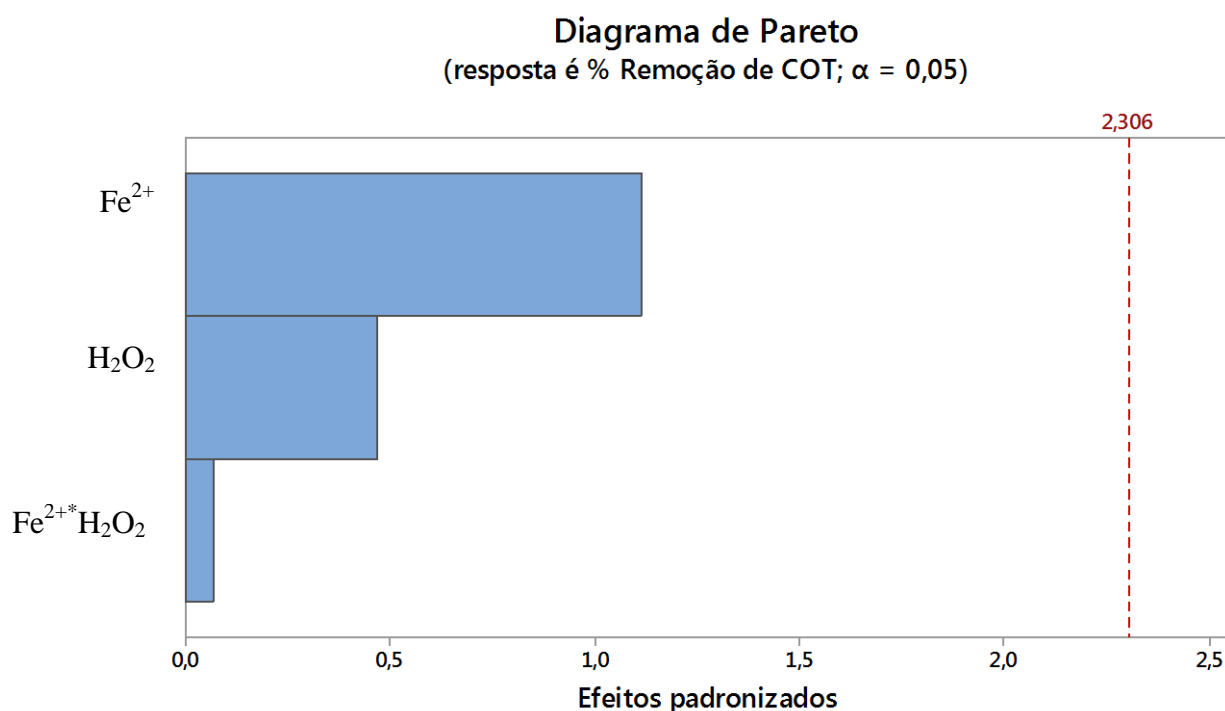
Figura 5.20- Gráfico de superfície de resposta da remoção de COT (%) em função das concentrações dos reagentes utilizados no processo de Fenton.



É possível notar que a superfície de resposta gerada não possui curvatura tão acentuada quanto a de ozonização, o que mostra que no processo de Fenton nas condições avaliadas as remoções de matéria orgânica tiveram menor variação com a variação dos fatores. A influência dos efeitos dos fatores (ferro II, peróxido e a combinação dos dois) pode ser observada no diagrama de Pareto representado na Figura 5.21.

O diagrama mostra que para um nível de significância de 5%, na faixa de concentração de reagentes trabalhada, nem a dosagem de Fe^{2+} , nem a dosagem de H_2O_2 e nem a combinação das duas foram significativas para a remoção de COT. Isso vai ao encontro da pouca variação de remoções de matéria orgânica observada na Figura 5.20.

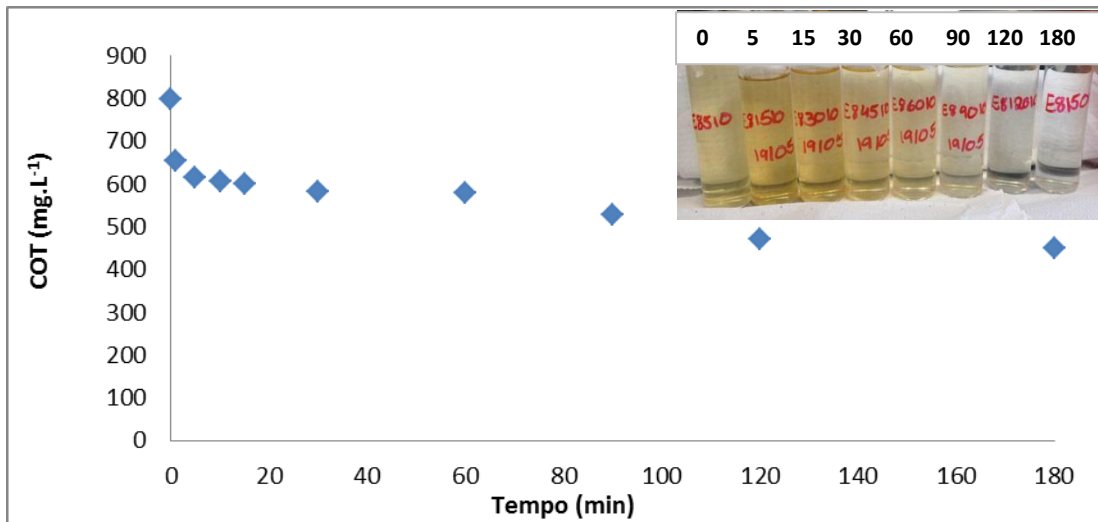
Figura 5.21- Diagrama de Pareto da influência dos efeitos dos fatores padronizados (ferro II, peróxido e a combinação dos dois) na remoção de COT (%).



Resultados semelhantes de remoção de matéria orgânica foram encontrados para a degradação de água com antibióticos pelo processo de Fenton (Ay e Kargi, 2010; Perez-Moya *et al.*, 2010). Contudo, nesse planejamento fatorial utilizou-se a relação molar DQO:H₂O₂:Fe²⁺ máxima de 1:0,2:0,1, (equivalente a 2775 mg O₂.L⁻¹ de DQO, 1500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 500 mg.L⁻¹ de Fe²⁺), que se mostrou inferior às relações utilizadas por trabalhos que conseguiram maiores mineralizações, como no trabalho de Elmolla e Chaudhuri (2012) que usou a relação molar de DQO:H₂O₂:Fe²⁺ de 1:2,5:0,125.

A Figura 5.22 a seguir mostra o de degradação de COT com o tempo para o experimento de Fenton com 1500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 500 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e o detalhe de descoloração do efluente com o tempo.

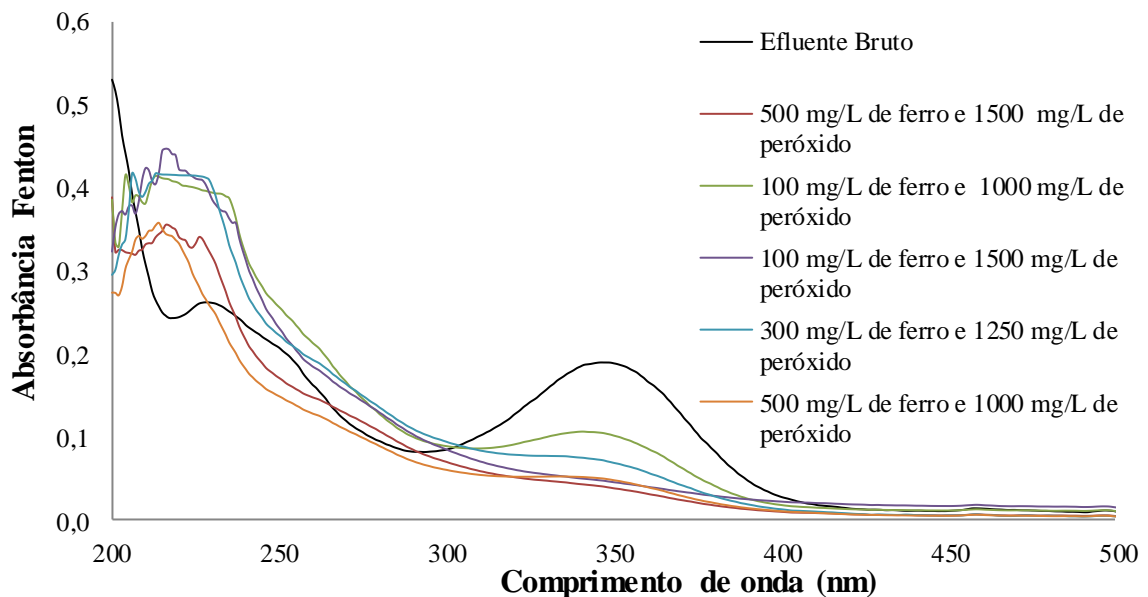
Figura 5.22- Degradação de COT com o tempo de reação e detalhes da descoloração do efluente com o tempo para tratamento no processo Fenton.



O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de decaimento de COT deste experimento foi o modelo de pseudo-primeira ordem, com constante cinética estimada em $k = 3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

A Figura 5.23 a seguir mostra o resultado da varredura das absorvâncias dos efluentes tratados nas condições testadas e do efluente bruto diluídos 10 vezes nos comprimentos de onda de 200 a 500 nm (UV/Vis).

Figura 5.23- Varredura de absorvâncias de 200 a 500 nm dos efluentes bruto e tratados com as diferentes condições de reagentes de Fenton testadas.



Diferentemente da ozonização, não foi possível observar uma diminuição geral da absorvância dos efluentes tratados com Fenton. É importante observar que o efluente bruto

utilizado nesses experimentos foi o da segunda campanha de amostragem, diferentemente do processo de ozonização que utilizou o efluente da primeira campanha. Além disso, o peróxido de hidrogênio utilizado nos ensaios de Fenton absorve radiação no comprimento de onda de 254nm, o que pode interferir nas absorbâncias dos efluentes tratados. É importante destacar, ainda, que os produtos intermediários formados nas reações de Fenton e os complexos organometálicos formados também podem absorver radiação UV e interferir nas absorbâncias dos efluentes tratados pelo processo de Fenton. Pode ser observada uma diminuição de até 77% de absorbância do pico no comprimento de onda próximo a 340 nm no experimento com 1500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 500 mg.L⁻¹ de Fe²⁺.

Os resultados da pesquisa de amoxicilina por meio de análises de HPLC para cada condição de Fenton testada estão sumarizados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10- Remoções de amoxicilina nos efluentes tratados por Fenton estimadas a partir das análises de HPLC.

Fatores		Remoção de Amoxicilina (%)
Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	
100	1500	40%
100	1000	49%
300	1250	43%
500	1000	41%
500	1500	45%

É importante ressaltar que não foi possível identificar o pico no cromatograma com o tempo de retenção da cefalexina nas amostras de efluente tratado com a metodologia analítica utilizada. Assim, não foi possível estimar a sua remoção, mas pode ser que esse composto tenha sido totalmente degradado nos experimentos.

5.5 Ensaios de Foto-Fenton

Os ensaios de degradação do efluente por foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) aqui apresentados foram realizados com o efluente da segunda campanha de amostragem.

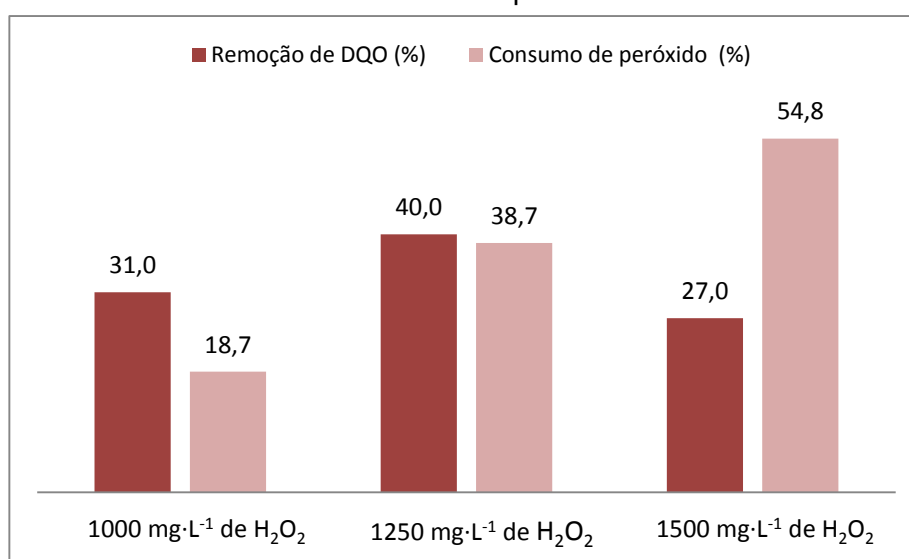
5.5.1 Ensaios controle

Foram realizados ensaios preliminares exploratórios para avaliar o efeito dos reagentes isolados na remoção de carga orgânica do efluente: ensaio de foto-coagulação com 500 mg·L⁻¹

¹, ensaios de peroxidação + UV do efluente com três diferentes valores de concentração de H_2O_2 (1000; 1250 e 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) em pH 3 e um ensaio exploratório de fotólise com UV sem reagentes em pH 3.

