

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO  
JEQUITINHONHA E MUCURI**

**FRANCISCA GABRIELA LOPES ROSADO**

**APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS  
NA DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS PARACETAMOL E DAPIRONA  
PRESENTES EM EFLUENTES AQUOSOS SIMULADOS**

**Diamantina – MG  
2014**

**FRANCISCA GABRIELA LOPES ROSADO**

**APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E DE PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS NA DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS PARACETAMOL  
E DAPIRONA PRESENTES EM EFLUENTES AQUOSOS SIMULADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Débora Vilela Franco  
- UFVJM

**Diamantina – MG  
UFVJM  
2014**

Ficha Catalográfica - Sistema de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecária: Jullyele Hubner Costa CRB-6/2972

R788a 2015	<p>Rosado, Francisca Gabriela Lopes. Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados / Francisca Gabriela Lopes Rosado. – Diamantina: UFVJM, 2015. 125 p. : il.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Debora Vilela Franco Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva</p> <p>Dissertação (mestrado) –Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas. Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.</p> <p>1. Remoção de fármacos. 2. Ozonização. 3. Processos oxidativos avançados. I. Franco, Debora Vilela. II. Silva, Leonardo Morais da. III. Título.</p> <p style="text-align: right;"><b>CDD 628.43</b></p>
---------------	--

Elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**“APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO E DE PROCESSOS OXIDATIVOS  
AVANÇADOS NA DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS PARACETAMOL  
E DAPIRONA PRESENTES EM EFLUENTES AQUOSOS SIMULADOS”**

**FRANCISCA GABRIELA LOPES ROSADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, nível de Mestrado, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 15 /12 /2014

---

**Prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva – UFVJM**

---

**Prof. Dr. João Paulo de Mesquita – UFVJM**

---

**Profa. Dra. Débora Vilela Franco – UFVJM**  
**Presidente**

**DIAMANTINA**

2014

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por estar sempre guiando os meus passos e iluminando o meu caminho.

Agradeço a meus pais Branco, José, Terezinha e em especial minha mãe avó Etelvina (*in memoriam*), por me apoiarem e me mostrarem todos os valores e caminhos a serem seguidos. Vocês são a minha fortaleza e o meu principal incentivo a querer ser sempre uma pessoa melhor em tudo o que faço.

Aos meus irmãos que amo tanto e a toda minha família.

Aos meus amigos da faculdade, Neuma, Fabiana, Saimon, Titizinho, Sandro, Ítala, Lindomar, Ricardo e Fernando Leite pela amizade, pela ajuda sempre que precisei e por alegrarem a minha vida. E a todos os amigos que me acompanharam e torcem pela minha felicidade e sucesso.

A todas as meninas da minha eterna casa MININAS GERAIS, em especial a Lais, Ana Patricia, Camila e Rosa.

Ao meu namorado por estar sempre ao meu lado me dando força e me incentivando, mesmo nos momentos em que nem eu mesma acreditava que iria conseguir.

Em especial, agradeço aos professores Dra. Débora Vilela Franco pela orientação neste trabalho, pela oportunidade e pelos ensinamentos. Obrigada pela confiança em mim depositada, pelo profissionalismo, paciência, pelo constante incentivo e pela oportunidade de crescimento profissional, e também aos professores Dr. Rodrigo Verly e Wallans Torres pela ajuda e compreensão todas as vezes que precisei usar o HPLC dos laboratórios LASEB e farmácia industrial.

Aos meus companheiros do Grupo de Eletroquímica e Química Ambiental (GEQAm), pela companhia diária.

À técnica Flávinha pela amizade aos técnicos Teles e Vanessa por todas as contribuições.

À CAPES e FAPEMIG pelo auxílio e bolsa concedidos.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a conclusão do trabalho.

## RESUMO

ROSADO, Francisca Gabriela Lopes. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, dezembro de 2014. 126p. **Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados.** Orientadora: Débora Vilela Franco. Dissertação (Mestrado em Química).

A oxidação de efluentes sintéticos contendo os fármacos paracetamol (PCT) e dipirona (DPN), ambos analgésicos largamente utilizados por humanos e animais foi conduzida pelos processos  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  via reação direta (ozônio molecular), indireta (radical hidroxila) e mista ( $O_3/HO\cdot$ ) manipulando-se o pH do meio reacional. Essas substâncias tem grande resistência aos processos convencionais de tratamento de efluentes e, assim buscam-se ferramentas mais eficientes para a degradação desses fármacos. A remoção dos fármacos PCT e DPN nas amostras tratadas com os diferentes POA foi monitorada utilizando a técnica cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A quantidade total de compostos aromáticos e o grau de mineralização da matéria orgânica dissolvida foram avaliados por meio dos parâmetros UV (254 nm), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e de Carbono Orgânico Total (COT). Além disso, a susceptibilidade a biodegradabilidade foi avaliada por meio da razão da DQO/COT. Os resultados experimentais mostraram que o tempo gasto para a degradação depende da natureza do fármaco, bem como do pH e do tipo de processo oxidativo. Verificou-se uma elevada percentagem de remoção (95%) e um percentual moderado de mineralização (35%) para os estudos utilizando os processos  $O_3$  (pH 12) e  $O_3/UV$ . De um modo geral, verificou-se um aumento da biodegradabilidade das amostras tratadas para os diferentes tratamentos oxidativos. No caso dos processos  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  a remoção dos fármacos foi alta, especialmente no caso do processo  $H_2O_2/UV/O_3$  onde após 45 min e dose de 200 ppm de peróxido obteve-se ~88% de remoção dos fármacos. No caso do processo  $H_2O_2(800ppm)/O_3/UV$  e para o fármaco PCT, verificou-se percentagens de remoção de DQO e COT de 77% e 42%, respectivamente. Já para o fármaco DPN, os valores correspondentes obtidos foram de 70% e 68%, respectivamente. Analisando os resultados observou-se que a remoção da DQO e do COT foi maior para os processos processo  $H_2O_2/UV/O_3$ . Por outro lado, a maior remoção das substâncias parentais (PCT e DPN) foi obtida utilizando o processo  $O_3$  (pH 12). A partir dos valores das constantes de velocidade em função do pH estimou-se a contribuição dos processos de oxidação por via direta e indireta. De um modo geral, o estudo revelou que o uso dos presentes POA e/ou ozonização pode constituir um processo de tratamento alternativo viável para a remoção/degradação dos fármacos PCT e DPN presente em águas contaminadas.

**Palavras-chave:** Remoção de fármacos. Ozonização. Processos Oxidativos Avançados

## ABSTRACT

ROSADO, Francisca Gabriela Lopes. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, December, 2014. 126p. **Application of the Ozonation and Advanced Oxidation Processes on the degradation of the drugs Acetaminophen and Dipyrone present in simulated aqueous wastewaters.** Advisor: Débora Vilela Franco. Dissertation (Master in Chemistry).

The oxidation of synthetic wastewaters containing the drugs Acetaminophen (PCT) and Dipyrone (DPN), which are analgesics of widespread use by the human being and animals, was carried out by means of the  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  oxidative processes. The “direct” oxidation process was promoted by action of the  $O_3$  (acidic solutions) while in the case of the “indirect” processes the application of the Advanced Oxidation Processes (AOPs) has permitted the use of the hydroxyl radical ( $HO^\bullet$ ) as the major oxidant. These substances are recalcitrant towards the conventional wastewater treatments and, therefore, the search for an efficient treatment for these effluents is of current interest. The removal of PCT and DPN in the treated samples using the different AOPs was monitored using the high performance liquid chromatography (HPLC) technique. The total amount of aromatics and the degree of mineralization of the dissolved organic matter were evaluated by means of the UV(254 nm) technique and the Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon (COT) methods, respectively. In addition, biodegradability susceptibility was evaluated by means of the COD/TOC ratio. The experimental findings showed that the time spent for degradation depends on the nature of the drug, as well as on the pH and the type of the oxidative process. It was verified for the studies using the  $O_3$ (pH 12) and  $O_3/UV$  processes a high percentage of removal (95%) and a moderate percentage of mineralization (35%). On the whole, it was verified an increase in the biodegradability of the treated samples for the different oxidative treatments. In the case of the  $H_2O_2/UV$  and  $H_2O_2/UV/O_3$  processes the removal of PCT and DPN was high, especially in the case of the  $H_2O_2/UV/O_3$  where after 45 min and by using a peroxide dosage of 200 ppm a percentage of removal of ~88% was obtained. In the case of the  $H_2O_2$ (800ppm)/UV/ $O_3$  process and for PCT, it was verified percentages of removal for COD and COT of 77% and 42%, respectively. Accordingly, the corresponding values obtained for DPN were 70% and 68%, respectively. As a rule, the removal of COD and COT was higher for the  $H_2O_2/UV/O_3$  process. On the contrary, a higher removal (e.g., HPLC) of the parental substances (PCT and DPN) was obtained using the  $O_3$  (pH 12) process. In the case of the ozonation the contribution of the direct and indirect oxidation processes was evaluated from the values of the pseudo first-order rate constants obtained in the acidic and alkaline conditions. On the whole, the current study has revealed that the use of the present AOPs and/or ozonation can constitute a viable alternative treatment process for the removal/degradation of the PCT and DPN drugs present in contaminated waters.

**Keywords:** Removal of drugs. Ozonation. Advanced Oxidation Processes.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	1
<b>1.1 Aspectos gerais</b> .....	1
<b>1.2 Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente</b> .....	3
<b>1.3 Contaminantes Emergentes</b> .....	5
<b>1.4 Possíveis efeitos dos contaminantes emergentes no meio ambiente</b> .....	6
<b>1.5 Remoção dos fármacos por tratamento convencionais e avançados</b> .....	9
<b>1.6 Ozônio</b> .....	12
<b>1.7 Processos Oxidativos Avançados (POA)</b> .....	20
<b>1.7.1 POA baseados no Ozônio</b> .....	20
<b>1.8 Ozonização e Biodegradação</b> .....	23
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	25
<b>2.1. Objetivos Específicos</b> .....	25
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	26
<b>3.1 Sistema O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV</b> .....	26
<b>3.2. Sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub></b> .....	27
<b>3.3 Determinação da concentração do ozônio na fase gasosa</b> .....	29
<b>3.4 Materiais e procedimentos</b> .....	29
<b>3.4.1 Preparo das soluções</b> .....	29
<b>3.4.2. Absorbância a 254 nm</b> .....	30
<b>3.4.3 Estudo de degradação para o tratamento O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV</b> .....	30
<b>3.4.4. Estudo de degradação para o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub></b> .....	31
<b>3.5 Equipamentos e metodologias empregados na caracterização físico-química das amostras ozonizadas</b> .....	32
<b>3.5.1 Medida do pH</b> .....	32
<b>3.5.2 Estudo espectrofotométrico</b> .....	32
<b>3.5.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)</b> .....	32
<b>3.5.4 Carbono Orgânico Total (COT)</b> .....	33
<b>3.5.5 Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC</b> .....	33



<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1 Otimização das condições de funcionamento do sistema de oxidação avançado.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.1 Taxa de produção de Ozônio.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2. Estudos de degradação dos fármacos Paracetamol (PCT) e Dipirona (DPN) utilizando-se os processos O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV em diferentes valores de pH.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.1. Fotólise .....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.2 Estudo de degradação dos fármacos.....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.3 Estudo cinético de degradação dos fármacos.....</b>	<b>41</b>
<b>4.2.4 Investigação da degradação/mineralização dos fármacos através dos parâmetros Abs<sub>254</sub>, DQO e COT.....</b>	<b>49</b>
<b>4.2.5. Avaliação da susceptibilidade a biodegradabilidade dos fármacos PCT e DPN .....</b>	<b>65</b>
<b>4.3 Estudos de degradação dos fármacos Paracetamol (PCT) e Dipirona (DPN) utilizando-se os processos oxidativos avançados H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>.....</b>	<b>71</b>
<b>4.3.1 Estudo de degradação dos fármacos.....</b>	<b>72</b>
<b>4.3.2 Estudo cinético de degradação dos fármacos.....</b>	<b>78</b>
<b>4.3.3 Investigação da degradação/mineralização dos fármacos através dos parâmetros Abs<sub>254</sub>, DQO e COT.....</b>	<b>84</b>
<b>4.3.4 Avaliação da susceptibilidade a biodegradabilidade dos fármacos PCT e DPN .....</b>	<b>100</b>
<b>4.4. Comparação dos Diferentes Processos na Degradação e Mineralização dos fármacos PCT e DPN.....</b>	<b>103</b>
<b>4.5. Análise do consumo de energia para a degradação dos fármacos baseado no parâmetro Energia Elétrica por Ordem.....</b>	<b>108</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>111</b>
<b>6. REFERENCIAS .....</b>	<b>113</b>
<b>ANEXO 1 – Metodologia para análise de DQO .....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXO 2 – Curva de calibração para as análises de HPLC.....</b>	<b>125</b>



## 1. INTRODUÇÃO GERAL

### 1.1 Aspectos gerais

A água é o recurso natural mais precioso, e imprescindível para a sobrevivência, porém, esta geração acompanha o célere processo de poluição das águas superficiais e subterrâneas deixando-as impróprias para o consumo, graças ao uso inconsistente, inconsequente e até criminoso desse recurso (GRASSI, 2001).