O ensaio de foto-coagulação com 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} e luz UV conseguiu remover 58% de DQO após os 180 minutos de reação, valor próximo ao encontrado de coagulação com ferro III sem luz, discutido nos ensaios exploratórios do Fenton. Os resultados dos ensaios de peroxidação + UV em pH = 3 em temperatura ambiente nas três diferentes concentrações de H_2O_2 estão apresentados na Figura 5.24 a seguir.

Figura 5.24- Avaliação exploratória da foto-peroxidação (UV) na remoção de DQO do efluente da campanha 2.



Observa-se que nos ensaios de peroxidação + UV, o aumento da dosagem de H_2O_2 não necessariamente aumenta a remoção de matéria orgânica. O aumento de 1000 para 1250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ provocou um aumento na remoção de DQO para 40%, mas o aumento posterior para 1500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ não trouxe benefícios, pois o peróxido em excesso funciona como sequestrante dos radicais hidroxilas formados no processo.

O ensaio exploratório de fotólise com lâmpada UV de 80 W (sem reagentes em pH 3) conseguiu remover cerca de 21% da DQO do efluente após 180 minutos de reação.

5.5.2 Ensaios do planejamento fatorial

Os ensaios de foto-Fenton foram realizados com o auxílio de planejamento fatorial (gerado pelo software *Minitab 15*®) apresentado anteriormente. Os resultados de remoção de matéria orgânica foram medidos por meio de ensaios de DQO. Esses resultados de DQO e os resultados do percentual de peróxido de hidrogênio consumido no processo estão apresentados na Tabela 5.11 a seguir.

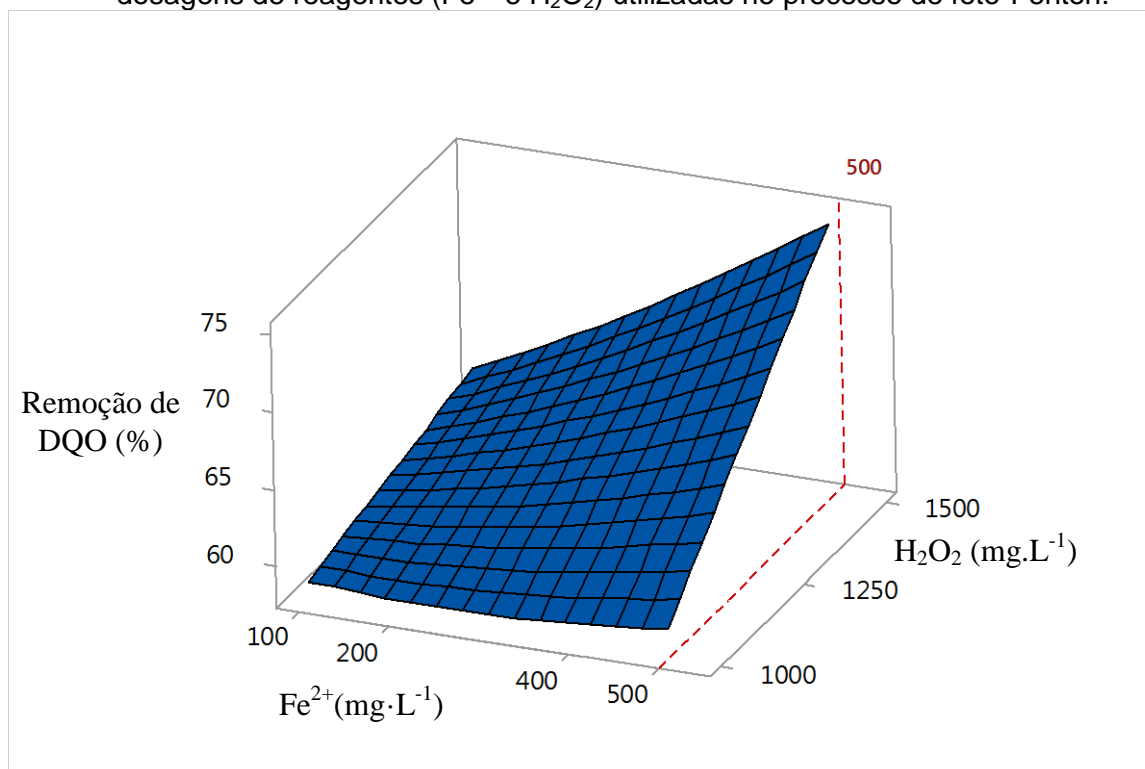
Tabela 5.11- Resultados de remoção de DQO (%) e consumo de H₂O₂ (%) para os ensaios de foto-Fenton (UV).

Experimento	Replicata	Fatores		Remoção de DQO(%)	Consumo de H ₂ O ₂ (%)
		Fe ²⁺ (mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)		
1	Ponto Central	300	1250	63,0	86,5
2	1	100	1500	62,0	95,6
3	2	100	1500	61,4	82,4
4	1	500	1500	75,3	98,6
5	1	500	1000	59,1	97,5
6	2	500	1000	59,3	97,2
7	1	100	1000	59,3	94,9
8	3	100	1500	61,7	94,3
9	2	100	1000	58,1	98,1
10	2	500	1500	75,9	97,9
11	3	100	1000	58,4	96,8
12	3	500	1500	73,4	95,0
13	3	500	1000	59,4	96,4

Observa-se que as remoções de DQO do processo de foto-Fenton não se comportaram como as do processo de Fenton sem radiação. Agora foi possível se observar uma diferença nos resultados ocasionada pela diferença de dosagem de reagentes, e as remoções alcançaram patamares superiores, chegando a quase 76% de remoção de DQO. O peróxido de hidrogênio também foi consumido de maneira mais eficiente, provavelmente pela fotólise extra com a radiação ultravioleta.

A partir dos dados da Tabela 5.11, foi gerado o gráfico de superfície de resposta da remoção de DQO (%) em função das concentrações iniciais dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2), apresentado na Figura 5.25 a seguir.

Figura 5.25- Gráfico de superfície de resposta da remoção de DQO (%) em função das dosagens de reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) utilizadas no processo de foto-Fenton.



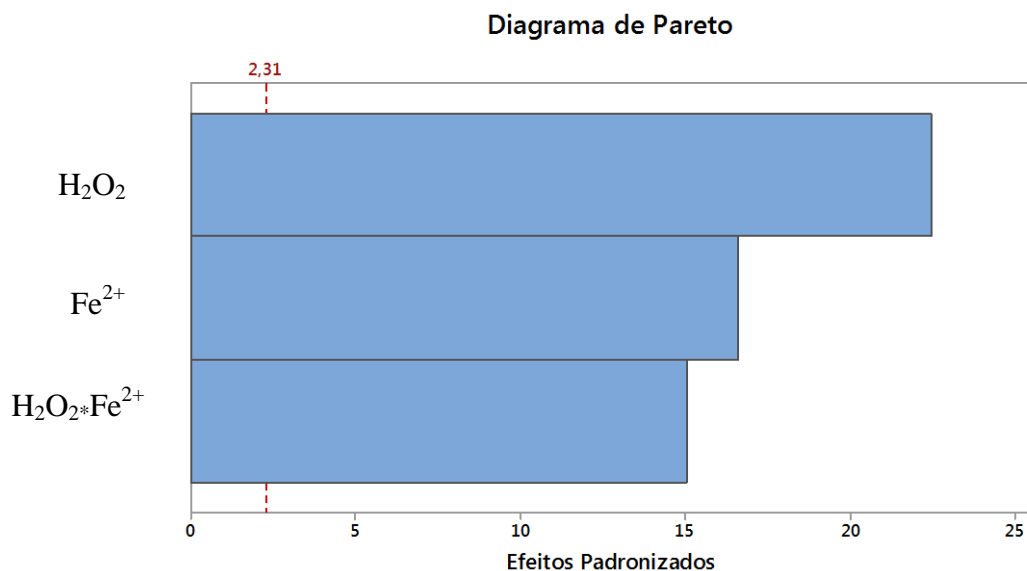
Pode ser observado que a dosagem dos reagentes, especialmente a dosagem de peróxido de hidrogênio, teve grande influência na remoção de DQO do efluente. O valor máximo de remoção de DQO foi alcançado com as maiores dosagens dos reagentes.

A influência dos efeitos dos fatores (ferro II, peróxido e a combinação dos dois) pode ser observada no diagrama de Pareto representado na Figura 5.26. Diferentemente do observado no processo de Fenton, o diagrama mostra que para um nível de significância de 5%, na faixa de concentração de reagentes trabalhada, tanto a dosagem de Fe^{2+} quanto a dosagem de H_2O_2 e a combinação das duas foram significativas para a remoção de DQO.

Esses resultados reforçam o observado Figura 5.25 e comprovam que as dosagens dos reagentes tiveram influência significativa nas remoções de matéria orgânica do efluente.

Pode-se observar, ainda, que a dosagem de peróxido de hidrogênio teve maior influências nos resultados.

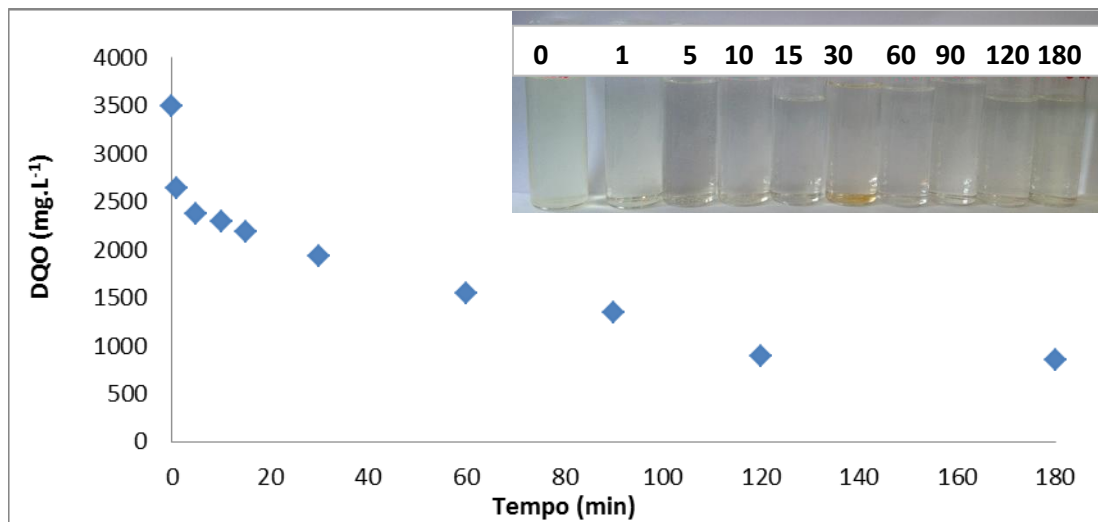
Figura 5.26- Diagrama de Pareto da influência dos efeitos dos fatores padronizados (H_2O_2 , Fe^{2+} e a combinação dos dois fatores) na remoção de DQO(%).



É importante observar que nos ensaios desse planejamento fatorial utilizou-se a relação molar DQO: H_2O_2 : Fe^{2+} máxima de 1:0,2:0,1, (equivalente a $2775 \text{ mg O}_2.L^{-1}$ de DQO, 1500 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 500 mg.L^{-1} de Fe^{2+}), que se mostrou inferior às relações utilizadas por trabalhos que conseguiram maiores mineralizações (Monteagudo *et al.*, 2013; Garcia-Segura *et al.*, 2014).

A Figura 5.27 a seguir mostra o degradação de DQO com o tempo para o experimento de foto-Fenton com 1500 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 500 mg.L^{-1} de Fe^{2+} e o detalhe de descoloração do efluente com o tempo.