Especialistas afirmam que 0,77% da água doce disponível para consumo no planeta aproximadamente 68% é captado pela agricultura, 23% pelas atividades industriais e 9% diretamente pelo homem, sendo assim, a quantidade de água efetivamente disponível algo em torno dos 0,1% do volume total estimado, algo em torno de 1,4 milhões de km<sup>3</sup> (GONÇALVES, 2012).

Além da escassez de disponibilidade de água doce para consumo no mundo, soma-se a isso a problemática relacionada a sua poluição. Segundo Gonçalves (2012), poluição é “qualquer substância que possa tornar o meio ambiente impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade”. A poluição dos recursos hídricos é o principal efeito colateral de um vasto conjunto de atividades humanas, sendo que são diversos os poluentes que alcançam as águas superficiais e subterrâneas.

Os diversos poluentes lançados nos recursos hídricos podem ser classificados da seguinte forma: sólidos totais dissolvidos - SGT, gases dissolvidos ionizáveis - GDI, compostos orgânicos dissolvidos - COD, sólidos em suspensão - SS e bactérias e vírus (CAVALCANTI, 2009). Dentre os principais constituintes tem-se: (i) Substâncias orgânicas biodegradáveis causadoras de depleção de oxigênio em curso d'água; (ii) Materiais flutuantes e oleosos que inibem processo de aeração natural de corpos d'água; (iii) Sólidos em suspensão, cuja sedimentação poderá causar formação de bancos de lodo em rios prejudicando a vida aquática; (iv) produtos orgânicos tóxicos conhecidos como poluentes prioritários; (v) nitrogênio e fósforo, principalmente para lagos, represas e área de lazer; (vi) micropoluentes tóxicos à biodegradação em sistemas convencionais de tratamento; (vii) cor e turbidez que causam problemas estéticos e podem impedir penetração da luz; (viii) materiais voláteis que causam problemas de poluição do ar e (ix) substâncias dissolvidas que podem dificultar o reuso direto da água (CAVALCANTI, 2009).

Uma grande quantidade de fármacos de diferentes classes é consumida anualmente em todo o mundo. Estes compostos farmacêuticos incluem antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, antidepressivos, agentes quimioterápicos, drogas contraceptivas e outros mais. Depois do uso, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados na urina e fezes, e subsequentemente entram nas estações de tratamento de esgoto (ETE), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos do efluente. Entretanto, tem sido mostrado que alguns desses fármacos não são completamente removidos nas ETE (GEBHARDT; SCHRÖDER, 2007; TERNES, 1998). Como resultado, esses compostos são encontrados em efluentes de ETE assim como em águas superficiais e subterrâneas (SACHER et al., 2001).

Um balanço realizado entre as concentrações de fármacos na entrada e saída das plantas de tratamento de esgotos revela que durante o tratamento do esgoto nem todos os fármacos são completamente removidos (TERNES, 1998). E a consequência disso é que estes fármacos estão sendo encontrados em águas superficiais.

Pesquisas no campo de análises químicas foram realizadas em vários países comprovando a existência de fármacos em concentrações de nanogramas por litro (ng/L) a microgramas por litro ( $\mu\text{g/L}$ ) no meio ambiente. Ternes et al. (1998), identificaram a presença de 36 fármacos diferentes em diversos rios na Alemanha, dentre os quais estão antilipidêmicos, analgésicos-antipiréticos, anti-inflamatórios e anti-hipertensivos. No Reino Unido, estudos realizados por Waggott (1981) e Richardson & Bowron (1985) revelaram a presença de fármacos em concentrações maiores que um micrograma por litro ( $\mu\text{g/L}$ ) no meio aquático. Na Itália, Calamari et al. (2003) detectaram a presença de 18 fármacos em 8 estações de tratamento de esgoto ao longo dos rios. Zuccato et al. (2005), observaram em 9 estações de tratamento de esgoto fármacos como ofloxacino, furosemida, atenolol, hidroclorotiazida, carbamazepina, ibuprofeno, benzafibrato, eritromicina, lincomicina, e claritromicina. O Brasil pertence a um dos maiores consumidores de fármacos do mundo, juntamente com Estados Unidos, França e Alemanha (STUMPF et al., 1999). Ternes et al. (1999) encontraram estrogênios naturais e contraceptivos sintéticos na estação de tratamento de efluentes (ETE) da Penha, Rio de Janeiro. Em rios no Estado do Rio de Janeiro, Stumpf et al. (1999) detectaram a presença de resíduos de drogas como diclofenaco, ácido clofíbrico e naproxeno. A presença dessas substâncias em águas naturais está predominantemente correlacionada à poluição de águas residuais municipais.

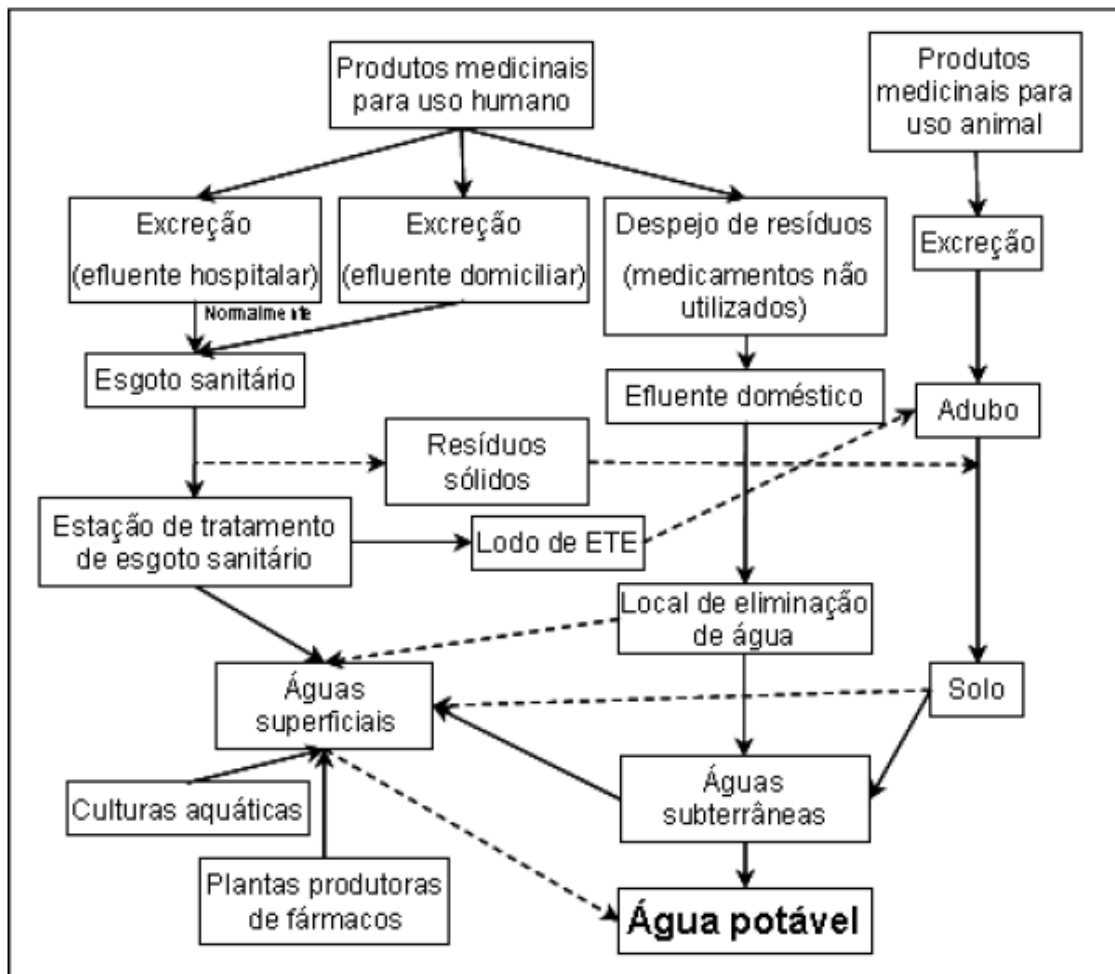
## 1.2 Rotas de entrada de fármacos no meio ambiente

Diferentes fontes podem ser indicadas para explicar o aparecimento desses compostos em ambientes aquáticos. Atualmente é completamente aceito que a principal fonte é representada por efluentes de ETE (DAUGHTON; TERNES, 1999; ANDREOZZI, et al., 2003; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; NIKOLAU et al., 2007). Isto porque grande parte dos medicamentos são parcialmente metabolizados e eliminados através das fezes e urina. No entanto, uma parte é eliminada na forma original e a outra na forma de metabólitos. As taxas de eliminação variam de acordo com a droga, indivíduo e dosagem (KUHNE et al., 2000).

Heberer et al. (2002) mostrou as possíveis fontes e rotas dos resíduos farmacêuticos no ambiente aquático, conforme mostrado na Figura 1.1. Após a administração em humanos e animais uma grande parte dos fármacos pode ser excretada por meio da urina e das fezes diretamente do sistema de esgoto. Por isso, quantidade significativa desses é descartada para o meio ambiente e pode se difundir no ambiente terrestre e aquático (COELHO, 2008). Conseqüentemente, a concentração dos fármacos nas águas superficiais e nas águas subterrâneas pode chegar a ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  (HALLING-SORENSEN et al., 1998). Os fármacos vêm sendo encontrados, na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$ , nas águas subterrâneas devido à infiltração das águas contaminadas dos rios ou de canais (HEBERER et al., 1998).

Os fármacos são eliminados e canalizados pelo esgoto doméstico, sendo levados às estações de tratamento de esgoto, onde são tratados juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos (TAMBOSI, 2008). Entretanto, tem sido mostrado que alguns desses fármacos não são completamente removidos nas ETE, devido a sua resistência (TERNES, 1998; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; GEBHARDT; SCHRODER, 2007). Além disso, partes desses resíduos permanecem adsorvidos no lodo das estações de tratamento de esgoto durante e após o tratamento (TUSNELDA; FRITZ, 2003; ELLIS, 2006).

A preocupação ambiental que surge com esses compostos, não é com uma contaminação aguda e pontual, uma vez que estes são encontrados em baixa concentração no meio ambiente. O problema enfrentado diz respeito a uma toxicidade crônica, uma vez que estes compostos estão sempre presentes no meio, podendo levar a alterações nos corpos aquáticos ao longo do tempo (ZHANG et al., 2008).



**Figura 1.1.** Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático (HEBERER, 2002).

No Brasil ainda presencia-se outra realidade. Segundo pesquisa publicada em 2010 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), referente a 2008, pouco mais da metade dos municípios brasileiros (55,2%) possui serviço de esgotamento sanitário por rede coletora, que é o sistema apropriado. É importante salientar que a estatística de acesso à rede coletora de esgoto refere-se apenas à existência do serviço no município, sem considerar a extensão da rede, a qualidade do atendimento, o número de domicílios atendidos, e se o esgoto, depois de recolhido, é devidamente tratado.

Apenas 1/3 dos municípios brasileiros efetuavam, em 2008, tratamento do esgoto recolhido (IBGE, 2011). Com isso, 34,8 milhões de pessoas não são beneficiadas por coleta de esgoto, mesmo considerando que o município possua rede coletora de esgoto, ou quando esta atende pelo menos a um distrito, ou parte dele, independente da extensão da rede ou do número de ligações.

A rota de principal destaque de contaminação das águas superficiais brasileiras pode ser considerada o lançamento *in natura*, uma vez que há um déficit de infraestrutura em saneamento básico, onde a maioria do esgoto é lançado a céu aberto (MELO et al., 2009). Outras fontes incluem resíduos de fabrico, embora isto seja muito bem regulado, águas residuais de hospital e dos lixiviados provenientes de aterros sanitários, onde, fora da data de validade, as drogas são descartadas no lixo doméstico (HOLM et al., 1995).

### 1.3 Contaminantes Emergentes

Recentemente, um dos principais focos das comunidades científicas refere-se à presença de um grupo de contaminantes de interesse recente, denominados comumente de contaminantes emergentes. Há diversas definições para este grupo de contaminantes. A Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (USGS, do inglês United States Geological Survey) é um dos institutos de pesquisa que mais investigam a ocorrência de contaminantes emergentes no mundo. Segundo a USGS, um contaminante emergente pode ser definido, em termos gerais, como “uma substância química, de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer microrganismo que não é normalmente controlado no ambiente, mas que tem potencial para entrar no ambiente e causar efeitos adversos ecológicos e (ou) sobre a saúde humana, sendo estes efeitos conhecidos ou suspeitos.” (USGS, 2012).

Outra definição, com um enfoque maior nas possíveis legislações pertinentes, é dada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês United States Environmental Protection Agency). Segundo a USEPA, contaminantes emergentes são “poluentes (bióticos e abióticos) que, atualmente, não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras dependendo de pesquisas sobre (eco)toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários compartimentos ambientais”. (USEPA, 2011)

O estilo de vida das populações urbanas, caracterizado pelo alto consumo de medicamentos, produtos de higiene pessoal, surfactantes, plastificantes, entre outros, faz do esgoto doméstico uma das principais vias de entrada de inúmeros contaminantes emergentes no ambiente.

As concentrações de muitos contaminantes emergentes em ambientes aquáticos naturais são, geralmente, muito baixas, situando-se na faixa de  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{ng/L}$ . Mesmo sob

concentrações baixas, suspeita-se que muitos contaminantes emergentes possam causar danos à saúde de ecossistemas e, em alguns casos, à saúde humana. Um importante trabalho acerca dos efeitos de um contaminante emergente frente à biota foi realizado por Kidd et al. (2007). Os pesquisadores investigaram a feminilização de peixes em um lago natural localizado no Canadá que foi submetido a adições periódicas do hormônio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) ao longo de 7 anos.

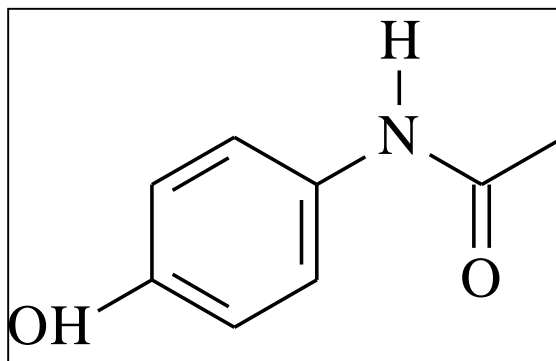
#### **1.4 Possíveis efeitos dos contaminantes emergentes no meio ambiente**

A ocorrência de fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres. O efeito pode ser em qualquer nível da hierarquia biológica: célula - órgãos - organismo - população - ecossistema. Alguns desses efeitos podem ser observados em concentrações na ordem de ng/L. Pouco é conhecido sobre o destino e o comportamento dessas substâncias no ambiente aquático, assim como não está claro quais organismos são afetados e em que grau (JORGENSEN et al., 2000).

Diferentes estudos realizados na última década têm mostrado que um dos grupos mais comumente encontrado nos efluentes, nas águas de rios e até mesmo em água potável, é o dos antiinflamatórios não-esteroidais (AINES). Isto ocorre porque esse grupo de fármacos é largamente utilizado contra dores leves a moderadas e cronicamente contra dores reumáticas. Além disso, alguns deles podem ser vendidos sem prescrição médica (FARRÉ et al., 2008). Dentre os AINES de maior consumo estão: dipiriona (nomes comerciais: Anador®, Conmel®, Neosaldina®, Novalgina®), paracetamol (nomes comerciais: Sonridor®, Tylenol®, VickPyrena®), diclofenaco (nomes comerciais: Voltarem® e Cataflan®), ibuprofeno (nomes comerciais: Motrin® e Ozonol®) e o naproxeno (nome comercial: Naprosyn®) (COELHO, 2008).

Paracetamol ou acetaminofeno é um fármaco com propriedades analgésicas e antipiréticas, que apresenta efeito antiinflamatório menos potente. A origem das palavras acetaminofeno e paracetamol origina-se da nomenclatura IUPAC: N-acetil-para aminofenol e para-acetil-aminofenol, a sua estrutura se encontra na Figura 1.2. Desde 1993, a IUPAC recomenda para este composto o nome sistemático N-(4-hidroxifenil) etanamida (ZUCCATO; CASTIGLIONI; FANELLI, 2002). Este medicamento é utilizado nas formas de: cápsulas, comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis.





**Figura 1.2.** Representação da estrutura do paracetamol. Fonte: FRANÇA, 2011

O paracetamol faz parte da composição de uma série de medicamentos usados contra a constipação comum e sintomas de gripe. As doses recomendadas são usualmente seguras, mas o seu baixo preço e a sua grande facilidade de aquisição pelos pacientes têm provocado o aparecimento de alguns casos de sobredosagem.

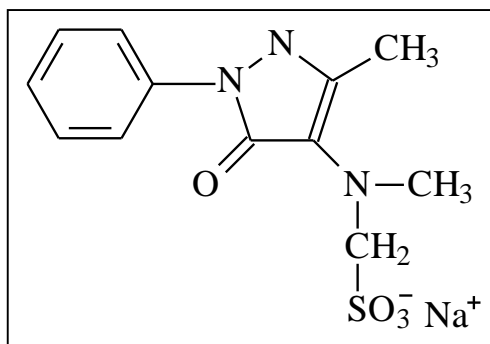
O paracetamol é altamente danoso para o fígado devido ao seu alto potencial hepatotóxico, não devendo ser utilizadas mais que 4000 mg diárias (8 comprimidos de 500 mg) (HUMBERTO, 2007). A dose limite diária recomendada para crianças com menos de 37 kg é de 80 mg/kg. Em indivíduos adultos pode ocorrer toxicidade em doses únicas de 10 - 15 g (20 a 30 comprimidos de 500 mg) (150 - 250 mg/kg), e uma dose de 20 a 25 g (40 a 50 comprimidos de 500 mg) pode levar à fatalidade (VIEIRA et al., 2003).

Segundo a ANVISA, o paracetamol é o princípio ativo do Tylenol<sup>®</sup>, sendo este o quinto medicamento mais vendido em unidade, perdendo apenas para o Cataflam, a Neosaldina, a Novalgina, e o Hipoglós, respectivamente, sendo o terceiro mais vendido em valores, perdendo apenas para o Viagra e Cataflam.

Após ingestão, este medicamento é metabolizado no fígado, e a sua eliminação ocorre a nível renal. De acordo com dados da literatura, cerca de 58 a 68% do paracetamol é excretado na urina durante o uso terapêutico (MUIR et al., 1997; HUMBERTO, 2007; NIKOLAU et al., 2007; ZHANG et al., 2008). Justificando mais uma vez que a principal rota de entrada dos fármacos no meio ambiente ocorre através das ETE, e assim como não são completamente removidos pelos tratamentos tradicionais aplicados, estes já foram encontrados em diversos ambientes aquáticos. No entanto, mesmo existindo pouca pesquisa no sentido de detectá-los em ambientes aquáticos, na maioria delas o paracetamol é um dos fármacos detectados (KUHNE et al., 2000; KÜMMERER, 2001).

A dipirona (ácido 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-etilaminometanossulfônico) (Figura 1.3) foi introduzida na terapêutica em 1922, sendo classificada farmacologicamente

como um analgésico não-opiíide derivado da pirazolona que apresenta propriedades analgésicas, antitérmicas e antiinflamatórias relacionadas à inibição do sistema enzimático da ciclooxigenase (FUCHS; WANNMANCHER, 1998; KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1988; LEVY; ZYLBER-KATZ, BERND, 1995).



**Figura 1.3.** Fórmula estrutural da dipirona sódica. Fonte: PEREIRA et al., 2002.

Quimicamente, a dipirona apresenta em sua estrutura um grupo metanosulfonato de sódio e é comercializada principalmente na forma sódica em diferentes formulações farmacêuticas como, solução oral, injetável, comprimidos e supositórios, é encontrada também no mercado sob diversos nomes comerciais (PEREIRA et al., 2002), sendo importante que todos apresentem eficácia terapêutica e segurança, atendendo às necessidades do paciente, independentemente da marca ou do laboratório produtor (CASTRO et al., 2002; STORPIRTIS et al., 1999; VILLANOVA et al., 1999).

Após administração oral, a dipirona apresenta rápida absorção, sendo indicada no tratamento da dor e da febre, das mais variadas etiologias e intensidades, tais como cefaléias, dores de dente, dores nevrálgicas, cólicas menstruais, gripe e resfriados. Seu uso pode causar reações adversas e na maioria dos países desenvolvidos não é comercializada. É proibida nos EUA, em virtude do suposto papel de deprimir a medula óssea, causando anemia aplástica e, principalmente, a agranulocitose, sendo o fármaco mais freqüentemente associado a essa discrasia sanguínea (HALFELD, 1992).

A agranulocitose caracteriza-se por uma queda acentuada do número de granulócitos no sangue, podendo manifestar-se por febre, calafrios, dor de cabeça, ulcerações na garganta, no trato gastrointestinal e outras mucosas. Já a anemia aplástica é uma situação em que os pacientes não apresentam nenhuma célula precursora hematopoética, apresentando sintomas como fadiga, hematomas em excesso, hemorragias e infecções (HALFELD, 1992; KOROLKOVAS; BURCKHALTER, 1988).

A presença de fármacos residuais e outros compostos xenobióticos na água potável é outra questão de saúde pública, uma vez que pouco se sabe sobre o potencial efeito na saúde associado com o consumo em longo prazo da mistura destes compostos na água potável (STACKELBERG et al., 2004). Assim, uma questão emergente na ciência e engenharia do meio ambiente é desenvolver processos que promovam a remoção efetiva de fármacos, junto com outros poluentes prioritários, antes do seu descarte ao meio ambiente.

Além dos AINES, outro grupo de fármacos que merecem uma atenção especial está os antibióticos e os estrogênios. Os primeiros, devido ao desenvolvimento de bactérias resistentes e, os estrogênios, pelo seu potencial de afetar adversamente o sistema reprodutivo de organismos aquáticos como, por exemplo, a feminização de peixes machos presentes em rios contaminados com descarte de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto. Outros produtos que requerem atenção especial são os antineoplásicos e imunossupressores utilizados em quimioterapia, os quais são conhecidos como potentes agentes mutagênicos (BILA; DEZOTTI, 2003; PONEZI et al., 2008).

### **1.5 Remoção dos fármacos por tratamento convencionais e avançados**

Existem vários métodos de tratamento convencionais disponíveis, que podem ser divididos em três grandes classes: físicos, químicos e biológicos (Tabela 1.1).

Dentre os métodos de tratamento citados acima, todos têm o seu mérito. Porém, os métodos físicos envolvem basicamente transferência de fase, reduzindo significativamente o volume de efluente contaminado, obtendo duas fases: uma composta pela água tratada, e a outra pelo resíduo contaminante concentrado.

Entre os processos físicos citados acima, os mais utilizados são a adsorção em carvão ativado e a incineração. A adsorção em carvão ativado, assim como outros métodos físicos, necessita de um posterior tratamento para a degradação do contaminante que ficou adsorvido, e, na incineração, além do elevado custo apresentado, por necessitar de grandes quantidades de energia, há uma possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos da oxidação incompleta.

**Tabela 1.1.** Métodos convencionais de tratamento de água.

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

Fonte: TEIXEIRA; JARDIM, 2004

O tratamento biológico é a técnica mais utilizada devido ao seu baixo custo, possibilidade de tratar grandes volumes e ainda sua versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Os microrganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inócuos. Entretanto, esses processos são sensíveis a algumas variáveis operacionais como, por exemplo, às condições ambientais e às características do efluente, relacionadas à presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis (HIDAKA et al., 1989).