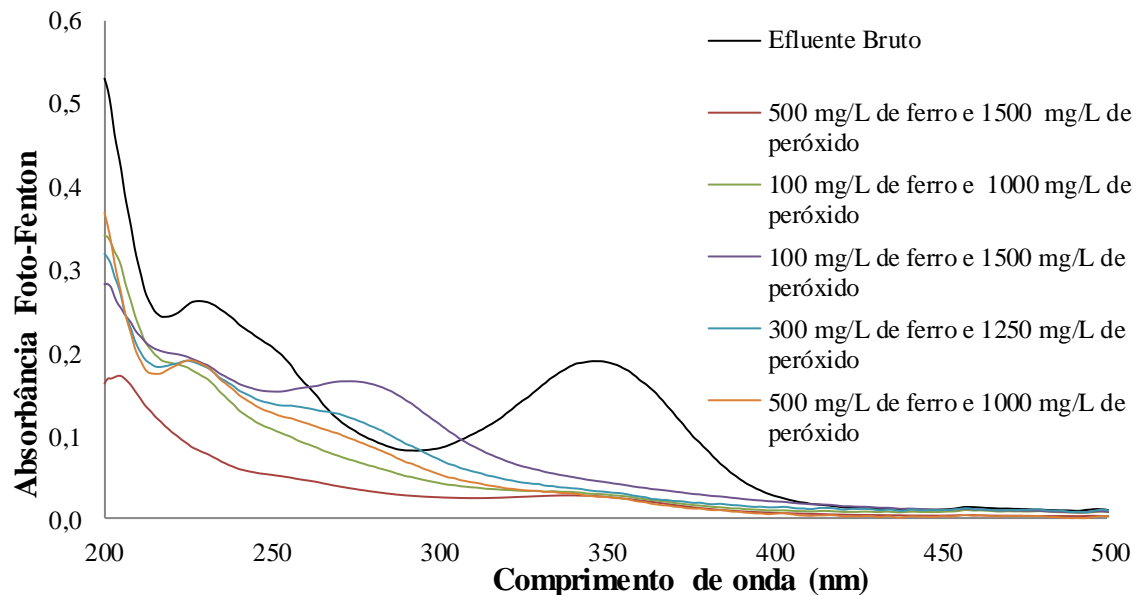
Figura 5.27- Degradação de DQO do efluente pelo processo de foto-Fenton com o tempo e detalhe para a descoloração do efluente.



O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados de decaimento de DQO deste experimento foi o modelo de pseudo-primeira ordem, com constante cinética estimada em $k = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A Figura 5.28 a seguir mostra o resultado da varredura das absorvâncias dos efluentes tratados nas condições testadas e do efluente bruto diluídos 10 vezes nos comprimentos de onda de 200 a 500 nm (UV/Vis).

Figura 5.28- Varredura das absorvâncias nos comprimentos de onda de 200 a 500 nm dos efluentes tratados com as diferentes condições de foto-Fenton e do efluente bruto.



Uma diminuição de até 74% nas absorvâncias no comprimento de onda de 254 nm, que pode ser atribuída a presença de compostos aromáticos, pôde ser observada para o ensaio de foto-

Fenton com $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ferro II e $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Uma diminuição de até 86% ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ferro II e $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2) do pico de absorvância no comprimento de onda de 340 nm também pôde ser observada. Assim como no processo de Fenton, a absorção de radiação UV pelo peróxido de hidrogênio, subprodutos de degradação e complexos organometálicos com o ferro pode interferir nas absorvâncias dos efluentes tratados pelo processo de foto-Fenton.

Os resultados da pesquisa de amoxicilina por meio de análises de HPLC para cada condição de foto-Fenton testada estão sumarizados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12- Remoções de amoxicilina nos efluentes tratados por foto-Fenton estimadas a partir das análises de HPLC.

Fatores		Remoção de Amoxicilina (%)
$\text{Fe}^{2+} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	
100	1500	74%
100	1000	65%
300	1250	71%
500	1000	73%
500	1500	79%

Os resultados mostram que o processo de foto-Fenton alcançou maiores remoções de amoxicilina que o processo de Fenton, chegando a 79% de remoção desse antibiótico após os 180 minutos de reação. É importante ressaltar que não foi possível identificar o pico no cromatograma com o tempo de retenção da cefalexina nas amostras de efluente tratado com a metodologia analítica utilizada.

As remoções de carga orgânica e de antibióticos obtidas nesse trabalho estão próximos aos obtidos na literatura, como no trabalho de Moreira e colaboradores (2015) que conseguiram 40% de remoção de carbono orgânico dissolvido e 100% de remoção do antibiótico em solução aquosa de Trimetoprim com processo de foto-eleto-Fenton UVA com utilização de ferricarboxilatos.

Para as pesquisas futuras, recomenda-se a realização de estudos com o processo foto-Fenton solar para a degradação de efluentes farmacêuticos. A utilização de ácidos carboxílicos para a formação de completos FeIII-carboxilatos têm sido reportada na literatura como uma boa

alternativa para aumentar a eficiência do processo em valores de pH mais próximos a neutralidade (Moreira *et al.*, 2015) (Dias *et al.*, 2014).

Assim como no processo de ozonização, o processo de foto-Fenton poderia ser utilizado como um pós-tratamento oxidativo para efluentes na saída dos sistemas biológicos existentes nas empresas farmacêuticas, de modo a degradar os produtos farmacêuticos recalcitrantes e perigosos. Portanto, testes de biodegradabilidade dos efluentes são recomendados a fim de se verificar a possibilidade de combinação entre os processos de oxidação avançada e biodegradação.

É importante ressaltar que neste caso o contato dos micro-organismos do reator biológico com o efluente rico em antibióticos poderia diminuir a eficiência do processo (ação antimicrobiana dos antibióticos) além de poder gerar micro-organismos resistentes a esses fármacos, podendo ocasionar um futuro problema de saúde pública. Para mitigar essa questão dos micro-organismos resistentes, o lodo gerado no processo de biodegradação poderia ser enviado para um processo de oxidação avançada ou para um processo de incineração.

5.6 Ensaio de Biodegradabilidade

5.6.1 Biodegradabilidade aeróbia dos efluentes brutos

Preliminarmente, foram realizados dois testes de biodegradabilidade aeróbia com duração de 28 dias com o efluente da primeira campanha de amostragem. O teste A foi realizado usando o efluente diluído de modo que o COT inicial estava no limite de matéria orgânica imposta pelo método de *Zahn-Wellens* (COT inicial $\sim 217 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O teste B foi realizado com o efluentes sem diluição prévia e COT inicial foi de cerca de $1720 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (diluição provocada pela adição da solução de nutrientes e lodo).

Para o efluente da segunda campanha de amostragem, porém, foi realizado o teste com o efluente sem diluição prévia em duplicata – amostra 1 e 2 (apenas a diluição provocada pela adição da solução de nutrientes e lodo) com COT inicial $\sim 509 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

As Figuras 5.29 e 5.30 mostram a evolução do COT para todos os reatores envolvidos no ensaio do efluente da primeira campanha (teste A, teste B, controle – solução de glicose, nutrientes e lodo - e branco – solução de nutrientes sem lodo) e do efluente da segunda

campanha de amostragem, (amostra 1, amostra 2, controle – solução de glicose, nutrientes e lodo - e branco – solução de nutrientes sem lodo) respectivamente.

Figura 5.29- Evolução do COT para os reatores – branco, controle, efluente diluído (A) e efluente bruto (B) - durante os 28 dias de biodegradação do efluente da primeira campanha de amostragem.

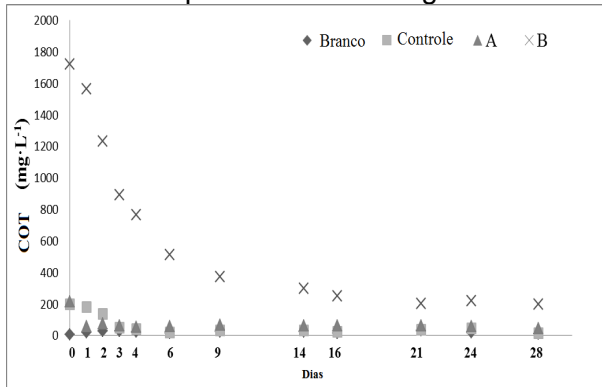
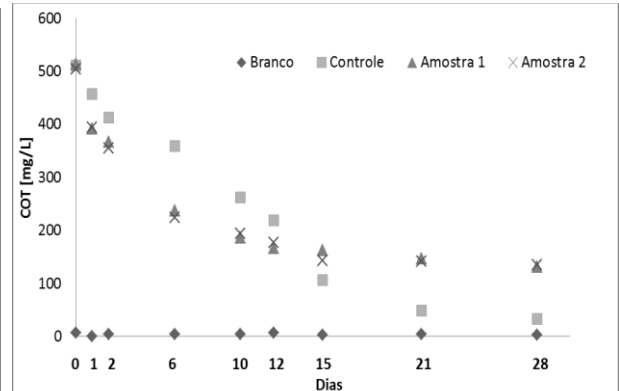


Figura 5.30- Evolução do COT para os reatores – branco, controle, amostras 1 e 2 - durante os 28 dias de biodegradação do efluente da segunda campanha de amostragem.



Pela Figura 5.29, é possível notar que o COT do efluente diluído (A) decresceu mais rapidamente que o COT do efluente bruto (B). A Figura 30 mostra boa relação entre as duplicatas do efluente da segunda campanha de amostragem (amostras 1 e 2).

Os resultados de biodegradação aeróbia calculados ao longo do tempo estão nas Figuras 5.31 e 5.32 a seguir.

Figura 5.29- Porcentagem de biodegradação aeróbia de Zahn Wellens (Dt) para o efluente diluído (A) e para o efluente bruto (B) da primeira campanha de amostragem.

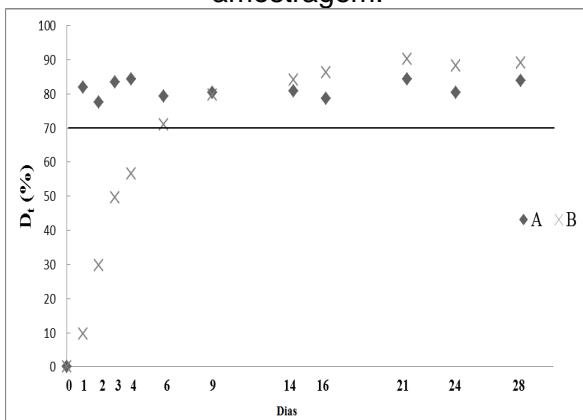
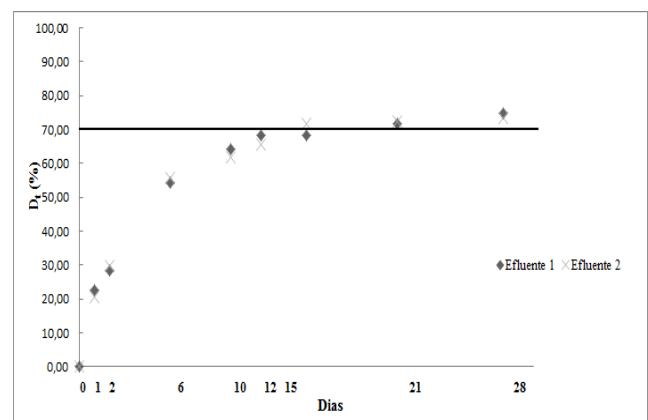


Figura 5.30- Porcentagem de biodegradação aeróbia de Zahn Wellens (Dt) para a duplicata (amostra 1 e amostra 2) do efluente da segunda campanha de amostragem.



De acordo com os resultados apresentados, ambos os efluentes testados podem ser consideradas biodegradáveis segundo a metodologia adotada. Pode ser observado que o efluente diluído (A) obteve mais de 80% de biodegradação após o primeiro dia de reação, enquanto para o efluente bruto foram necessários 6 dias para conseguir a biodegradabilidade, no caso das amostras de efluente da campanha 1.