Esses processos produzem uma quantidade significativa de biomassa, requerem um tempo elevado para oxidar por completo a matéria orgânica, atuam em uma pequena faixa de pH e a temperatura tem que ser monitorada, uma vez que pequenas variações podem comprometer todo um sistema biológico (WOODS et al., 1989).

Uma vez que os processos convencionais de tratamento de água e efluentes são incapazes de eliminar completamente esses compostos persistentes, é necessário introduzir tecnologias avançadas adicionais de tratamento. Várias dessas tecnologias avançadas de tratamento têm

merecido destaque como tratamento avançado de efluente e de inúmeros compostos orgânicos e poderiam ser efetivas na remoção de fármacos, incluindo a tecnologia de bioreatores com membranas (MBRs) (GÖBEL et al., 2007; KIM et al., 2007; KIMURA; HARA; WATANABE, 2005; QUINTANA; WEISS; REEMTSMA, 2005), processos oxidativos avançados (ANDREOZZI et al., 2004; ANDREOZZI et al., 2005; IKEHATA et al., 2006; NAKAJIMA et al., 2005) e adsorção em carvão ativado HARTIG; ERNST; JEKEL, 2001; TERNES et al., 2003).

Os POA representam um excelente processo para a eliminação dos poluentes orgânicos na água, que são refratários ao tratamento convencional (biológicos) e muitas vezes podem atingir uma completa mineralização. Suas características são geralmente atribuídas à intervenção de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são espécies altamente reativas e não seletivas. A geração de radicais é obtida por meio da utilização de oxidantes, tais como, o ozônio e peróxido de hidrogênio, muitas vezes em combinação, com ou sem radiação UV (ANDREOZZI; MAROTTA, 2004). A adoção de POA na parte de tratamento terciário existente em ETE pode contribuir significativamente para a eliminação desses compostos.

Na Tabela 1.2 está apresentado um resumo de alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizaram a ozonização acoplada ao tratamento biológico com o objetivo de aumentar a remoção dos poluentes.

**Tabela 1.2.** Resumo de trabalhos que utilizaram a ozonização para remoção de fármacos.

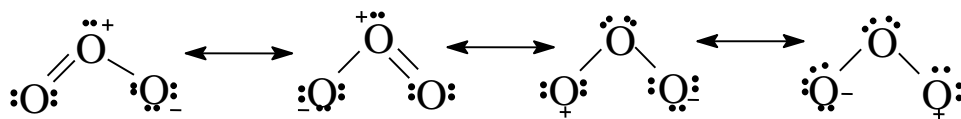
Composto	Concentração do fármaco	Tipo de meio	Dosagem de ozônio ( $\text{mg L}^{-1}$ )	pH	Tempo de contato do ozônio (min)	Remoção (%)	Referência
Ibuprofeno	2 $\mu\text{g/L}$	Esgoto	$\geq 2$	7	4,2 $\pm$ 0,2	~90%	Huber et al. (2005)
	0,5 $\mu\text{mol/L}$	H <sub>2</sub> O	2	8	10	41	Huber et al. (2003)
	2 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	1	7	10	12	Zwiener, Frimmel (2000)
	0,13 $\pm$ 0,03 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	5	7,2	18	48	Ternes et al. (2003)
	0,13 $\pm$ 0,03 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	10/15	7,2	18	> 62	Ternes et al. (2003)
Naproxeno	$\geq 20$ $\mu\text{g/L}$	Esgoto	$\geq 2$	7	4,2 $\pm$ 0,2	~ 90	Huber et al. (2005)
	0,10 $\pm$ 0,01 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	5	7,2	18	> 50	Ternes et al. (2003)
	0,10 $\pm$ 0,01 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	10/15	7,2	18	> 50	Ternes et al. (2003)
Paracetamol	5,0 $\times 10^{-3}$ mol/L	H <sub>2</sub> O	1,6 $\times 10^{-4}$ mol/L	2	15	~100	Andreozzi et al. (2003)
Roxitromicina	0,54 $\pm$ 0,04 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	5	7,2	18	> 91	Ternes et al. (2003)
	0,54 $\pm$ 0,04 $\mu\text{g/L}$	H <sub>2</sub> O	10/15	7,2	18	> 91	Ternes et al. (2003)
Sulfametoxazol	2 $\mu\text{g/L}$	Esgoto	$\geq 2$	7	4,2 $\pm$ 0,2	> 90	Huber et al. (2005)
	0,62 $\pm$ 0,05 $\mu\text{g/L}$	Esgoto	5	7,2	18	> 85	Ternes et al. (2003)
	0,62 $\pm$ 0,05 $\mu\text{g/L}$	Esgoto	10/15	7,2	18	> 85	Ternes et al. (2003)

Fonte: COELHO, 2008

## 1.6 Ozônio

Em 1785 detectava-se um odor característico nas proximidades da máquina eletrostática de Van Marum, quando as centelhas passavam pelo ar. Em 1801 o mesmo odor era detectado durante o processo de eletrólise da água. Em 1840 Shonbein chamou a substância que desprendia tal odor de “OZÔNIO”, que em grego significa “OZEIN”, ou seja, odor. Em 1857 a Siemens construiu a primeira máquina geradora de ozônio (DA SILVA; SANTANA; BOODTS; 2003). A eficiência do ozônio para desinfecção de água foi descoberta em 1886 e em 1891 foram realizados os primeiros testes. A primeira instalação industrial de ozônio ocorreu em 1893, em Oudshoorn, na Holanda, para desinfecção na estação de tratamento de água potável. Até 1914 o número de estações de tratamento de água utilizando ozônio cresceu e, na Europa, já havia pelo menos 49 instalações. Em 1936 o número passou para 100 instalações na França e 140 no mundo. O cloro, sempre de menor custo e mais usado, sofreu um grande revés, quando em 1975 se descobriu que ele gerava compostos cancerígenos, os organoclorados, os trihalometanos (THM), subprodutos de reações com matéria orgânica (DA SILVA; SANTANA; BOODTS; 2003).

O ozônio é obtido diretamente do oxigênio gasoso, que se decompõe completamente neste elemento e é uma vez e meia mais denso do que este. Deduz-se que suas moléculas são constituídas por três átomos de oxigênio, sendo sua fórmula  $O_3$ . O ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio. O ozônio é uma molécula triatômica e, ao contrário do oxigênio, diamagnética, não tendo assim comportamento de radical livre (COTTON et al., 1988). As estruturas ressonantes da molécula de ozônio são apresentadas na Figura 1.4.



**Figura 1.4.** Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.

A estrutura do ozônio é híbrida de ressonância entre as formas acima. As formas a cima são as principais responsáveis pela estrutura ressonante; elas são caracterizadas por conter um átomo de oxigênio com apenas seis elétrons na última camada. Tal fato, explica a característica eletrofílica do ozônio, a qual é demonstrada em quase todas as suas reações químicas (AZEVEDO, 2003).

O ozônio é um oxidante muito mais poderoso do que o  $O_2$  e reage com a maioria das substâncias a 25 °C. Ele é frequentemente usado em sínteses na química orgânica. As oxidações, indubitavelmente, envolvem reações em cadeia com radicais livres assim como peróxido intermediários.

O ozônio é um gás instável, o qual deve ser gerado e usado *in situ*, podendo ser produzido por três técnicas: (1) exposição do oxigênio à radiação UV, (2) eletrólise do ácido perclórico e (3) descarga elétrica silenciosa no oxigênio, que é a mais usada, dando um rendimento de aproximadamente 10 % de  $O_3$ .

Os potenciais globais em solução aquosa são apresentados nas reações descritas nas Equações 1.1 a 1.3.



Em solução ácida, o  $O_3$  tem o seu poder oxidante apenas suplantado pelo flúor, oxigênio atômico, radicais  $\bullet OH$  e algumas outras poucas espécies.

A cinética de decomposição do ozônio em solução aquosa tem sido muito estudada, uma vez que envolve um grande número de reações. Essas reações, obtidas da literatura, são apresentadas na Tabela 1.3.

**Tabela 1.3.** Reações de decomposição do ozônio em solução aquosa propostas por alguns pesquisadores.

Reação	Referência	Eq.
$O_3 + H_2O \longrightarrow 2\bullet OH + O_2$	VON GUTEN, (2003)	(1.4)
$O_3 + OH^- \longrightarrow \bullet O_2^- + \bullet HO_2$	SOLETO et al. (1987); VON GUTEN, (2003)	(1.5)
$O_3 + OH^- \longrightarrow HO_2^- + O_2$	SOLETO et al. (1987)	(1.6)
$O_3 + \bullet OH \longrightarrow O_2 + \bullet HO_2$	SOLETO et al. (1987); VON GUTEN, (2003)	(1.7)
$O_3 + \bullet HO_2 \longrightarrow 2O_2 + \bullet OH$	VON GUTEN, (2003)	(1.8)
$2\bullet HO_2 \longrightarrow O_2 + H_2O_2$	VON GUTEN, (2003)	(1.9)
$O_3 + \bullet O_2^- \longrightarrow O_2 + \bullet O_3^-$	STAEHELIN; HOLGNÉ (1982)	(1.10)
$O_3 + HO_2^- \longrightarrow \bullet O_2^- + \bullet OH + O_2$	SOLETO et al. (1987)	(1.11)

Fonte: COELHO, 2008

O ozônio é produzido naturalmente na estratosfera pela ação fotoquímica dos raios ultravioleta sobre as moléculas de oxigênio. Esses raios, com  $\lambda < 200$  nm, são suficientemente intensos para separar os dois átomos que compõem a molécula de  $O_2$ , produzindo assim o oxigênio atômico, conforme a Equação 1.12.



Sendo que  $hv$  representa a energia correspondente à luz ultravioleta necessária para a dissociação.

A produção de ozônio é realizada numa etapa imediatamente posterior, resultando da reação entre o átomo de oxigênio dissociado e uma molécula de  $O_2$  na presença de um catalisador metálico (M), conforme descrito na Equação 1.13.

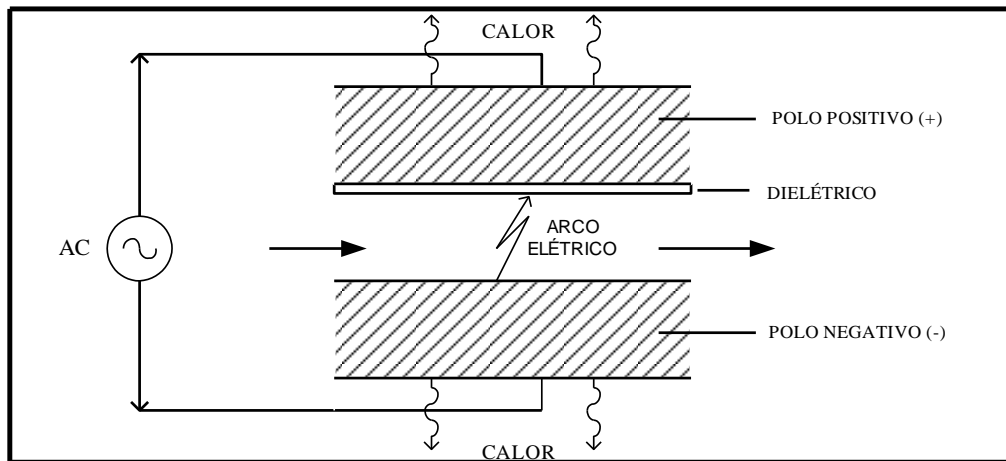


Outra forma de produção natural do ozônio é a que ocorre durante as tempestades quando há emissão de um relâmpago. A descarga elétrica dissocia a molécula de oxigênio em dois átomos de oxigênio. Estes dois átomos instáveis se combinam com outras moléculas de oxigênio, ficando num menor estado de energia. Esta combinação forma o ozônio, conforme descrito na Equação 1.14. Este fenômeno é conhecido como descarga corona.



Para uso industrial, o ozônio é normalmente gerado por descarga elétrica silenciosa (descarga corona) de um gás que contém oxigênio (MAGARA; ITOH; MORIOKA, 1995). A Figura 1.5 descreve como o ozônio é gerado. O gás contendo oxigênio flui entre dois eletrodos e recebe uma descarga de corrente alternada (4 – 15 kV).





**Figura 1.5.** Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona. Fonte: DA SILVA; SANTANA; BOODTS; 2003.

Como resultado da colisão entre os elétrons e as moléculas de oxigênio, tanto átomos de oxigênio quanto moléculas excitadas são formados, conforme as Equações 1.15 e 1.16. O ozônio é formado como resultado da reação entre moléculas de oxigênio no estado fundamental e átomos de oxigênio na presença de um catalisador e a partir da reação entre as moléculas de oxigênio excitadas e moléculas de oxigênio no estado fundamental, conforme mostram as Equações de 1.17 a 1.20.



A eficiência da formação de ozônio depende da concentração de oxigênio no gás de alimentação. Quando o ar é usado a concentração de ozônio varia de 10 a 20 g Nm<sup>-3</sup> e o consumo de energia do gerador é de aproximadamente 15 kWh kgO<sub>3</sub><sup>-1</sup>. Por outro lado, quando oxigênio puro é usado, a concentração de ozônio varia de 60 a 120 g Nm<sup>-3</sup> e o consumo de energia é de aproximadamente 8 kWh kgO<sub>3</sub><sup>-1</sup> (AZEVEDO, 2003). A decomposição do ozônio e a formação do oxigênio no gerador são aceleradas em altas temperaturas conforme mostram as Equações 1.19 e 1.20. Portanto, a temperatura dos eletrodos deve ser mantida baixa para se obter um maior rendimento na formação do ozônio.

A ozonização é uma técnica de oxidação química que promove a decomposição completa ou parcial de poluentes orgânicos de difícil degradação. Tais poluentes orgânicos, quando sofrem decomposição, formam CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O; e quando sofrem decomposição parcial são transformados em moléculas menores (menos complexas) (AZEVEDO, 2003).

A ozonização é frequentemente considerada como um método em potencial para a eliminação oxidativa de todos os tipos de impurezas orgânicas na água. Entretanto, as reações do ozônio são conhecidas pelas suas altas especificidade e seletividade, o que levou à ampla aplicação do ozônio em química analítica e na síntese de substâncias orgânicas (HOIGNÉ; BADER, 1983).

O interesse no uso do ozônio em tratamento de efluentes deve-se ao seu alto potencial de oxidação, porém, ele é altamente reativo e instável; não podendo ser transportado ou armazenado no local de aplicação. Devido a maior estabilidade do oxigênio, a molécula do ozônio sofre um processo de dissociação espontânea com o tempo resultando novamente na formação do oxigênio.

O ozônio é um agente oxidante forte ( $E^{\circ} = 1,51V$ ), capaz de participar de muitas reações químicas envolvendo diferentes tipos de compostos (YAO; HAAG, 1991). Por isso, o ozônio tem sido usado em diferentes aplicações: (i) desinfecção de água potável; (ii) controle do odor; (iii) tratamento de esgoto e efluentes de diversos processos industriais; (iv) agente branqueador (alvejante); (v) conservante de alimentos; (vi) síntese orgânica; (vii) tratamentos terapêuticos (ozonioterapia); (viii) produção de prata de alta pureza, etc (YAO; HAAG, 1991).

Dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de segundos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de vários fatores, como, o pH que merece especial atenção, sendo que íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como apresentado nas seguintes equações 1.21 e 1.22:



De acordo com as equações 1.21 e 1.22, a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH, adição de peróxido de hidrogênio, etc. Assim, desta forma a oxidação de compostos orgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta – predominantemente em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta – predominantemente em meio alcalino), embora haja contribuição dos dois mecanismos (ALMEIDA, et al., 2004)

A eficácia do ozônio nos processos de tratamento é dependente da cinética da reação de oxidação direta ou indireta e da velocidade da transferência de massa na interface gás/líquido (solubilização do ozônio) (HOIGNÉ, 1988). Enquanto que o aumento da velocidade de oxidação pode ser efetuado aumentando-se a concentração do ozônio na fase gasosa ( $O_2+O_3$ ) e/ou utilizando-se processos auxiliares (e.g. UV e, ou  $H_2O_2$ ) que elevam a concentração dos radicais hidroxilas em fase aquosa, verifica-se que a transferência de massa é dependente da eficiência do sistema dispersor (difusor) de gás (DA SILVA, JARDIM, 2006)

A forma mais efetiva de se aumentar a taxa de captura do ozônio na fase aquosa consiste em aumentar a área interfacial disponível para a transferência de massa, sendo esta obtida através da redução do raio médio das bolhas de gás e do aumento do seu tempo de residência na solução (DA SILVA, JARDIM, 2006). Do ponto de vista teórico, o tamanho médio das bolhas depende da viscosidade e da altura da coluna de líquido e dos mecanismos responsáveis pela quebra das bolhas e de sua coalescência mutua, ou seja, da hidrodinâmica do reator em coluna de bolhas. Normalmente, os misturadores do tipo gás-líquido são constituídos de orifícios submersos, tais como, injetores, pratos porosos de metal ou vidro sintetizado, membranas de borracha, etc. (DA SILVA, JARDIM, 2006; HOIGNÉ, 1988).

Na interface gás-líquido, onde a solubilização do gás é seguida por uma reação química irreversível (e.g. ozonização de poluentes), duas etapas controlam a velocidade do processo global responsável pela remoção do poluente: (i) a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida e (ii) a reação de degradação direta e indireta. Neste contexto, o processo de ozonização pode ser representado pelas seguintes etapas (DA SILVA, JARDIM, 2006):



onde:  $O_{3(g)}$  e  $O_{3(aq)}$  representam o ozônio presente nas fases gasosa e líquida, respectivamente;  $[O_{3(aq)} \leftrightarrow \Sigma(\text{Rad})_{(aq)}]$  representa a decomposição do  $O_3$  responsável pela geração de radicais oxigenados livres;  $\nu$  é o coeficiente estequiométrico, e  $X_{(aq)}$  é um dado composto alvo.

De acordo com o processo global representado pelas eqs. 1.23 e 1.24 a eficiência da ozonização é dependente da velocidade da transferência de massa do ozônio e de sua cinética de decomposição em espécies radicalares.

Devido ao ozônio e/ou radical hidroxila reagir com vários orgânicos recalcitrantes de forma consideravelmente rápida, tem-se que a velocidade da transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido é um parâmetro muito importante para vários processos envolvendo a

degradação de poluentes (HOIGNÉ, 1988). A velocidade adequada do transporte de massa também atua diminuindo os custos associados à dosagem de ozônio em fase aquosa em decorrência do aumento na eficiência de utilização do ozônio, elevando assim a velocidade de decomposição de poluentes orgânicos e microorganismos patogênicos dispersos em meio aquoso.

A partir da discussão apresentada acima, verifica-se que aplicações do ozônio no tratamento de efluentes aquosos dependem da otimização da carga de ozônio adicionada na fase líquida (carga nominal) e do tempo de contato, os quais, através do uso de um reator em coluna de bolhas eficiente, permitem que a carga efetiva de ozônio seja a mais próxima possível do seu valor nominal ( $O_3$  residual  $\approx 0$ ).

As condições operacionais para esta finalidade podem ser alcançadas empregando-se um sistema automatizado que permita um controle rígido do ozônio residual (DA SILVA, JARDIM, 2006). Além disso, outras variáveis podem também ser controladas a fim de se obter as condições operacionais desejadas: (i) velocidade do fluxo volumétrico de efluente e (ii) concentração do  $O_3$  na fase gasosa.

Já o POA denominado  $O_3/UV$  pode ser adequadamente destinado ao tratamento de efluentes contendo poluente emergentes tendo como finalidade a redução de custos associados a demanda de ozônio utilizada no processo de ozonização convencional (DA SILVA, JARDIM, 2006).

Portanto, o aprimoramento de um processo oxidativo avançado capaz de ser integrado a processos biológicos de tratamento poderá permitir a implantação de sistemas integrados de tratamento que sejam viáveis economicamente e ecologicamente corretos, ou seja, onde após o tratamento o efluente aquoso possa ser adequadamente descartado sem resultar em danos ao meio ambiente.

O efeito de oxidação pelo ozônio é geralmente intensificado pela formação dos radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), os quais podem ser produzidos pela adição de peróxido ( $H_2O_2$ ), catalisadores e pela radiação UV. Em particular, o uso de  $H_2O_2$  e radiação UV em adição à ozonização melhoram o desempenho da decomposição de poluentes (GLAZE et al., 1987, STEENSEN, 1997; HUBER et al., 2003). Os potenciais de oxidação para oxidantes comuns são listados na Tabela 1.4, mostrando que o radical hidroxila é a espécie oxidante mais poderosa. Talvez por isso os processos oxidativos avançados (POA) baseados nos  $\bullet OH$  ganharam atenção e difusão nos últimos anos (EPA, 1999).

**Tabela 1.4.** Potencial de oxidação de alguns oxidantes em água.

<b>Espécie</b>	<b><math>E^0</math>, V</b>
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,06
Radical hidroxila (HO•)	2,80
Oxigênio atômico (O•)	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Radical hidroperoxila (HO <sub>2</sub> •)	1,70
Permanganato (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1,68
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,57
Ozônio (O <sub>3</sub> )	1,51
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1,09
Iodo (I <sub>2</sub> )	0,54

Fonte: FRANCO, 2005

As reações envolvidas na ozonização podem ser reações do ozônio molecular diretamente com componentes específicos (contaminantes) no efluente; ou indiretamente por meio dos radicais •OH gerados pela decomposição do ozônio (BELTRÁN et al., 2004).

O ozônio pode ser empregado para a mineralização total de moléculas orgânicas, no entanto, muitas vezes isso implica numa alta dosagem de ozônio. Um caminho interessante é a aplicação do ozônio apenas para “romper” as moléculas, as quais não são biodegradáveis ou não são prontamente biodegradáveis, a fim de torná-las disponíveis biologicamente e, nesse caso, uma menor dosagem de ozônio é necessária. Leitzke et al. (1977) relataram em seus estudos que os produtos da ozonização são geralmente menores e mais facilmente biodegradáveis do que os seus precursores.

A eficiência do tratamento com ozônio depende das propriedades químicas dos compostos e da concentração de carbono orgânico dissolvido no efluente (HUBER et al., 2003). Embora a ozonização custe somente uns poucos centavos por metro cúbico de esgoto, o gasto energético é de 0,1 - 0,2 kilowatt-horas m<sup>-3</sup>, que é alto em comparação com o consumo total de energia de uma ETE. Além disso, ainda que os resultados indiquem uma significativa redução da toxicidade, os produtos de oxidação formados durante a ozonização devem ser investigados antes de uma aplicação em larga escala (HUBER et al., 2005).

## 1.7 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados tiveram início em 1972, quando Fujishima e Honda relataram a degradação fotocatalítica utilizando eletrodos de  $\text{TiO}_2$  (BESSA; SANT'ANNA JUNIOR; DEZOTTI, 2001). Em 1998, foi lançado nos EUA o Handbook of Advanced Oxidation Processes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), acelerando ainda mais a disseminação da importância destes processos. A mineralização dos compostos orgânicos ocorre por conta da ação de espécies transientes, principalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Sabe-se que o potencial de oxidação deste radical é de 2,80V, menor apenas que o do flúor (3,03V) (HINCAPIÉ et al., 2005).

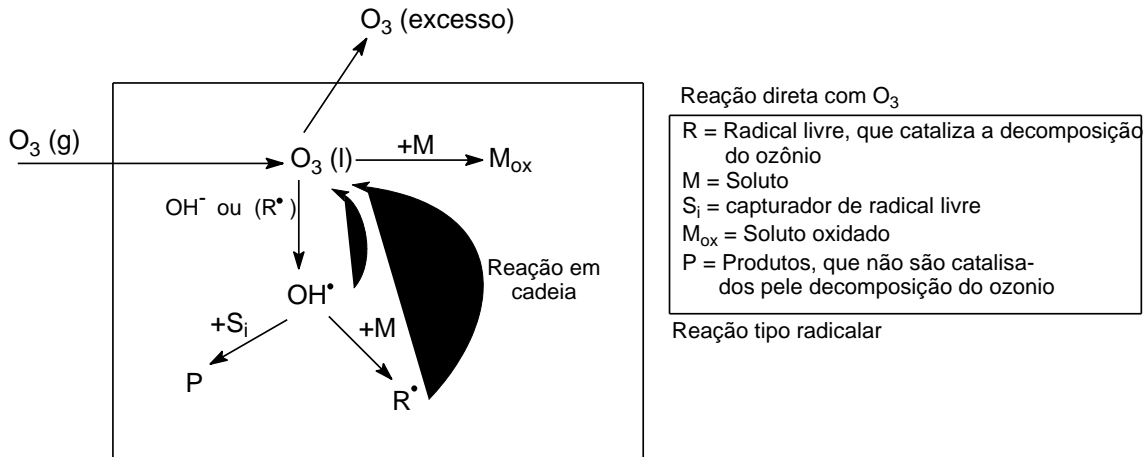
Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são definidos como processos de tratamento de água e efluentes que envolvem a geração de intermediários radicalares altamente reativos, especialmente o radical  $\bullet\text{OH}$ . O ozônio em pH básico é considerado um tipo de POA, pois nesse caso o ozônio reage com os contaminantes orgânicos, por meio dos radicais  $\bullet\text{OH}$  formados na sua decomposição. Sendo assim, os POA representam uma técnica alternativa de catálise da produção desses radicais, acelerando assim a destruição dos contaminantes orgânicos. Os radicais  $\bullet\text{OH}$  são relativamente não seletivos, sendo capazes de oxidar a maioria dos compostos e não se restringirem a uma classe específica de contaminantes, como no caso do ozônio molecular. Os POA têm se mostrado uma tecnologia eficiente na degradação de contaminantes, sendo muito empregados no tratamento de águas subterrâneas e de superfícies contaminadas, efluentes industriais, água potável, percolado de aterros sanitários e esgoto doméstico.