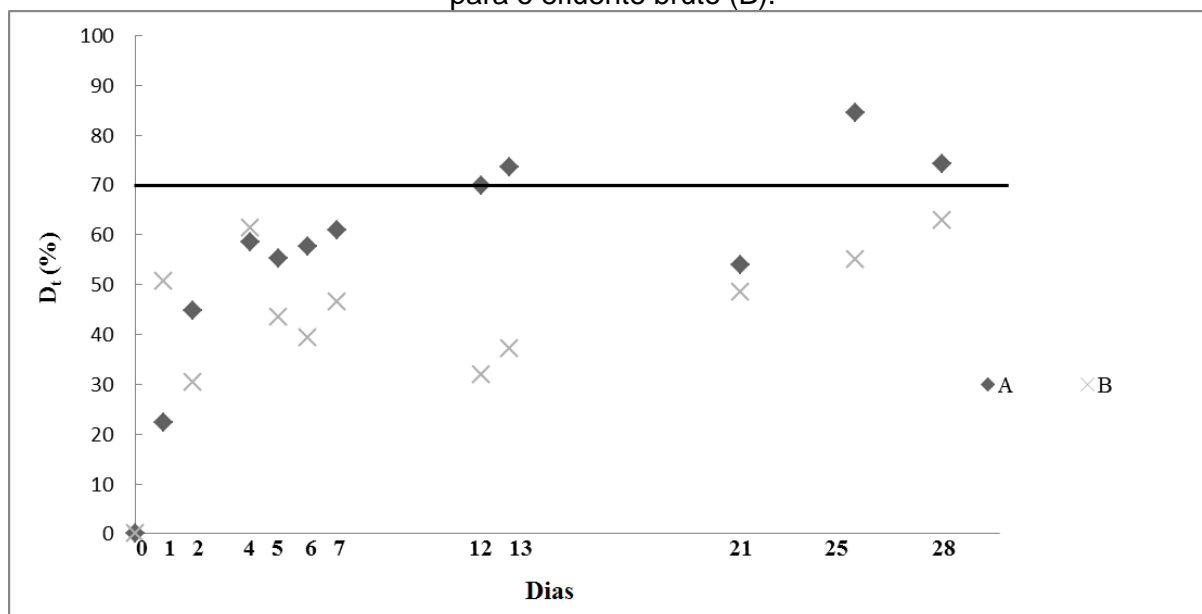
Pode ser observado que no efluente da segunda campanha de amostragem, a degradação de matéria orgânica foi mais lenta que a observada com o efluente da primeira campanha de amostragem. A remoção de matéria orgânica medida por COT alcançou 70% de degradação após cerca de 12 dias de ensaios e se manteve estável até o final do experimento.

Vale ressaltar que, apesar de a metodologia utilizada classificar o efluente como biodegradável, esses resultados não são necessariamente indicativos de biodegradabilidade em condições de tratamento reais. Alguns autores, como Mascolo et al. (2010), mostraram que a metodologia de *Zahn Wellens* pode superestimar a biodegradabilidade possível de ser alcançada, uma vez que uma estação de tratamento real pode não ter todos os nutrientes adicionados pelo método como também o tempo de detenção hidráulica proposto pelo método e pode não receber o efluente na diluição proposta pelo método. Além disso, a matéria orgânica que não foi biodegradada nos 28 dias de experimento pode ser mais tóxica que o efluente bruto. Ainda, o uso de tratamento biológico pode induzir o desenvolvimento de agentes patogênicos resistentes a antibióticos, cujos genes de resistência podem ser transmitidos por muitas gerações, colocando a saúde humana e animal em risco.

5.6.2 Biodegradabilidade anaeróbia do efluente bruto da campanha 1

A Figura 5.33 a seguir apresenta os resultados dos dois testes de biodegradação anaeróbia do efluente da primeira campanha de amostragem durante 28 dias. Da mesma forma, o teste A foi realizado usando um efluente diluído de modo que o COT inicial estava na mesma faixa do teste aeróbico (COT inicial $\sim 157 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O teste B foi realizado com o efluente sem diluição prévia (a solução de nutrientes minerais utilizados no reator provocou uma pequena diluição) e COT inicial foi de cerca de $1451 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 5.31- Porcentagem de biodegradação anaeróbia (D_t) para o efluente diluído (A) e para o efluente bruto (B).



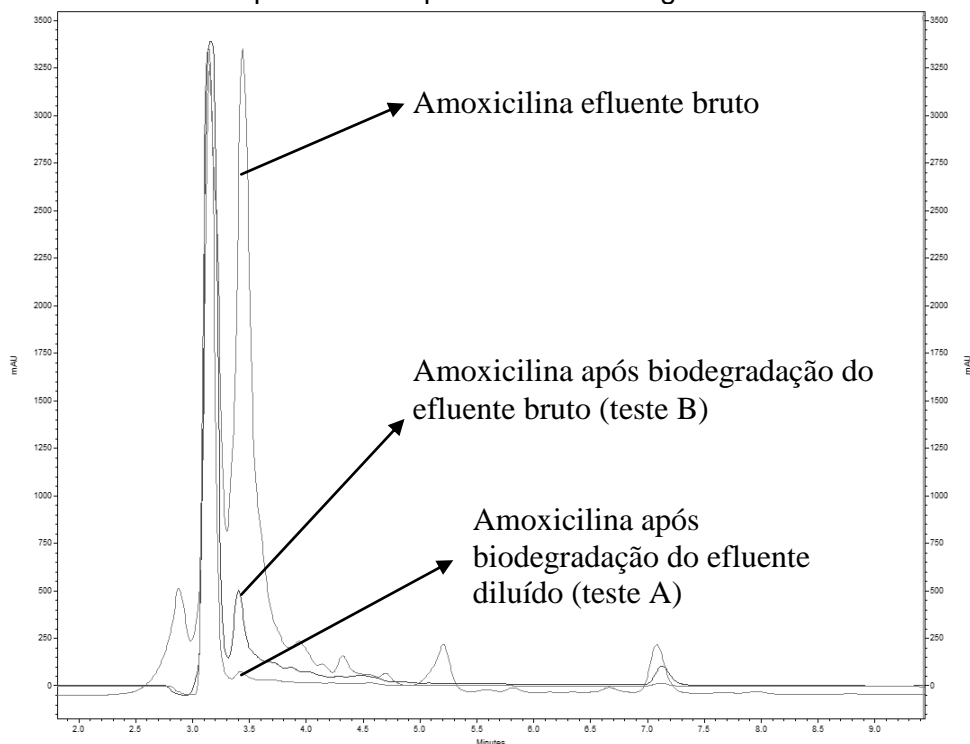
Como era esperado, a biodegradabilidade anaeróbia foi mais lenta que a aeróbia, pois o metabolismo dos micro-organismos anaeróbios é mais lento que o dos aeróbios. De acordo com o teste, o efluente A pode ser considerado biodegradável, mas o efluente B apresentou biodegradabilidade parcial. Pode ser notado que para o efluente diluído (A) foram necessários mais de 12 dias de reação para alcançar a degradação de 70%, enquanto para o efluente bruto a degradação final após 28 dias foi de apenas 63%.

Os resultados de HPLC mostraram que os processos biológicos avaliados conseguiram remover grande parte dos antibióticos presentes no efluente. Para o efluente da primeira campanha de amostragem, o processo de degradação aeróbia conseguiu remover até 98% da amoxicilina para o efluente diluído (teste A) e 80% da amoxicilina do efluente sem diluição (teste B). Os ensaios anaeróbios removeram 70% da amoxicilina no efluente diluído (teste A) e cerca de 50% da amoxicilina do efluente sem diluição (teste B). O ensaio aeróbio sem diluição do efluente da segunda campanha conseguiu remover cerca de 70% da amoxicilina inicial presente no efluente.

Conforme discutido anteriormente, nos processos biológicos pode ocorrer a sorção dos antibióticos no lodo (Elmolla e Chaudhuri, 2011). Como as amostras são filtradas (pelo menos em filtro faixa branca) antes da realização das análises, pode ser que esses compostos ficaram retidos no lodo. A Figura 5.34 a seguir mostra o cromatograma do efluente da primeira

campanha de amostragem bruto e após a biodegradação (testes A e B) para mostrar a remoção do pico da Amoxicilina, como exemplo.

Figura 5.32- Cromatograma dos efluentes após a biodegradação aeróbia do efluente da primeira campanha de amostragem.



Os resultados dos testes de biodegradabilidade apresentados chamaram a atenção para uma possível rota de tratamento dos efluentes reais de antibióticos. Considerando as remoções alcançadas pelos processos biológicos, os tratamentos combinados com os Processos Oxidativos Avançados podem ser uma alternativa para aumentar a eficiência do processo global, utilizar o POA como pós tratamento para os compostos recalcitrantes ao processo biológico e aproveitar os tratamentos biológicos existentes nas empresas farmacêuticas, diminuindo os custos envolvidos e aumentando a viabilidade econômica do processo.

5.7 Ensaios Combinados

Adicionalmente aos ensaios de degradação do efluente por processos oxidativos avançados e por biodegradação, foram realizados estudos exploratórios de rotas combinadas. O efluente da segunda campanha de amostragem passou por um processo biológico aeróbio por 12 dias (tempo obtido após ensaios de biodegradabilidade aeróbio para o efluente da campanha 2,

quando a remoção de matéria orgânica foi estabilizada) e foi então direcionado para os tratamentos de polimento utilizando POAs. Foram realizados ensaios de polimento por foto-Fenton, foto-Fenton com adição de peróxido de hidrogênio fracionado e ozonização. As condições operacionais utilizadas foram escolhidas a partir dos resultados obtidos nos planejamentos fatoriais dos ensaios de POA.

Além disso, foi realizado ainda um ensaio que combinou o processo de coagulação com Fe^{3+} com o processo de foto-Fenton. As condições experimentais adotadas nos ensaios bem como os resultados de remoção de matéria orgânica e remoção de amoxicilina obtidos estão apresentados na Tabela 5.15 a seguir.

Tabela 5.13- Resultados dos ensaios exploratórios combinados.

Processo	Condições Operacionais	Remoção de DQO	Remoção de Amoxicilina
Biológico Aeróbio + Ozonização	12 dias de ensaio biológico seguido de 3 horas de ozonização (pH = 10 e fluxo de $1\text{LO}_2\text{min}^{-1}$)	98,5%	99%
Biológico Aeróbio + Foto-Fenton	12 dias de ensaio biológico seguido de 3 horas de foto-Fenton com lâmpada de 12W (pH = 3, 150mgL^{-1} de ferro II de 450mgL^{-1} de H_2O_2).	85%	94%
Biológico Aeróbio + Foto-Fenton (peróxido fracionado)	12 dias de ensaio biológico seguido de 3 horas de foto-Fenton com lâmpada de 12W (pH = 3, 150mgL^{-1} de ferro II de 450mgL^{-1} de H_2O_2 dividido em 3 dosagens).	74%	87%
Coagulação + Foto-Fenton	Coagulação com 500mgL^{-1} de ferro III (2 min de agitação a 120 rpm e 178 min de agitação lenta) seguido de 3 horas de foto-Fenton com lâmpada de 12W (pH = 3, sem adição de ferro extra e adição de 15mgL^{-1} de H_2O_2).	70%	73%

Os resultados de degradação de matéria orgânica medidos por DQO mostraram que o ensaio de degradação biológica seguido por ozonização removeu até 98,5% de DQO, e foi a melhor rota de tratamento estudada para degradar matéria orgânica. Esse ensaio, porém, foi realizado nas mesmas condições de ozonização ótima do efluente bruto (pH próximo a 10 e $1\text{LO}_2\text{min}^{-1}$) durante três horas de ozonização.

O ensaio de degradação biológica seguido de foto-Fenton removeu 85% de DQO e o ensaio de degradação biológica seguido de foto-Fenton com adição de peróxido de hidrogênio

fracionado removeu 74% de DQO. Esses ensaios, porém, utilizaram apenas 30% (150 mg·L⁻¹ de ferro II de 450 mg·L⁻¹ de H₂O₂) da dosagem de reagentes utilizada no experimento de foto-Fenton com melhores resultados, considerando a remoção de 70% de matéria orgânica proporcionada pela biodegradação. Caso as dosagens tivessem sido iguais as utilizadas para o efluente bruto, melhores resultados poderiam ter sido alcançados.

O consumo de peróxido de hidrogênio ao fim dos experimentos foi de 97% para o ensaio de biológico mais foto-Fenton e 83% para o ensaio com adição de peróxido de hidrogênio fracionado. Esse menor consumo de peróxido de hidrogênio pelo processo com adição fracionada pode explicar a menor remoção de DQO alcançada.