### 1.7.1 POA baseados no Ozônio

No processo de ozonização a oxidação de compostos orgânicos dissolvidos em água pode ser considerada um POA. De fato, radicais hidroxilas podem ser gerados a partir da decomposição do ozônio na presença do íon hidroxila e/ou iniciado pela presença de traços de outras substâncias, como cátions de metais de transição (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1985). Estudos mostram que o aumento do pH do meio reacional aumenta a velocidade de decomposição do ozônio (HOIGNÉ; BADER, 1983). Por exemplo, em pH 10, o tempo de meia-vida do ozônio pode ser inferior a um minuto, enquanto em água pura pode chegar a 90 minutos (STAEHELIN, HOIGNÉ, 1985).

A Figura 1.6 mostra um esquema dos mecanismos de ação do ozônio com um composto qualquer "M". De acordo com a Figura 1.6 os dois caminhos preferenciais do processo de

ozonização são (HOIGNÉ; BADER, 1983): (i) o caminho direto através da reação com o ozônio molecular e (ii) o caminho radicalar através da reação entre o radical hidroxila gerado pela decomposição do ozônio (ver Figura 1.6).



**Figura 1.6.** Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa Fonte: HOIGNÉ; BADER, 1983.

A escolha dos caminhos mostrados na Figura 1.6 dependerá da natureza química do composto, do pH do meio e da concentração do ozônio dissolvida na água (BELTRÁN; GONZÁLES; ÁLVAREZ, 1997). Assim, o ozônio molecular pode reagir diretamente com os poluentes dissolvidos através de um ataque eletrofílico na parte da molécula com maior densidade eletrônica. Este mecanismo é bastante efetivo para compostos fenólicos e tio-compostos (BAILEY, 1972). A reação direta com a molécula de ozônio normalmente ocorre via ataque aos centros nucleofílicos ou às duplas ligações. Nestes casos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são normalmente obtidos a partir da quebra das duplas ligações; amidas a partir de nitrilas, óxidos de aminas a partir de aminas etc (BAILEY, 1972). O mecanismo radicalar é menos efetivo em moléculas como hidrocarbonetos alifáticos, ácidos carboxílicos, benzenos e clorobenzenos (HOIGNÉ; BADER, 1976). Normalmente, em condições ácidas ( $pH < 4$ ) o caminho direto é o principal mecanismo, enquanto que em valores elevados ( $pH > 10$ ) o caminho radicalar é o mecanismo principal. Em  $pH 7$  ambos os caminhos, direto e indireto, podem ser importantes (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1985). No entanto, dependendo do tipo do contaminante presente, mesmo em  $pH 2$ , a oxidação via processo radicalar pode ocorrer, ou seja, ambos caminhos devem sempre ser considerados no desenvolvimento de um processo de tratamento de efluentes (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1985).

A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de peróxido de hidrogênio ao meio reacional e/ou pelo uso de radiação UV (SZPYRKOWICZ; JUZZOLINO; KAUL, 2001; KOSAKA et al., 2001). A melhoria da eficiência do processo pela adição de peróxido de hidrogênio e/ou pelo uso de UV é atribuída a uma maior produção do radical hidroxila (SHISHIDA et al., 1999). Shishida et al. (1999) observaram que a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também melhora a eficiência da remoção de COT. Contudo em determinadas condições (por exemplo, se estiver em grande excesso), o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode agir como um capturador do radical hidroxila, como mostram as seguintes reações:



onde HO<sub>2</sub><sup>•</sup> é o radical hidroperoxila. Este radical tem poder de oxidação menor do que o radical hidroxila afetando negativamente a eficiência global do sistema (KOSAKA et al., 2001).

Devido ao fato do ozônio possuir uma constante de taxa de reação menor que a do radical <sup>•</sup>OH e em muitos casos promover uma mineralização incompleta, foram desenvolvidos outros métodos de tratamento que geram um oxidante mais forte, radical <sup>•</sup>OH, tais como: (i) ozônio e peróxido de hidrogênio; (ii) ozônio e radiação UV; (iii) ozônio, radiação UV e peróxido de hidrogênio; (iv) ozônio, radiação UV e íons de Fe. Os POA O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV empregam a fotólise por UV do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e/ou O<sub>3</sub> com a finalidade de gerar de radicais <sup>•</sup>OH, como mostram as Equações de 1.27 a 1.31.



Os radicais <sup>•</sup>OH têm tempo de vida curto, mas são agentes oxidantes extremamente potentes. Estes radicais, quando na presença de compostos orgânicos, podem desencadear uma série de reações, levando a mineralização das substâncias orgânicas, ou seja, formando dióxido de carbono, água e sais orgânicos como mostram as Equações 1.32 e 1.33.





Uma vantagem do tratamento com  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  está no fato de que esse processo não necessita de limpeza e nem troca de lâmpadas UV, e a energia requerida é usualmente menor (GOTTSCHALK et al., 2000). Portanto, o aprimoramento de um processo oxidativo avançado capaz de ser integrado a processos biológicos de tratamento poderá permitir a implantação de sistemas integrados de tratamento que sejam viáveis economicamente e ecologicamente corretos, ou seja, onde após o tratamento o efluente aquoso possa ser adequadamente descartado sem resultar em danos ao meio ambiente.

### 1.8 Ozonização e Biodegradação

O tratamento biológico é normalmente um processo que apresenta menor custo e é o mais eficiente na remoção de poluentes orgânicos. Muitos poluentes podem ser completamente biodegradados (mineralizados) pelos microrganismos presentes no meio (COELHO, 2008).

Muitos processos físicos e químicos somente concentram os poluentes ou transferem estes de um meio para outro, deixando assim o seu destino final na natureza não muito claro (GOTTSCHALK et al., 2000). Projetos de tratamento combinando os processos químicos e biológicos são baseados nas descobertas de que os produtos resultantes de oxidação de compostos biorecalcitrantes são mais facilmente biodegradados. A combinação dos dois processos pretende utilizar o que cada um tem de melhor, por exemplo: contaminantes biorecalcitrantes, mas facilmente ozonizáveis (por exemplo, aromáticos), são parcialmente oxidados pelo ozônio resultando em produtos que são facilmente (ou pelo menos mais) biodegradáveis em relação ao composto inicial. O principal objetivo da combinação dos processos químico e biológico está na redução da quantidade de oxidante utilizado e obter uma redução do custo total de tratamento de um efluente.

O ozônio mostrou-se capaz de destruir compostos recalcitrantes em efluentes e causar alterações da biodegradabilidade conforme observado em vários estudos (BAIG, LIECHTI, 2001; BELTRÁN et al., 2004; BIJAN, MOHSENI, 2005).

Para o tratamento biológico, uma alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é favorável e a ausência de componentes que causam inibição biológica é requerida. Então, uma pré-oxidação com ozônio pode ser recomendada para diminuir a demanda química de oxigênio (DQO) e remover componentes inibidores e tóxicos ao processo biológico. Por outro lado, o

tratamento oxidativo químico pode ser aplicado após o processo de lodo ativado como um tratamento terciário, a fim de remover os compostos recalcitrantes remanescentes (BELTRÁN et al., 2004).

A pré-ozonização pode reduzir o tempo de retenção requerido no tratamento biológico, o que representa uma melhora substancial em termos de eficiência do processo. Beltrán-Heredia et al. (2000) avaliaram a degradação de um efluente proveniente da indústria de processamento de azeitonas por ozonização e por tratamento biológico aeróbio. Os autores observaram que a aplicação isolada da ozonização levava a uma redução moderada da DQO (42 – 55 %), mas uma alta destruição dos compostos aromáticos (75%) e fenólicos (67%). Já no caso do tratamento biológico ocorreu o inverso: alta remoção de DQO (83 – 86%) e baixa destruição dos compostos aromáticos (22,5%) e fenólicos (51%). A combinação dos tratamentos (biológico e ozonização) promoveu uma alta eficiência de remoção de DQO (99 %), dos compostos aromáticos (96%) e fenólicos (98%).

Amat et al. (2003) avaliaram a ozonização de um efluente contendo fenóis antes do tratamento biológico. Os autores observaram que para um fluxo de  $O_3$  de  $4 \text{ g h}^{-1}$  no intervalo de 3 a 5 minutos foi possível aumentar a biodegradabilidade em mais de 10 vezes e aumentar a remoção de DQO do processo global.

Alaton, Dogruel, Baykal (2004) utilizaram a ozonização como pré-tratamento para o biológico de um efluente contendo penicilina em solução aquosa ( $DQO = 830 \text{ mg L}^{-1}$ ). Com uma dosagem de ozônio de  $2.500 \text{ mg L}^{-1}$  e o pH variando entre 2,5 - 12 foi obtida uma remoção de DQO na faixa de 10-56 %. Os autores concluíram que a utilização de uma dosagem de ozônio de  $800 \text{ mg L}^{-1}$  por 20 minutos foi suficiente para atingir uma alta biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO = 0,45$ ). Depois de estabelecida a dosagem ótima de ozônio, uma mistura de efluente doméstico sintético e de efluente ozonizado (contendo penicilina) foi submetida ao tratamento biológico por lodo ativado. O valor final de DQO para a mistura efluente doméstico e efluente contendo penicilina ozonizada, após 24 horas de tratamento biológico, foi de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  contra  $180 \text{ mg L}^{-1}$  que foi o valor final de DQO obtido para a mistura efluente doméstico e efluente contendo penicilina na sua forma original, após as mesmas 24 h, indicando que a pré-ozonização removeu, ao menos parcialmente, e/ou modificou as substâncias presentes responsáveis pela DQO não biodegradável.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente estudo foi avaliar os Processos Oxidativos Avançados - POA como forma de tratamento de soluções sintéticas contendo os fármacos paracetamol e dipirona. Foram avaliados os sistemas  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  para degradação, mineralização e biodegradabilidade dos efluentes tratados.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Caracterização e otimização do sistema de ozonização;
- Otimização dos sistemas  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  em diferentes valores de pH e doses de peróxido para o tratamento de soluções sintéticas, contendo os fármacos em estudo;
- Avaliação da eficiência de remoção, acompanhada por HPLC;
- Avaliação da degradação/mineralização dos subprodutos gerados nos processos por COT, DQO e  $UV_{254nm}$ ;
- Avaliação da biodegradabilidade pela relação entre DQO e COT;
- Estudo cinético dos processos estudados para degradação dos fármacos PCT e DPN.
- Análise do consumo de energia para a degradação dos fármacos.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Sistema O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV

O sistema utilizado é mostrado na Figura 3.1. O ozônio foi gerado por uma central geradora de ozônio IPABRAS, alimentado com ar. O gás produzido, uma mistura de oxigênio e ozônio, foi injetado no reator por meio de três difusores porosos. O fluxo de gás foi mantido em 35 L min<sup>-1</sup> com produção de ozônio de 1 g h<sup>-1</sup>. O frasco reacional foi operado em modo batelada e contendo 3,0 L de solução que foi acoplado a um reator anular fotoquímico. Nesse reator a lâmpada de mercúrio de baixa pressão foi cuidadosamente inserida no interior dos tubos de vidro e fixados nas suas extremidades utilizando uma base de Teflon contendo juntas de borracha. A entrada e a saída foram colocadas perto das bordas, a fim de minimizar o "efeito de fronteira" causado pela entrada e a saída do fluido através dos canais estreitos (área de secção transversal: 0,28 cm<sup>2</sup>), garantindo assim, uma maior renovação do líquido na área superficial da lâmpada. O fluido foi continuamente circulado aplicando-se uma velocidade de fluxo volumétrico de 12,5 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Levando-se em conta os valores da viscosidade cinemática obtidos para as diferentes soluções usando um viscosímetro de Ostwald, o regime hidrodinâmico foi caracterizado pelo número de Reynolds na ordem de 315±20. Estes resultados indicaram que o regime de fluxo é laminar e a corrente principal (volume do fluxo), localizada longe da entrada e de saída das regiões (TCHOBANOGLIOUS et al., 2002; SMITH, 1981; ARIS, 1999). O reator fotoquímico foi caracterizado por uma área de secção transversal de 3,72 cm<sup>2</sup> (r<sub>1</sub> = 1,17 (raio da lâmpada) cm e r<sub>2</sub> = 1,60 cm (raio interno da parede de vidro) e um comprimento de 84,00 centímetros. A dimensão característica resultante descrita pelo diâmetro hidráulico (D<sub>h</sub>) foi de 0,86 cm. Esta configuração do reator forneceu um volume de reator de 625 cm<sup>3</sup>.