O tratamento combinado de coagulação seguido de foto-Fenton foi realizado com o intuito de aproveitar o ferro residual do processo de coagulação. A coagulação foi realizada com adição de 500 mg·L⁻¹ de ferro III, o efluente foi filtrado e em seguida enviado para o fotorreator onde foi adicionado apenas 15 mg·L⁻¹ de H₂O₂ (dosagem proporcional ao teor de ferro residual medido pelo método espectrofotométrico da fenantrolina). Novamente, caso tivessem sido feitas dosagens maiores de reagentes (adição de ferro após a coagulação e adição de maiores quantidades de H₂O₂), melhores resultados de remoção de DQO poderiam ter sido alcançados.

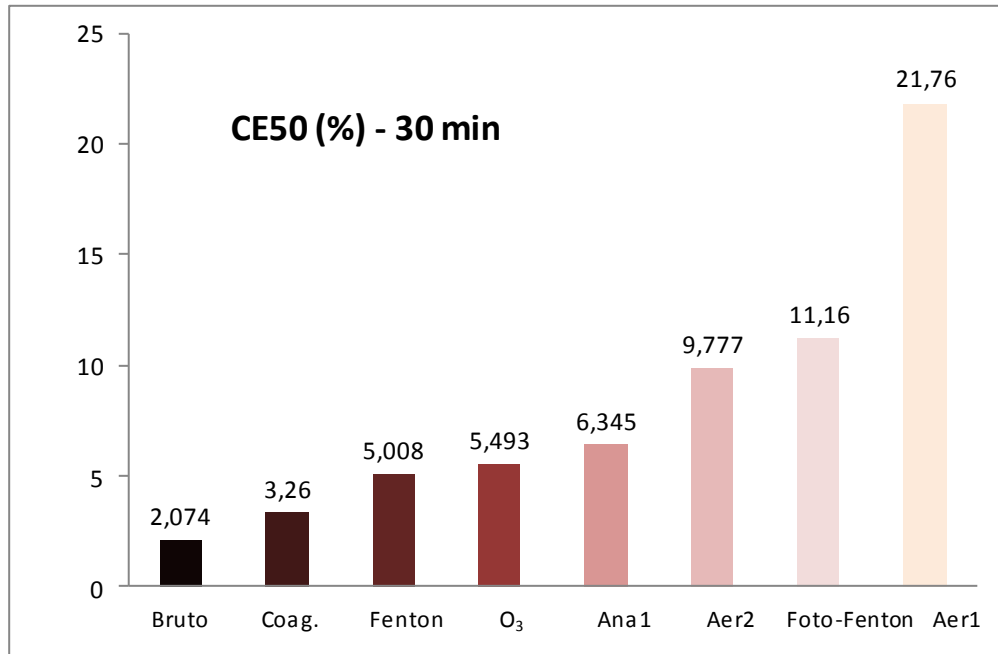
Segue como recomendação para os trabalhos futuros a realização de mais ensaios combinados, incluindo processo biológico seguido de foto-Fenton solar e a realização das rotas aqui estudadas em diferentes condições operacionais a fim de se conseguir melhores remoções de matéria orgânica e de antibióticos.

5.8 Ensaios de Ecotoxicidade

Os ensaios de ecotoxicidade mostraram que o efluente farmacêutico testado nesse trabalho apresenta uma alta toxicidade aguda para o micro-organismo indicador *Aliivibrio Fischeri*.

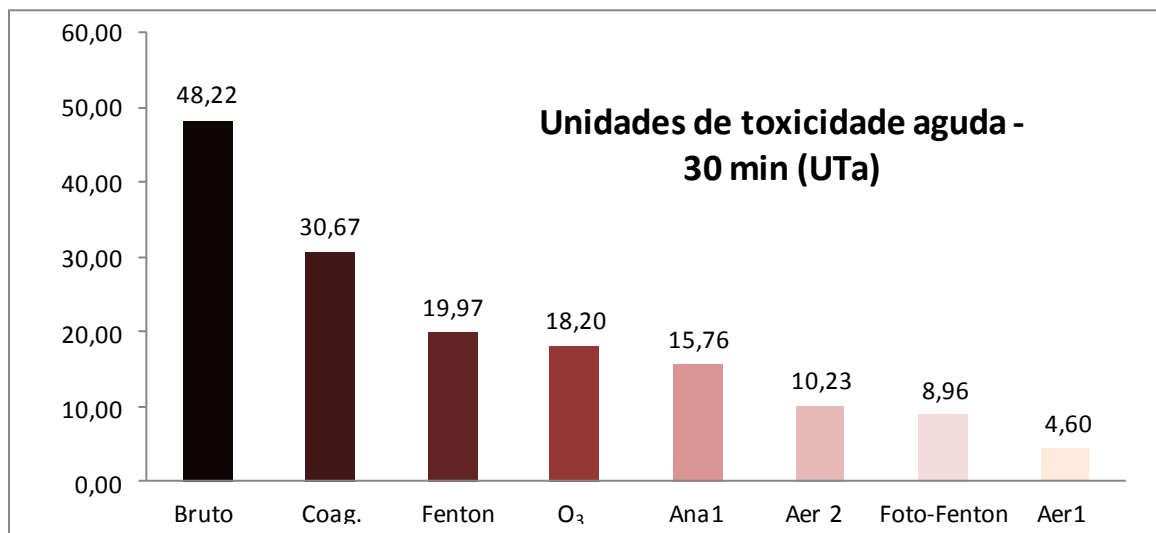
A Figura 5.47 a seguir mostra os resultados de CE50 após 30 minutos de exposição do efluente bruto e tratado com os seguintes processos: coagulação (coag. - efluente da segunda campanha), Fenton (efluente da segunda campanha), ozonização (O₃ - efluente da segunda campanha), biodegradabilidade aeróbia e anaeróbia do efluente da primeira campanha (aer1 e ana1), biodegradabilidade aeróbia do efluente da segunda campanha (aeróbio 2) e foto-Fenton (efluente da segunda campanha).

Figura 5.33- Valores de CE50 após 30 minutos (%) de exposição do efluente bruto e tratados.



Como pode ser observado nas Figuras 5.48 a seguir, ocorreu uma redução na toxicidade aguda após os tratamentos empregados, com até 81% de redução após o tratamento com foto-Fenton e 62% de redução após o tratamento com ozônio.

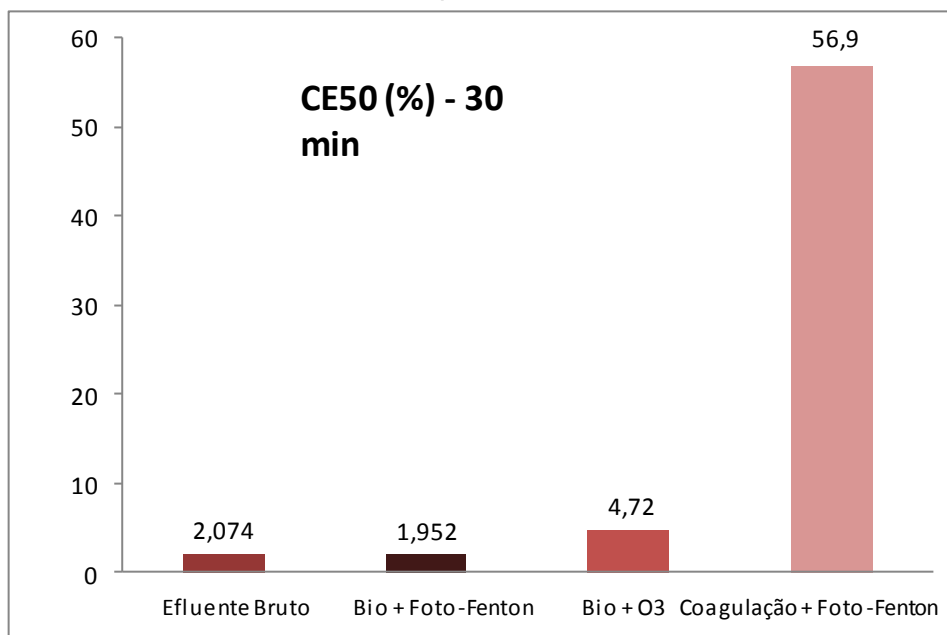
Figura 5.34- Valores de UTa após 30 minutos de exposição aos efluentes bruto e tratados.



A Figura 5.49 a seguir mostra os valores de CE50 após 30 minutos de exposição do efluente bruto e tratado com os processos combinados: biológico seguido de foto-Fenton (bio+Foto-

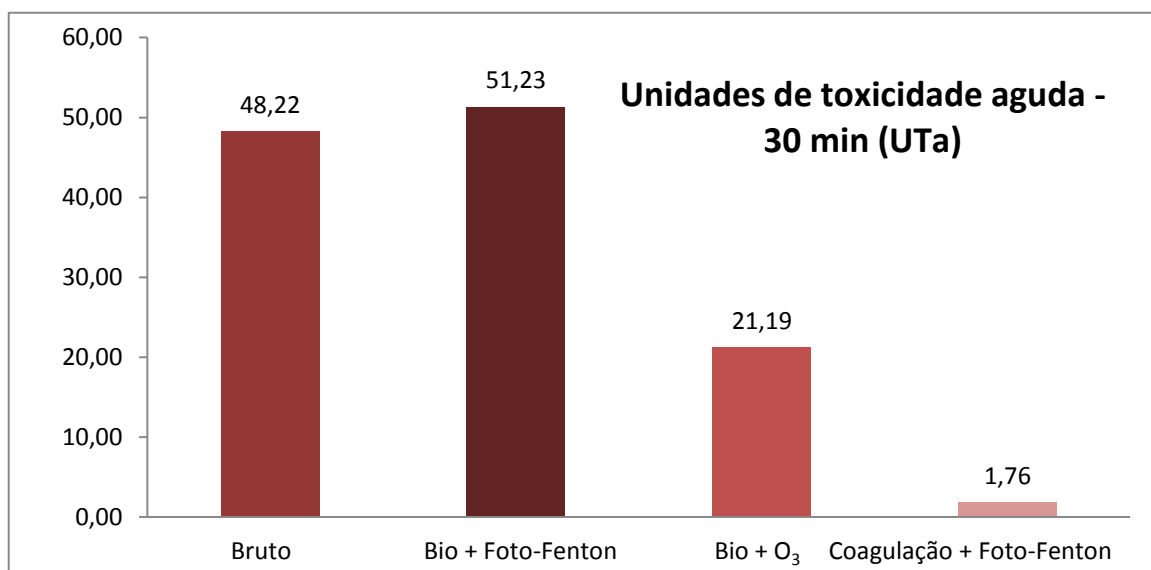
Fenton), biológico seguido de ozonização (bio+O₃) e coagulação seguida de foto-Fenton (coagulação + foto-Fenton).

Figura 5.35- Valores de CE50 após 30 minutos (%) de exposição do efluente bruto e tratados com os processos combinados.



Como pode ser observado na Figura 5.50 a seguir, o tratamento de coagulação seguido de foto-Fenton foi a rota combinada que apresentou a menor toxicidade final. Já o processo de biodegradação seguido de foto-Fenton apresentou toxicidade maior que o efluente bruto.

Figura 5.36- Valores de UTa após 30 minutos de exposição aos efluentes bruto e tratados com as rotas combinadas.



As remoções de toxicidade e as condições de realização dos ensaios avaliados estão resumidas na Tabela 5.16 a seguir.

Tabela 5.14- Resumo das condições operacionais e remoções de DQO, amoxicilina e toxicidade dos principais processos estudados.

Processo	Condições Operacionais	Remoção de DQO	Remoção de Amoxicilina	Remoção de Toxicidade
Coagulação	Coagulação com 500 mg L ⁻¹ de ferro III (2 min de agitação a 120 rpm e 178 min de agitação lenta)	54,9%	39%	36%
Fenton	3 horas de reação (pH = 3, 500 mg L ⁻¹ de ferro II e 1500 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂)	60,4%	45%	59%
Foto-Fenton	3 horas de reação com lâmpada de 80W (pH = 3, 500 mg L ⁻¹ de ferro II e 1500 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂)	69,4%	79%	81%
Ozonização	3 horas de reação (pH = 10 e fluxo de 1 LO ₂ min ⁻¹)	54%	99%	62%
Aeróbio 1	28 dias de biodegradação aeróbia com efluente da primeira campanha sem diluição	90%	80%	90%
Aeróbio 2	28 dias de biodegradação aeróbia com efluente da segunda campanha sem diluição	71%	70%	79%
Anaeróbio 1	28 dias de biodegradação anaeróbia com efluente da primeira campanha sem diluição	73%	50%	67%
Biológico Aeróbio + Ozonização	12 dias de ensaio biológico seguido de 3 horas de ozonização (pH = 10 e fluxo de 1 LO ₂ min ⁻¹)	98,5%	99%	56%
Biológico Aeróbio + Foto-Fenton	12 dias de ensaio biológico seguido de 3 horas de foto-Fenton com lâmpada de 12W (pH = 3, 150 mg L ⁻¹ de ferro II e 450 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂).	85%	94%	0
Coagulação + Foto-Fenton	Coagulação com 500 mg L ⁻¹ de ferro III (2 min de agitação a 120 rpm e 178 min de agitação lenta) seguido de 3 horas de foto-Fenton com lâmpada de 12W (pH = 3, sem adição de ferro extra e adição de 15 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂).	70%	73%	96%

As remoções de toxicidade observadas podem ser explicadas pela oxidação parcial da matéria orgânica proporcionada pelos métodos avaliados e a consequente presença de subprodutos tóxicos nos casos dos processos oxidativos avançados.