A espessura do filme líquido exposto à luz UV foi de 0,43 cm. O efeito da espessura do filme foi anteriormente relatado por Azam e Hamid (2006), para um reator fechado.

Do ponto de vista teórico, este reator foi operado com recirculação através de um reator em batelada em fluxo em pistão (SMITH, 1981; LEVENSPIEL, 1998, ARIS, 1999), sendo caracterizado por um reator/reservatório = 0,21, isto é, o tempo de residência do fluido dentro do reator é baixa em comparação com o tempo de residência do fluido dentro do reservatório.



**Figura 3.1** Conjunto experimental utilizado no estudo de remoção e degradação, que consiste de: (1) Compressor; (2) Dessecador; (3) Ozonizador; (4) Frasco reacional; (5) Bomba centrífuga de 30 W (6) Reator fotoquímico anular; (7) Coletor de amostra.

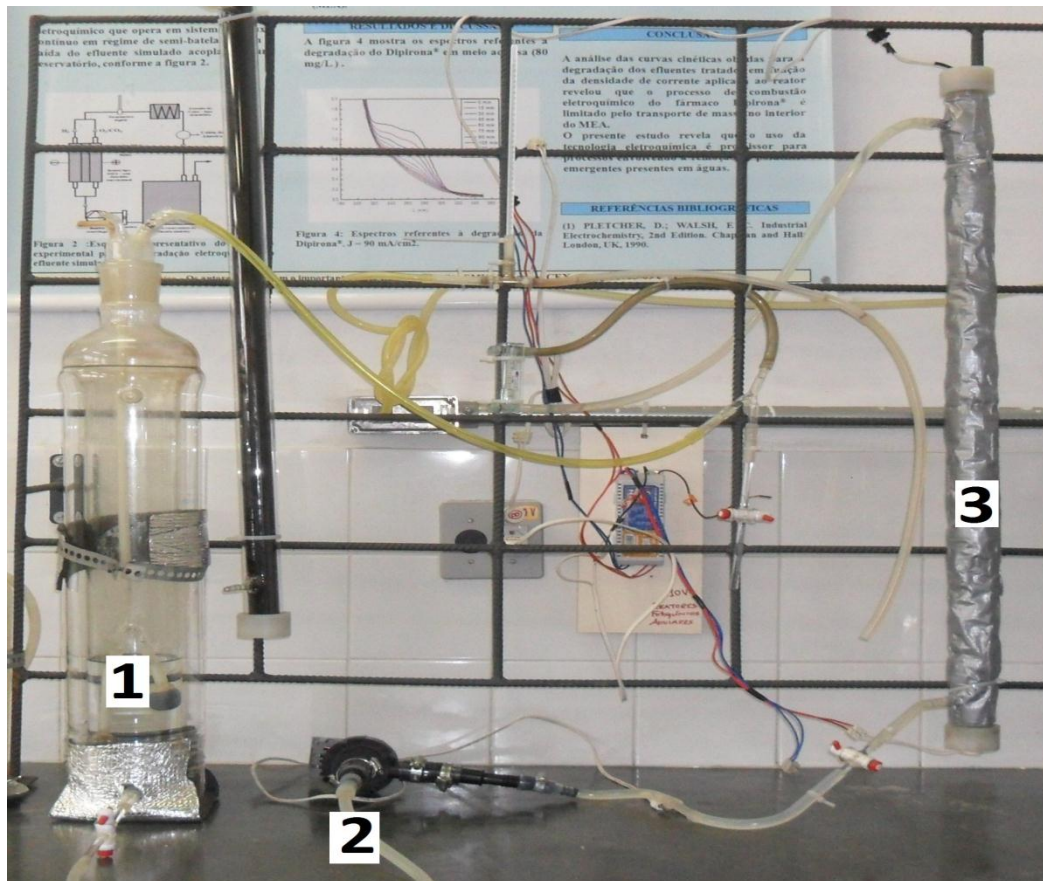
A irradiação na região UV foi fornecida utilizando-se uma lâmpada de vapor de baixa pressão de mercúrio (20 W,  $p = 7,0 \times 10^{-3}$  torr, a emissividade de  $\approx 85\%$  a 253,7 nm) adquirido a GLD Co. (Brasil).

A solução foi continuamente passada por este reator anular contendo a lâmpada de mercúrio. No processo utilizando-se apenas o ozônio, o resíduo foi recirculado no reator fotoquímico, mantendo a lâmpada desligada e no processo  $O_3/UV$  a lâmpada foi ligada com uma hora de antecedência para que a mesma atingisse produção máxima de radiação.

### 3.2. Sistema $H_2O_2/UV$ e $H_2O_2/UV/O_3$

A Figura 3.2 mostra o sistema utilizado nos experimentos com UV e  $H_2O_2/UV$  e a Figura 3.1 o sistema utilizado nos experimentos com  $H_2O_2/UV/O_3$ . O sistema  $H_2O_2/UV$  foi montado utilizando-se um reservatório operando em modo batelada com 3,0 L de solução devidamente conectado a uma lâmpada de mercúrio por intermédio de um tubo de vidro devidamente vedado

com cola de silicone com entrada e saída perto das suas extremidades. O sistema foi interligado através de mangueiras de plástico. O sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  foi montado de maneira semelhante, mas com um ozonizador do tipo corona IPABRÁS, alimentado por ar, que produz uma mistura de ozônio e oxigênio, que é lançado no reservatório por intermédio de três difusores porosos. A caracterização do sistema foi apresentada na seção 3.1.



**Figura 3.2.** O sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  utilizado nos experimentos. (1) Reservatório; (2) Bomba centrífuga de 30W; (3) Reator fotoquímico anular.

O efluente simulado foi colocado no reservatório e com uma bomba centrífuga de 30W, foi produzido um fluxo contínuo de  $1,5 \text{ L s}^{-1}$ . O fluxo de gás produzido pelo gerador foi mantido em  $35 \text{ L min}^{-1}$  com produção de ozônio de  $1 \text{ g h}^{-1}$ .

A solução foi continuamente passada por este reator anular contendo a lâmpada de mercúrio. No processo utilizando-se apenas o ozônio a lâmpada foi mantida desligada e no processo  $\text{O}_3/\text{UV}$  a lâmpada foi ligada com uma hora de antecedência para que a mesma atingisse produção máxima de radiação.

### 3.3 Determinação da concentração do ozônio na fase gasosa

A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Visível modelo GENESYS 10S, marca Thermo SCIENTIFIC, empregando-se uma cubeta de fluxo especialmente projetada para este fim ( $b = 5 \text{ cm}$ ) (LEITZKE, 1977). O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o  $\text{N}_2$  ultra puro ( $>99,99\%$  - White Martins). A mistura gasosa  $\text{O}_2/\text{O}_3$  gerada pelo ozonizador foi transportada até o espectrofotômetro antes de ser descartado em uma solução de iodo. Para calcular a taxa de produção de ozônio por hora na fase gasosa utilizou-se a seguinte equação:

$$v_{\text{O}_3} = \frac{C.V}{\Delta t} = \frac{abs_{254nm} V}{\epsilon b} \quad (3.1)$$

Onde: Abs é a absorbância em 254 nm;  $V^\circ$  é o fluxo volumétrico dos gases ( $\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ( $\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$ );  $\epsilon$  é a absorvidade molar do ozônio em 254 nm ( $63 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1}\text{L}$ );  $b$  é o caminho ótico da cubeta (5 cm).

### 3.4 Materiais e procedimentos

Paracetamol ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ ) (Acetaminophen; CAS:103-90-2) e a Dipirona Sódica ( $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{NaO}_4\text{S.H}_2\text{O}$ ) (ácido 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona-4-etilaminometanossulfônico; CAS: 5907-38-0 ) foi fornecido em grau analítico por Sigma-Aldrich. Todos os reagentes e solventes utilizados foram fornecidos em grau analítico pela Synth (São Paulo, Brasil). Água deionizada foi utilizada em todos os experimentos.

#### 3.4.1 Preparo das soluções

Os efluentes sintéticos foram preparados dissolvendo-se PCT e DPN em água deionizada ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) para originar uma solução de 50 ppm. O pH dos efluentes foram ajustados em 3, 7 e 12, utilizando-se soluções de HCl e NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.4.2. Absorbância a 254 nm

De forma a se avaliar a natureza dos produtos formados durante os processos  $O_3$  e  $O_3/UV$ , foi medida a absorbância das amostras em 254 nm (UV254) como um indicador de ligações duplas conjugadas, uma característica dos compostos aromáticos (HUANG et al., 2004; ARSLAN et al., 2007). Sendo assim, uma redução no valor da absorbância em 254 nm é um indicador direto da quantidade de aromáticos em solução (RAVIKUMAR; GUROL, 1994).

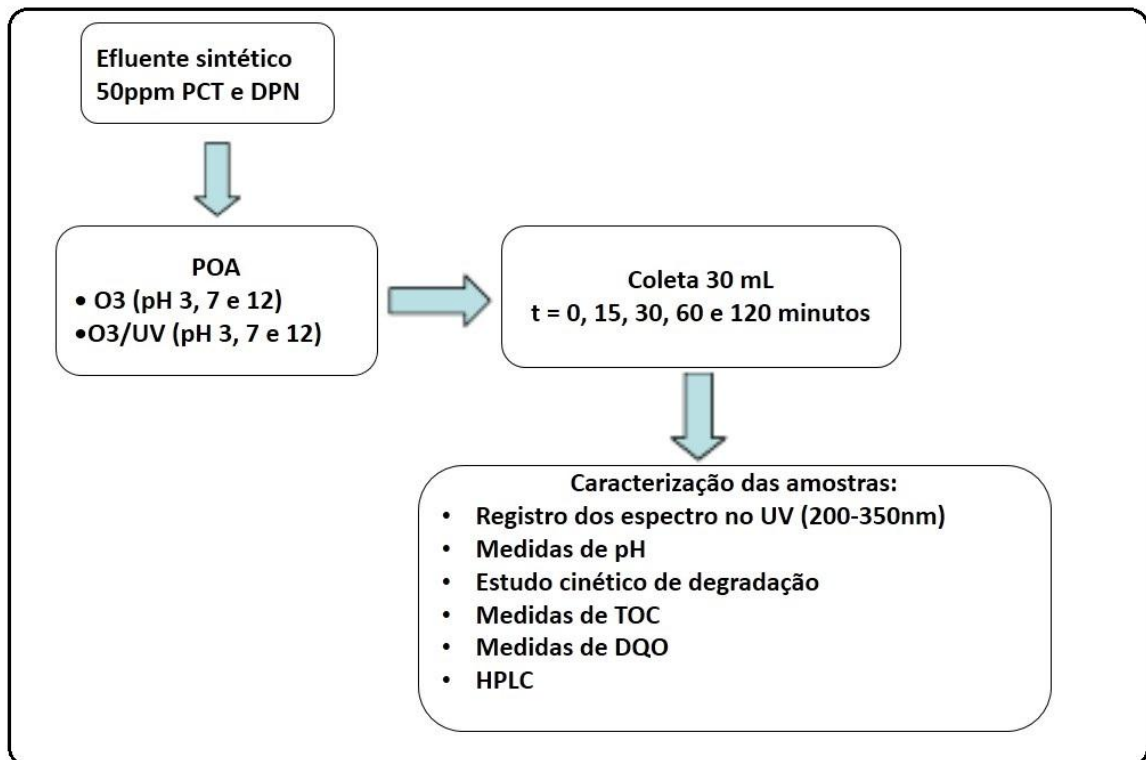
### 3.4.3 Estudo de degradação para o tratamento $O_3$ e $O_3/UV$

O conjunto experimental utilizado nos estudos de degradação e redução do carbono orgânico é mostrado na Figura 3.1. A mistura de  $O_2/O_3$  (cuja proporção em uma dada temperatura é dependente da vazão) foi borbulhada através de um dispersor tipo prato poroso no frasco reator com capacidade de 4000 mL.