É importante destacar que apesar de ter sido observada uma diminuição da toxicidade em todos os tratamentos empregados, a toxicidade da maioria dos efluentes tratados ainda é considerada alta. Para fins de comparação, a solução de 15 mg.L^{-1} do antibiótico norfloxacino estudada por Jacob (2014) e considerada tóxica em seu trabalho, por exemplo, apresentou UTa de 30 minutos igual a 3,8 ($\text{CE}_{50}=26,25\%$). Assim, o efluente farmacêutico do presente estudo tratado por todos os processos avaliados, com exceção ao processo combinado de coagulação e foto-Fenton, ainda possui toxicidade superior a solução bruta de 15 mg.L^{-1} do antibiótico norfloxacino.

A toxicidade apresentada pelo processo de coagulação deve ser avaliada com cuidado, pois pode vir do próprio ferro adicionado ao processo em excesso que se manteve solúvel.

É preciso lembrar que uma vez que a toxicidade consiste em uma resposta biológica, não existe um sistema de monitoramento universal. Para aumentar a confiabilidade dos resultados, é sugerida a utilização de diferentes tipos de organismos, pertencentes a diferentes níveis tróficos (OLLER et al., 2010), já que espécies de um mesmo grupo geralmente têm sensibilidades muito próximas.

Alguns trabalhos evidenciam a importância de realização de testes de toxicidade crônica em complementação aos de toxicidade aguda ao verificarem que, embora antibióticos em corpos d'água afetem pouco a bioluminescência de *Aliivibrio fischeri* em testes produzidos em curto espaço de tempo, são capazes de trazer efeitos danosos significativos na reprodução desses indivíduos em testes realizados em maior intervalo de tempo (Jacob, 2014).

5.9 Avaliação Preliminar dos Custos Operacionais

Uma estimativa preliminar dos custos operacionais por m^3 de efluente tratado ($\text{R}\$. \text{m}^{-3}$) para as rotas de tratamento estudadas foi realizada a partir dos dados de custo dos reagentes e consumo energético envolvido. Os valores dos insumos utilizados para os cálculos estão descritos na Tabela 4.11 apresentada anteriormente.

Os valores ($\text{R}\$. \text{m}^{-3}$) das rotas de tratamento propostas estão apresentados na Tabela 5.17 a seguir.

Tabela 5.15- Custos estimados das rotas de tratamento propostas.

Processo	Insumo usado na estimativa	Valor R\$.m ⁻³
Ozonização (46% de remoção de COT)	Eletricidade	R\$ 12,96
	NaOH para ajuste de pH	R\$ 0,35
	Total	R\$ 13,31
Ozonização com peróxido de hidrogênio (49% de remoção de COT)	Ozonização	R\$ 13,31
	H ₂ O ₂	R\$ 2,00
	Total	R\$ 15,31
Fenton (45% de remoção de COT e 60% de remoção de DQO)	NaOH para ajuste de pH	R\$ 0,35
	H ₂ SO ₄ para ajuste de pH	R\$ 0,25
	H ₂ O ₂	R\$ 6,00
	FeSO ₄	R\$ 1,00
	Total	R\$ 7,60
Foto-Fenton (69% de remoção de DQO)	Fenton	R\$ 7,60
	Eletricidade Lâmpada UV	R\$ 4,50
	Total	R\$ 12,10
Coagulação+ Foto-Fenton (70% de remoção de DQO)	Fe ₂ (SO ₄) ₃	R\$ 1,00
	NaOH para ajuste de pH	R\$ 0,35
	H ₂ SO ₄ para ajuste de pH	R\$ 0,25
	H ₂ O ₂	R\$ 0,06
	Eletricidade Lâmpada UV 12W	R\$ 1,90
	Total	R\$ 3,56
Biológico*+ Foto-Fenton (85% de remoção de DQO)	Eletricidade aeração	R\$ 0,21
	NaOH para ajuste de pH	R\$ 0,35
	H ₂ SO ₄ para ajuste de pH	R\$ 0,25
	H ₂ O ₂	R\$ 1,80
	FeSO ₄	R\$ 0,30
	Eletricidade Lâmpada UV 12W	R\$ 1,90
Total	R\$ 4,81	
Biológico*+ Ozonização (98,5% de remoção de DQO)	Eletricidade aeração	R\$ 0,21
	Eletricidade ozonização	R\$ 12,96
	NaOH para ajuste de pH	R\$ 0,35
	Total	R\$ 13,52

* Os custos dos nutrientes a serem adicionados não foram incluídos.

Os dados apresentados mostram que considerando os custos operacionais básicos dos insumos necessários (reagentes e eletricidade) para o tratamento de um metro cúbico de efluente,

dentre os POA avaliados, o processo de Fenton é o menos oneroso, seguido pelo foto-Fenton, ozonização e ozonização com peróxido de hidrogênio.

O estudo exploratório das rotas combinadas trouxe uma rota de tratamento (coagulação + foto-Fenton) que custa cerca da metade da rota de POA mais barata (Fenton) e apresentou uma remoção adicional de DQO de 10%. A rota biológico + foto-Fenton apresentou uma remoção adicional de DQO de 25% e ainda foi mais barata que o POA mais barato, ao custo de apenas 63% do custo do Fenton.

A rota de biológico com ozonização, apesar de ter conseguido as melhores remoções de DQO (mais de 98%), foi a rota mais onerosa. Sugere-se a realização de um estudo do tempo de ozonização necessário para atingir os padrões de lançamento, já que 3 horas de ozonização traz um custo elevado e os padrões podem ser alcançados com tempos inferiores.

Vale a pena ressaltar que no caso dos processos de Fenton, foto-Fenton e acoagulação existe a geração de lodo que deve ser posteriormente tratado ou destinado. Esses custos não foram considerados. Também não foram considerados os custos dos nutrientes a serem adicionados nos processos biológicos.

5.10 Caracterização dos Efluentes Tratados

Os efluentes tratados pelos diferentes processos estudados nesse trabalho foram caracterizados assim como as amostras de efluente coletadas nas duas campanhas de amostragem. A Tabela 5.18 a seguir mostra os resultados dessas caracterizações.

Tabela 5.16- Caracterização dos efluentes brutos e tratados.

Parâmetro	Resultado							
	Efluente 1	Biod. Aeróbia	O ₃	Efluente 2	Biod. Aeróbia	Fenton	Foto-Fenton	Coagulação
pH	7 ± 1	7 ± 1	6 ± 1	4,2 ± 0,6	7 ± 1	6,3 ± 1	6,5 ± 1	7,2 ± 1
Condutividade (µS·cm ⁻¹) a 24°C	31 ± 0,7	10,5± 0,4	9± 1,5	15,4± 0,75	8,5± 0,3	15± 0,2	32± 0,5	8,5± 0,5
Oxigênio dissolvido (mg O ₂ ·L ⁻¹)	3 ± 0,5	5,25± 0,4	6,4± 0,4	1,0 ± 0,5	5,2± 0,3	6,2± 0,1	6,3± 0,2	6,5± 0,2
Turbidez (NTU)	66 ± 3	24 ± 1	4,5± 0,1	65,4 ± 0,5	14 ± 0,7	55± 0,7	75± 0,5	0,5± 0,1
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	6020 ± 120	601 ± 3	2750 ± 5	2775 ± 495	800 ± 12	1100 ± 15	850 ± 10	1250± 10
Carbono Orgânico Total – COT (mg C·L ⁻¹)	2379 ± 14	500 ± 35	1200 ± 28	803 ± 9	230 ± 12	425± 11	402± 12	759± 11
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ ·L ⁻¹)	1,5 ± 0,1	1,02± 0,01	24,5± 0,05	29 ± 0,1	10± 0,1	7,5± 0,04	7,1± 0,06	7± 0,04
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ ·L ⁻¹)	1 ± 0,02	8,2± 0,1	9,4± 0,5	Não Detectado	7± 0,1	8,5± 0,03	8± 0,05	8± 0,05
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ ·L ⁻¹)	150 ± 0,6	32± 0,15	323± 3	29,5 ± 2	30,9± 0,1	1090± 2	1323± 3	1876± 2
Fosfato (mg PO ₄ ³⁻ ·L ⁻¹)	4 ± 0,1	3418± 0,1	36± 0,3	Não Detectado	3715± 0,1	30± 0,1	Não Detectado	41,3± 0,1
Fluoreto (mg F·L ⁻¹)	Não Detectado	0,17± 0,01	0,16± 0,01	Não Detectado	0,17± 0,01	1,075± 0,01	1,5± 0,01	1,38± 0,01
Cloreto (mg Cl·L ⁻¹)	48 ± 2	94± 0,4	23,8± 0,1	16 ± 0,8	74± 0,4	20,7± 0,1	20± 0,15	20± 0,01
Brometo (mg Br·L ⁻¹)	2 ± 0,5	1,5± 0,1	14,4± 0,1	Não Detectado	Não Detectado	11± 0,1	10± 0,4	1,1± 0,1
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ ·L ⁻¹)	234	79	29	10,7 ± 3	12	0,2	2	Não Detectado
Sólidos Suspensos Totais (mg·L ⁻¹)	321,5 ± 24,5	14,59	0,11	86 ± 10	4,8	8,15	2,6	1,4
Sólidos Suspensos Voláteis (mg·L ⁻¹)	178 ± 6	9,28	0,82	32 ± 1,4	3,1	3,9	1,8	0,54
Amoxicilina (mg·L ⁻¹)	125 ± 20	25	<0,5	50± 10	15	27,5	10,5	30,5
Cefalexina (mg·L ⁻¹)	Não Detectado	Não Detectado	Não Detectado	21± 5	Não Detectado	Não Detectado	Não Detectado	Não Detectado

De acordo com os dados mostrados na Tabela 5.18, pode se observar a variação das características dos efluentes tratados pelos diferentes processos.

A Tabela 5.19 a seguir mostra o resultado das caracterizações do efluente da segunda campanha de amostragem tratado pelas rotas combinadas nesse trabalho.

Tabela 5.19- Caracterização dos efluentes tratados pelos processos combinados.

Parâmetro	Resultado			
	Efluente 2	Coagulação + Foto-Fenton	Bio + Foto-Fenton	Bio + O ₃
pH	4,2 ± 0,6	6 ± 1	7 ± 1	7,5 ± 1
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 24°C	15,4± 0,75	10,2± 0,2	26± 5	26± 1
Oxigênio dissolvido ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	1,0 ± 0,5	4,3± 0,1	6,5± 0,1	7,4 ± 1
Turbidez (NTU)	65,4 ± 0,5	100± 0,5	1,6± 0,1	20± 2
DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	2775 ± 495	855± 9	430± 5	36± 1
Carbono Orgânico Total – COT ($\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$)	803 ± 9	519,27	105,35	66± 2
Nitrato ($\text{mg NO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	29 ± 0,1	1± 0,15	9± 0,9	10,7± 0,02
Nitrato ($\text{mg NO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	Não Detectado	Não Detectado	8,1± 0,05	8± 0,05
Sulfato ($\text{mg SO}_4^{2-}\cdot\text{L}^{-1}$)	29,5 ± 2	922±3	1057±3	1004±2
Fosfato ($\text{mg PO}_4^{3-}\cdot\text{L}^{-1}$)	Não Detectado	105± 0,9	3997±2	3839±7
Fluoreto ($\text{mg F}\cdot\text{L}^{-1}$)	Não Detectado	12,85± 0,1	0,15±0,01	0,17±0,01
Cloreto ($\text{mg Cl}\cdot\text{L}^{-1}$)	16 ± 0,8	13,80± 0,2	98,3± 0,03	73,9± 0,03
Brometo ($\text{mg Br}\cdot\text{L}^{-1}$)	Não Detectado	10±0,5	10±0,3	10±0,3
Alcalinidade total ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	10,7 ± 3	2,2	3,5	36,4
Sólidos Suspensos Totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	86 ± 10	8,4	7,8	1,9
Sólidos Suspensos Voláteis ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	32 ± 1,4	4,82	5,91	1,83
Amoxicilina ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50± 10	13	3	<0,5
Cefalexina ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	21±5	Não Detectado	Não Detectado	Não Detectado

Apesar de alguns processos terem removido mais de 99% do teor de amoxicilina presente no efluente, em muitos processos a concentração residual desses antibióticos ainda é muito superior aos valores encontrados naturalmente em águas superficiais.

Alguns dados merecem destaque, como a presença do ânion brometo (Br^-), que é aumentada em 7 vezes pela ozonização e em cerca de 5 vezes pelos outros POA. A presença de brometo no efluente pode ser um indicativo da possível presença de bromatos (BrO_3) nos efluentes tratados (os bromatos podem ser formados após a oxidação com radicais a base de oxigênio), que são extremamente tóxicos e podem ser uma das causas da toxicidade observada após o tratamento do efluente com ozonização, Fenton e foto-Fenton (Biñ e Sobera-Madej, 2012).

Von Guten (2003) revisou a desinfecção por ozonização de águas potáveis contendo brometos e outros íons. O autor fala que águas com concentrações de brometos superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ devem ser tratadas com medidas de controle a fim de se evitar a formação de bromatos nos processos de oxidação (Von Gunten, 2003).

6 CONCLUSÃO

De posse das revisões bibliográficas e resultados obtidos nessa dissertação, conclui-se:

- O efluente real estudado nesse trabalho apresenta alta carga orgânica e alto teor de compostos antibióticos, entre diversos outros compostos não identificados. As duas campanhas de amostragem puderam mostrar a variabilidade desse efluente que é inerente ao processo de fabricação industrial;
- Apesar de ter sido considerado biodegradável pelo método de *Zahn Wellens* (biodegradação aeróbia), o efluente foi considerado altamente tóxico pelo teste de ecotoxicidade aguda;
- Os processos oxidativos avançados avaliados foram capazes de remover parte da matéria orgânica presente no efluente, mas nenhum tratamento empregado chegou a mineralizar toda a matéria orgânica presente;
- Os POA avaliados também puderam remover parâmetros indesejados como a cor, teor de antibióticos e teor de compostos aromáticos dos efluentes;
- A toxicidade aguda com *Aliivibrio Fischeri* diminuiu após a maioria dos tratamentos avaliados, mas ainda é considerada alta, maior que a toxicidade apresentada para solução do antibiótico norfloxacino puro, por exemplo;
- A coagulação com ferro III se mostrou importante para a remoção de antibióticos do efluente, e a formação de complexos entre a amoxicilina e o ferro foi observada;
- Considerando-se apenas os custos operacionais dos reagentes e eletricidade envolvidos, o Fenton pode ser considerado o processo menos oneroso dentre os POA avaliados, porém vale a pena ressaltar que no caso dos processos de Fenton e foto-Fenton, existe a geração de lodo que deve ser posteriormente tratado ou destinado;
- A combinação de processos oxidativos avançados com os processos biológicos e/ou com processos físico-químicos, como a coagulação, por exemplo, pode diminuir os custos operacionais envolvidos e facilitar a implantação dos processos em escala industrial.

7 RECOMENDAÇÕES

De posse dos dados obtidos nesse trabalho, recomenda-se:

- Inicialmente, devido a alta variação das características dos efluentes coletados nas duas campanhas, observa-se a necessidade de se realizar estudos com mais amostras de efluentes antes de definir as condições operacionais a serem utilizadas em escala industrial;
- Recomenda-se a utilização de uma planta piloto para testar o processo escolhido com diferentes efluentes e, assim, facilitar o escalonamento da tecnologia;
- Recomenda-se a realização de avaliação de custo de investimento e de custo operacional mais detalhado incluindo, por exemplo, mão de obra, impostos e gestão dos resíduos sólidos formados;
- Observa-se a necessidade de se realizar testes ecotoxicológicos em outros níveis tróficos, a fim de entender melhor a toxicidade do efluente tratado no meio ambiente;
- Verifica-se a necessidade de se realizar estudos com o objetivo de aumentar a transferência de massa do gás ozônio para a fase líquida, a fim de aumentar a eficiência do processo, diminuir o desperdício energético e os riscos ocupacionais envolvidos;
- Recomenda-se a realização de testes de identificação de subprodutos formados na oxidação incompleta dos POA avaliados, caso seja possível;
- Recomenda-se a utilização do processo de foto-Fenton solar com e sem ferricarboxilatos (a adição de ferricarboxilatos pode promover um aumento da eficiência da reação em pHs mais próximos a neutralidade) para a avaliação da possibilidade de utilização dessa energia renovável tão abundante no Brasil;
- Recomenda-se, ainda, o estudo e a identificação das espécies de micro-organismos que conseguem degradar o efluente rico em antibióticos por meio de experimentos de biologia molecular;
- Finalmente, observa-se a necessidade de se estudar a conjugação de POA com outros processos convencionais com mais detalhes, a fim de se facilitar a implementação dessas técnicas em escala industrial. Testar novas rotas (como biológico aeróbio mais foto-Fenton

solar, biológico anaeróbico mais ozônio, etc.) e otimizar os dados por meio da realização de mais ensaios em diferentes condições operacionais.

REFERÊNCIAS

ABDELMELEK, S. B. et al. Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Reverse Osmosis Retentate Using Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3665-3671, 2011/11/10 2011. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es104287n> >.

ABNT. **NBR 13736 – Água – Determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico**. Rio de Janeiro, RJ.: Associação Brasileira de Normas Técnicas: 4 p. 1996.

AGUNBIADE, F.; MOODLEY, B. Pharmaceuticals as emerging organic contaminants in Umgeni River water system, KwaZulu-Natal, South Africa. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 11, p. 7273-7291, 2014/11/01 2014. ISSN 0167-6369. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-014-3926-z> >.

AKMEHMET BALCIÖĞLU, I.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502005349> >.

ALJUNDI, I. H. Bromate formation during ozonation of drinking water: A response surface methodology study. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 24-28, 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411003225> >.

AMORIM, C. C. **Avaliação do Uso de Resíduo da Indústria Siderúrgica na Descolorização de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados**. 2007. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG

AMORIM, C. C. et al. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 0, p. 59-66, 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713000934> >.

AN, T. et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3-4, p.

288-294, 2010. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337309004585> >.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 3, p. 243-250, 2005. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405000968> >.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 24, p. 6832-6838, 2004/12/01 2004. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es049509a> >. Acesso em: 2014/07/09.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D.C.: 2005.

ARSLAN-ALATON, I.; CAGLAYAN, A. E. Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. **Chemosphere**, v. 59, n. 1, p. 31-39, 2005. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504009683> >.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 165, n. 1-3, p. 165-175, 2004. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603004001406> >.

AY, F.; KARGI, F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1-3, p. 622-627, 2010. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410003547> >.

BALCIOĞLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 85-95, 2003. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037217215&partnerID=40&md5=588beb03d879c3dd3307a347858b78e8> >.

BALLESTEROS MARTÍN, M. M. et al. A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 6, p. 1189-1195, 2010. ISSN 0147-6513. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651310001715> >.

BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do Antibiótico Ciprofloxacina Em Solução Aquosa Por Meio de Processo Oxidativo Avançado Baseado em Ozônio**. 2012. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química., USP, São Paulo.

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. ISSN 1010-6030. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603006005053> >.

BIÑ, A. K.; SOBERA-MADEJ, S. Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, n. 2, p. 136-139, 2012. ISSN 01919512. Disponível em: < <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=73928729&lang=pt-br&site=ehost-live&authtype=ip,cookie,uid> >.

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da Remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol Através de Processos Oxidativos Avançados e Adsorção**. 2012. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005**. AMBIENTE-CONAMA, C. N. D. M. Publicado no D.O.U 2011.

BRITO, G. C. B. **Avaliação do Desempenho do Uso de Biorreator com Membranas Inoculado com Leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário** 2013. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

BUCHAN, K. A. H.; MARTIN-ROBICHAUD, D. J.; BENFEY, T. J. Measurement of dissolved ozone in sea water: A comparison of methods. **Aquacultural Engineering**, v. 33, n. 3, p. 225-231, 2005. ISSN 0144-8609. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144860905000282> >.

COMNINELLIS, C. et al. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 83, n. 6, p. 769-776, 2008. ISSN 1097-4660. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1873> >.

CORTEZ, S. et al. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 749-755, 2012. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710003671> >.

DANTAS, R. F. et al. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 790-794, 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007522> >.

DE ARAÚJO, J. C.; SCHNEIDER, R. P. DGGE with genomic DNA: Suitable for detection of numerically important organisms but not for identification of the most abundant organisms. **Water Research**, v. 42, n. 20, p. 5002-5010, 2008. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408004077> >.

DE WITTE, B. et al. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 701-708, 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408005347> >.

DEEGAN, A. M. S., B.; NOLAN, K.; URELL, K.; OELGEMÖLLER, M.; TOBIN, J.; MORRISSEY, A. Treatment options for wastewater effluent from pharmaceutical companies. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, v. 8, n. 3, p. 649-666, 2011.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. . PEQ, COPPE, UFRJ., 2008. 360.

DIAS, I. N. et al. 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, n. 0, p. 302-313, 2014. ISSN 1385-8947. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714002940> >.

DIMITRAKOPOULOU, D. et al. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 98, n. 0, p. 168-174, 2012. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712000114> >.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. **Journal of Hazardous**

Materials, v. 170, n. 2–3, p. 666-672, 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409007559> >.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1418-1426, 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411008326> >.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment. **Desalination**, v. 285, n. 0, p. 14-21, 2012. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411008174> >.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A.; BADÍA, R.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Insights into the reaction of β -lactam antibiotics with copper(II) ions in aqueous and micellar media: Kinetic and spectrometric studies. **Analytical Biochemistry**, v. 341, n. 1, p. 113-121, 2005. ISSN 0003-2697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003269705001545> >.

GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton: From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 0, p. 588-598, 2014. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337313004992> >.

GBYLIK-SIKORSKA, M. et al. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry multiclass method for the determination of antibiotics residues in water samples from water supply systems in food-producing animal farms. **Chemosphere**, v. 119, n. 0, p. 8-15, 2015. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514006298> >.

GERAIS, M. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG no 01, de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências.** . AMBIENTAL., S. D. E. D. M. A. E. D. S. C. E. D. P. Diário do Executivo 2008.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W. ADVANCED OXIDATION PROCESSES - TEST OF A KINETIC-MODEL FOR THE OXIDATION OF ORGANIC-COMPOUNDS WITH OZONE AND HYDROGEN-PEROXIDE IN A SEMIBATCH REACTOR. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 11, p. 1580-1587, Nov 1989. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1989CA02400002 >.

GONÇALVES, A. G.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, n. 0, p. 167-174, 2012. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412008722> >.

GONZALEZ, O. et al. Application of solar advanced oxidation processes to the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 8, n. 7, p. 1032-1039, 2009. ISSN 1474-905X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B822658J> >.

GOTTSCHALK, C. L., J.A.; SAUPE, A. . **Ozonation of water and waste water**. D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany), 2000.

GOZLAN, I.; ROTSTEIN, A.; AVISAR, D. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 985-992, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513002245> >.

GROS, M.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1292, n. 0, p. 173-188, 2013. ISSN 0021-9673. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196731300037X> >.

GUINEA, E. et al. Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation. A comparison. **Water Research**, v. 43, n. 8, p. 2131-2138, 2009. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409000918> >.

Haidar, M. et al. Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode. **Chemosphere**, v. 91, n. 9, p. 1304-1309, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513003664> >.

HASSAN, A. J. A. H. H. J. A. S. Determination of β -lactam Antibiotics in Pharmaceutical Preparations by Uv-visible Spectrophotometry Atomic Absorption and High Performance Liquid Chromatography. **Pakistan Journal of Chemistry**, v. 2, n. 3, 2012.

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 24, p. 6272-6280, 2010. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710009319> >.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711001782> >.

HU, L. et al. Oxidation of Antibiotics during Water Treatment with Potassium Permanganate: Reaction Pathways and Deactivation. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 8, p. 3635-3642, 2013/11/10 2011. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es104234m> >.

ILLÉS, E. et al. Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity. **Science of The Total Environment**, v. 472, n. 0, p. 178-184, 2014. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713012631> >.

JACOB, R. S. **Avaliação ecotoxicológica por *Aliivibrio fischeri* de efluentes contaminados com sulfato de gentamicina e norfloxacino brutos e tratados**. 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

JELIC, A. et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1165-1176, 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410007724> >.

JUNG, Y. J. et al. pH Effect on Ozonation of Ampicillin: Kinetic Study and Toxicity Assessment. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, n. 3, p. 156-162, 2012. ISSN 01919512. Disponível em: < <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=aph&AN=76274124&lang=pt-br&site=ehost-live&authtype=ip,cookie,uid> >.

KATSOYIANNIS, I. A.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 3811-3822, 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411002272> >.

KEEN, O. S.; LINDEN, K. G. Degradation of Antibiotic Activity during UV/H₂O₂ Advanced Oxidation and Photolysis in Wastewater Effluent. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 22, p. 13020-13030, 2013/11/19 2013. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es402472x> >. Acesso em: 2014/05/07.

KIM, H. Y. et al. 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. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513012484> >.

KLAMERTH, N. et al. 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. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412008032> >.

KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002/03/01 2002. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es011055j> >. Acesso em: 2014/07/09.

LANGE, F. et al. Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 17-23, 2006. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506003110> >.

LEDEZMA ESTRADA, A.; LI, Y.-Y.; WANG, A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, n. 0, p. 41-48, 2012. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412004840> >.

LI, K. et al. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. **Chemosphere**, v. 72, n. 3, p. 473-478, 2008. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508001719> >.

LI, N. et al. Occurrence, seasonal variation and risk assessment of antibiotics in the reservoirs in North China. **Chemosphere**, v. 111, n. 0, p. 327-335, 2014. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514005062> >.

LIN, A. Y.-C. et al. O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 452-458, 2009. ISSN 0304-

3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409009340> >.

LIU, H. et al. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1528-1535, 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013695> >.

LOCATELLI, M.; SODRÉ, F.; JARDIM, W. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385-393, 2011/04/01 2011. ISSN 0090-4341. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-010-9550-1> >.

LONGHIN, S. R. **Estudo da degradação antibióticos beta-lactâmicos amoxicilina e ampilicina e avaliação da toxicidade e biodegradabilidade dos seus produtos**. 2008. Tese (Doutorado). Instituto de Química, UnB, Brasília.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009. ISSN 0920-5861. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109003344> >.

MARCELINO, R. B. P. F., P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não

biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas Poa Control da UFMG. **Rev. UFMG**, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2013.

MASCOLO, G. et al. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2585-2591, 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409014333> >.

MDIC. Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior - AliceWeb. 2014. Disponível em: < <http://www.aliceweb2.mdic.gov.br/> >. Acesso em: 01/07/2014.

MICHAEL, I. et al. Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation kinetics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5621-5634, 2012. ISSN

0043-1354. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541200543X>>.

MINH, T. B. et al. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 7, p. 1052-1062, 2009. ISSN 0025-326X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X09000575>>.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 0, p. 89-95, 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712012594>>.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 0, p. 89-95, 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712012594>>.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Optimization of pharmaceutical wastewater treatment by solar/ferrioxalate photo-catalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 128, n. 0, p. 210-219, 2013. ISSN 0301-4797. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713003344>>.

MOREIRA, F. C. et al. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)-carboxylate complexes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, n. 0, p. 34-44, 2015. ISSN 0926-3373. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314003476>>.

NÄGELE, E.; MORITZ, R. Structure Elucidation of Degradation Products of the Antibiotic Amoxicillin with Ion Trap MSn and Accurate Mass Determination by ESI TOF. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 16, n. 10, p. 1670-1676, 2005. ISSN 1044-0305. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044030505004708>>.

NOGUEIRA, R. F. P. O., M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. pp. 86-91, 2005.

OECD. **Test No. 302B: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test**. OECD Publishing, 1992. Disponível em: </content/book/9789264070387-en

<http://dx.doi.org/10.1787/9789264070387-en> >.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination: A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710009344> >.

OWEN, W. F. et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. **Water Research**, v. 13, n. 6, p. 485-492, 1979. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135479900435> >.

PACHECO, J. R. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento**. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, USP, São Paulo.

PAGGA, U. Testing biodegradability with standardized methods. **Chemosphere**, v. 35, n. 12, p. 2953-2972, 1997. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653597002622> >.

PERDIGOTO, M.; LARACHI, F.; LOPES, R. Multiphase reacting flow studies of bubble column ozonation reactor for water remediation. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 1, p. 137-146, 2013. ISSN 1521-4125. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201200348> >.

PEREIRA, J. H. D. O. D. S. **Solar Photocatalytic Degradation of Antibiotics: Chemical, Ecotoxicological and Biodegradability Assessment**. 2014. Tese (Tese (Doutorado)). Programa Doutoral em Engenharia do Ambiente - FEUP, Universidade do Porto, Porto.

PEREIRA, J. O. S. et al. Assessment of solar driven TiO₂-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 2, p. 1292-1303, 2014/01/01 2014. ISSN 0944-1344. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2014-1> >.

PEREZ-MOYA, M. et al. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**, v. 44, n. 8, p. 2533-2540, 2010. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410000667> >.

POOLE, A. J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. **Water Research**, v. 38, n. 14–15, p. 3458-3464, 2004. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404002623> >. Acesso em: 2004/9//.

PRIETO-RODRIGUEZ, L. et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1521-1528, 2013. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541200797X> >.

PUBCHEM. The PubChem Compound Database. 2014. Disponível em: < <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> >. Acesso em: Março-Maio de 2014.

RADJENOVIĆ, J.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. **Water Research**, v. 43, n. 3, p. 831-841, 2009. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408005642> >.

REIS, B. G. **Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário**. 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

RIBEIRO, M. C. M. **Avaliação da Possibilidade de Reuso de Efluentes Têxteis após Tratamento Complementar com Processos Oxidativos Avançados**. 2009. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513010436> >.

RODRÍGUEZ, E. M. et al. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. **Journal of Environmental Management**, v. 127, n. 0, p. 114-124, 2013. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713002685> >.

ROSAL, R. et al. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. **Water Research**, v. 42, n. 14, p. 3719-3728, 2008. ISSN

0043-1354. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408002509>>.

ROZAS, O. et al. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 1025-1030, 2010. ISSN 0304-3894. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410000397>>.

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. ISSN 0045-6535. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506003213>>.

SENTA, I.; TERZIC, S.; AHEL, M. Occurrence and fate of dissolved and particulate antimicrobials in municipal wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, n. 2, p. 705-714, 2013. ISSN 0043-1354. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412007713>>.

SHARMA, V. K. et al. Oxidation of beta-lactam antibiotics by ferrate(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 221, n. 0, p. 446-451, 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713001897>>.

SHOUKRY, M. M. Potentiometric studies of binary and ternary complexes of amoxycillin. **Talanta**, v. 39, n. 12, p. 1625-1628, 1992. ISSN 0039-9140. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003991409280194I>>.

SOUZA, C. L., AQUINO, S. F., CHERNICHARO, C. A. L. **Determinação da biodegradabilidade anaeróbia e aeróbia da espuma produzida em reatores UASB tratando esgotos domésticos. XV SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS.** Recife 2005.

STOLTE, S. et al. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment. **Chemosphere**, v. 89, n. 9, p. 1135-1141, 2012. ISSN 0045-6535. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512007497>>.

TEIXEIRA, D. C. **Avaliação da Remoção de Norfloxacino de Amostras Aquosas Utilizando a Ozonização.** 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

TROVO, A. G. et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process: a Chemical and toxicological assessment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1394-1402, 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410007347> >.

TROVÓ, A. G. et al. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1394-1402, 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410007347> >.

VASCONCELOS, O. M. D. S. R. **Degradação do Antibiótico Amoxicilina em Efluente de Indústria Farmacêutica**. 2011. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

VILAR, V. J. P. et al. Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4599-4613, 2012. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412004526> >.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1469-1487, 2003. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037374873&partnerID=40&md5=10a9bf6b90ec156659cbcd7e5722d3b> >.

WANG, Y. et al. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 35-43, 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411005243> >.

WIRTZ, V. J.; DRESER, A.; GONZALES, R. Tendencias en el consumo de antibioticos en ocho países latinoamericanos entre 1997 y 2007. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v. 27, n. 3, p. 219+, 2010/03// 2010. ISSN 10204989. Disponível em: < <http://go.galegroup.com.ez27.periodicos.capes.gov.br/ps/i.do?id=GALE%7CA223225927&v=2.1&u=capes&it=r&p=AONE&sw=w&asid=80077279c7b86afe05644e960be34343> >. Acesso em: 2014/11/27/.

XING, Z.-P. et al. Treatment of antibiotic fermentation-based pharmaceutical wastewater using anaerobic and aerobic moving bed biofilm reactors combined with ozone/hydrogen peroxide process. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 33, n. 1, p. 170-177, 2014. ISSN 1944-7450. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ep.11775> >.

YAO, H. et al. Kinetics and Modeling of Degradation of Ionophore Antibiotics by UV and UV/H₂O₂. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 9, p. 4581-4589, 2013/11/10 2013. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es3052685> >.

ZAYED, M. A.; ABDALLAH, S. M. Synthesis and structure investigation of the antibiotic amoxicillin complexes of d-block elements. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 9, p. 2231-2238, 2005. ISSN 1386-1425. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142504004470> >.

ZHA, S. X. et al. The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite. **Journal of Environmental Management**, v. 129, n. 0, p. 569-576, 2013. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479713005550> >.

ZHENG, S. et al. Ozonation performance of WWTP secondary effluent of antibiotic manufacturing wastewater. **Chemosphere**, v. 81, n. 9, p. 1159-1163, 2010. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510009951> >.

APÊNDICE I

Artigos e trabalhos publicados e apresentados durante o mestrado

Artigos completos publicados em periódicos

- **MARCELINO, R. B. P.**; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D. ; NOBREGA, F. F. B. . "Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil." *Environmental Science and Pollution Research*: 1-12. DOI 10.1007/s11356-014-3033-2.
- **MARCELINO, R. B. P.**; FRADE, P. R. ; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D.. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG. *Revista da Universidade Federal de Minas Gerais*, v. 20, p. 358-383, 2013.

Trabalhos publicados em anais de congressos e apresentados

- **MARCELINO, R B P** ; Emrich, A. L. ; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D. ; L. O. Gonçalves ; Lopes, R. P. . AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE AERÓBIA DE EFLUENTE FARMACÊUTICO GERADO NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE COMPOSTOS ANTIBIÓTICOS. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.
- CASTRO, L. A. S. ; **MARCELINO, R B P** ; STARLING, M. C. V. ; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D. . FOTO REATOR SOLAR PARA REMOÇÃO DE POLUENTES E DESINFECÇÃO DE ÁGUA: CRITÉRIOS DE PROJETO E MONTAGEM. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.

- STARLING, M. C. V. ; CASTRO, L. A. S. ; **MARCELINO, R B P** ; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D. . Reuso de efluente têxtil utilizando foto-Fenton UV-vis com Fe(II) e Ferrioxalato. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.
- L. O. Gonçalves ; AMORIM, Camila Costa ; LEAO, M. M. D. ; Emrich, A. L. ; **MARCELINO, R B P** . TRATAMENTO DO EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO: REAGENTE DE FENTON. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.
- **R. B. P. Marcelino** ; L. H. ANDRADE ; DINIZ, L. M. ; L. O. Gonçalves ; T. C. F. Gonçalves ; Brites-Nóbrega, F.F. ; AMORIM, Camila Costa . Estudo da Degradação do Corante Vermelho Reativo 195 por Fenton, Foto-Fenton e Fotocatálise com TiO₂. In: I Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados (CIPOA). 7º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados (EPOA), 2013, Recife.
- COSTA, L. C. M. ; E. Santos ; **MARCELINO, R B P** ; Luiza Notini ; AMORIM, Camila Costa ; LAGO, R. M. . Destruição de Medicamentos Vencidos pelo Processo Fenton: Um Caso do Projeto IARA- FUNTEC-BNDES. In: I Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados (CIPOA). 7º Encontro sobre Aplicações Ambientais sobre Processos Oxidativos Avançados, 2013, Recife.