O estudo em batelada foi feito utilizando-se 3000 mL da solução do PCT e DPN as quais foram ozonizadas continuamente e suas concentrações monitoradas em função do tempo de reação. Para tal, alíquotas de 30,0 mL foram retiradas periodicamente nos tempos 0, 15, 30, 45, 60 e 120 min. Dessas alíquotas foram feitas medidas de absorbância na faixa de 200 a 350 nm, carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Os efluentes sintéticos dos fármacos (50 ppm) foram tratados utilizando-se  $O_3$  e  $O_3/UV$  em diferentes valores de pH em duplicata. A Figura 3.3 mostra o fluxograma dos tratamentos realizados e da caracterização das amostras tratadas.





**Figura 3.3.** Fluxograma dos tratamentos realizados e da caracterização das amostras tratadas.

#### 3.4.4. Estudo de degradação para o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>

O estudo de degradação e remoção de carbono orgânico foi feito através dos sistemas mostrados nas Figuras 3.1 e 3.2 onde soluções de 3 L contendo os fármacos PCT e DPN com concentração inicial de 50 ppm foram colocadas no reservatório com concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando de 0, 200, 800 e 1200 ppm em pH 12, o qual circulou no sistema durante 120 minutos. Alíquotas contendo cerca de 35 mL foram retiradas durante os tempos de 0, 15, 30, 45, 60, e 120 minutos. Foram medidas as absorbâncias destas alíquotas em um intervalo de 200 a 400 nm, realizadas análises de HPLC, COT e DQO. Todos os experimentos foram feitos em duplicata.

### 3.5 Equipamentos e metodologias empregados na caracterização físico-química das amostras ozonizadas

#### 3.5.1 Medida do pH

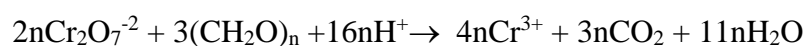
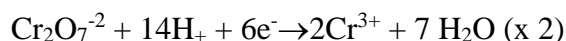
As medidas do pH foram executadas com um pH-metro da Analion modelo PM-608 munido de um eletrodo de pH combinado previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 9,0.

#### 3.5.2 Estudo espectrofotométrico

A degradação das amostras ozonizadas foi investigada registrando-se a absorvância no  $\lambda_{254\text{nm}}$  dos fármacos em função do tempo de reação. No registro dos espectros de UV/Vis foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível modelo GENESYS 10S, marca Thermo SCIENTIFIC munido de cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm.

#### 3.5.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada empregando-se o método padrão descrito na literatura (SILVA, 1977). A análise consistiu na digestão (150 °C por 2 h) num tubo de vidro hermeticamente fechado de um volume conhecido da amostra na presença de um excesso de dicromato de potássio e de ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Neste procedimento a matéria orgânica, representada por  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , é oxidada com a simultânea redução do ânion dicromato (amarelo) ao cátion  $\text{Cr}^{3+}$  (verde) de acordo com as seguintes reações de oxi-redução:



O sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) foi utilizado como catalisador para assegurar a oxidação total de certas classes de compostos orgânicos. Após a oxidação da matéria orgânica determinou-se por titulação volumétrica o dicromato residual.

A interferência causada pelos íons cloretos é eliminada adicionando-se sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ) na solução, o qual atua combinando-se com o íon cloreto formando o complexo solúvel (RAMALHO, 1991). Mais detalhes experimentais podem ser encontrados no ANEXO 1.

### **3.5.4 Carbono Orgânico Total (COT)**

Para determinar a quantidade de carbono orgânico total (COT) das amostras ozonizadas, a molécula orgânica precisa ser quebrada em unidades de carbono simples e então convertida a  $\text{CO}_2$  que pode então ser medidas quantitativamente. O método COT utiliza calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidantes químicos, ou a combinação desses oxidantes para converter todo o carbono orgânico a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

O COT das amostras ozonizadas foi determinado em função do tempo de tratamento empregando-se um analisador de COT Analisador de COT Marca Teledyne Tekmar Modelo Torch.

### **3.5.5 Cromatografia líquida de alta eficiência HPLC**

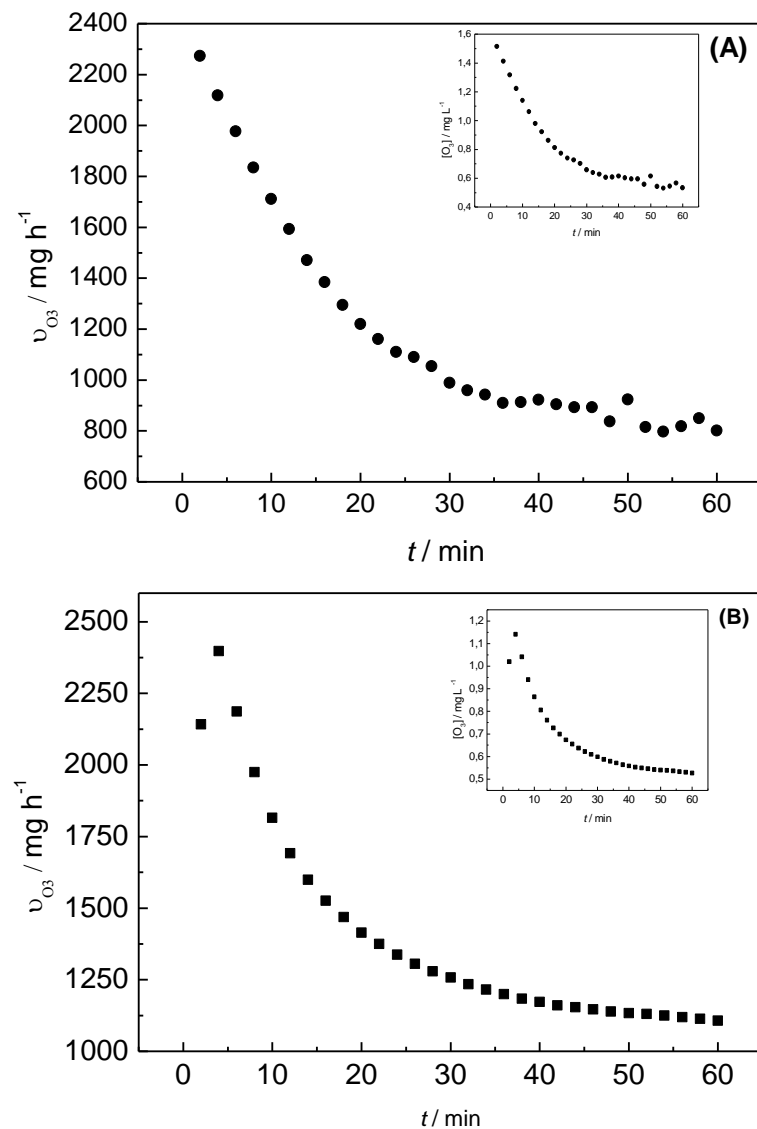
As amostras ozonizadas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, HPLC, visando monitorar a eficiência da degradação. Neste estudo efetuou-se a injeção de alíquotas de 100  $\mu\text{L}$ . Foi utilizado para as análises um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca Shimadzu (Kyoto, Japão) com controladora SCL-10A VP, três bombas LC-6AD VP com degaseificador DGU-20A SR, forno CTO-10A VP, injetor automático SIL-10AD VP e detector com arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A VP com software Lab Solutions. Para monitorar a degradação dos fármacos utilizou-se uma coluna de fase reversa da Supel Casil<sup>TM</sup> LC 018 modelo C18. Como eluente foi utilizada uma solução e 70% de acetonitrila 0,08% de TFA e 30 % de água 0.01% de TFA a um fluxo de  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  com sistema de detecção on-line com UV ( $\lambda = 244 \text{ nm}$  para o PCT e  $259 \text{ nm}$  para o DPN). Os cromatogramas e as curvas analíticas encontram-se no ANEXO 2.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Otimização das condições de funcionamento do sistema de oxidação avançado

#### 4.1.1 Taxa de produção de Ozônio

A Fig. 4.1 mostra os dados de produção do ozonizador IPABRAS em função da vazão e do tempo.



**Figura 4.1.** Dados de produção de ozônio em função do tempo em diferentes vazões de ar (A) 25  $\text{L min}^{-1}$ ; (B) 35  $\text{L min}^{-1}$ .

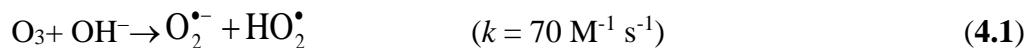
De acordo com a Fig. 4.1 pode-se observar que a concentração de ozônio produzido é dependente da taxa de fluxo utilizada e que a concentração do mesmo varia com o tempo de ozonização. A partir desses dados foi possível calcular a quantidade de ozônio produzida por hora considerando os valores após 60 minutos de funcionamento do reator, já que a produção não é constante com o tempo e tende a estabilizar após 60 minutos de funcionamento. Pode-se observar que após 1 hora de funcionamento do ozonizador tem-se um valor de 900 e 1100 mg h<sup>-1</sup> de produção de ozônio para a vazão 25 e 35 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Dessa forma, foi utilizada uma vazão de 35 mL min<sup>-1</sup> e o processo de degradação era iniciado somente após 1 hora do funcionamento do reator, pois a partir deste período a produção de O<sub>3</sub> tende a estabilizar.

#### **4.2. Estudos de degradação dos fármacos Paracetamol (PCT) e Dipirona (DPN) utilizando-se os processos O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV em diferentes valores de pH**

Nestes experimentos estudou-se o efeito dos processos de ozonização (O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV) em diferentes valores de pH (3, 7 e 12) para a degradação (HPLC) e degradação/mineralização pela remoção da matéria orgânica em solução e os sub-produtos formados (UV254, COT e DQO) e biodegradabilidade (DQO/COT e NOM) dos fármacos DPN e PCT.

A avaliação do efeito do pH é importante porque a ação catalítica dos íons hidroxilas (no caso de pH básico) sobre o ozônio gera radicais HO<sub>2</sub><sup>•</sup> como produtos da decomposição. Os radicais HO<sub>2</sub><sup>•</sup> atuam também sobre o O<sub>3</sub> formando radicais <sup>•</sup>OH, que são mais reativos que o próprio ozônio (Tabela 1.4).

Como já foi discutido na introdução, o pH é uma das mais importantes variáveis no processo de ozonização devido à ação catalítica dos íons hidroxila na decomposição do ozônio (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1985):



A irradiação da água ozonizada produz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que se ioniza e reage com o excesso de ozônio, gerando radicais hidroxila. As reações de formação dos radicais, segundo Momenti (2006), são as seguintes:



Pode-se dizer que o processo O<sub>3</sub>/UV é uma combinação dos processos UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Vários estudos (COELHO, 2008; VASCONCELOS et al., 2009; ORTIZ; WERT; SNYDER, 2010; SKOUMAL et al., 2006; REAL et al., 2010; QUIN et al., 2012; VOGNA et al., 2004; YANG; YU; RAY, 2008; TROVÓ et al., 2012, ANDREOZZI et al., 2003) mostram que a caracterização de efluentes contendo fármacos pode ser efetuada baseada na remoção da absorbância em  $\lambda_{254\text{nm}}$ , estudos de HPLC, do carbono orgânico total (COT) e da demanda química de oxigênio (DQO) em solução.

#### **4.2.1. Fotólise**

A contribuição da fotólise na degradação dos fármacos PCT e DPN em uma solução contendo 50 mg L<sup>-1</sup> dos fármacos foi avaliada, nas mesmas condições dos experimentos realizados como O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV com ajuste de pH igual a 12.

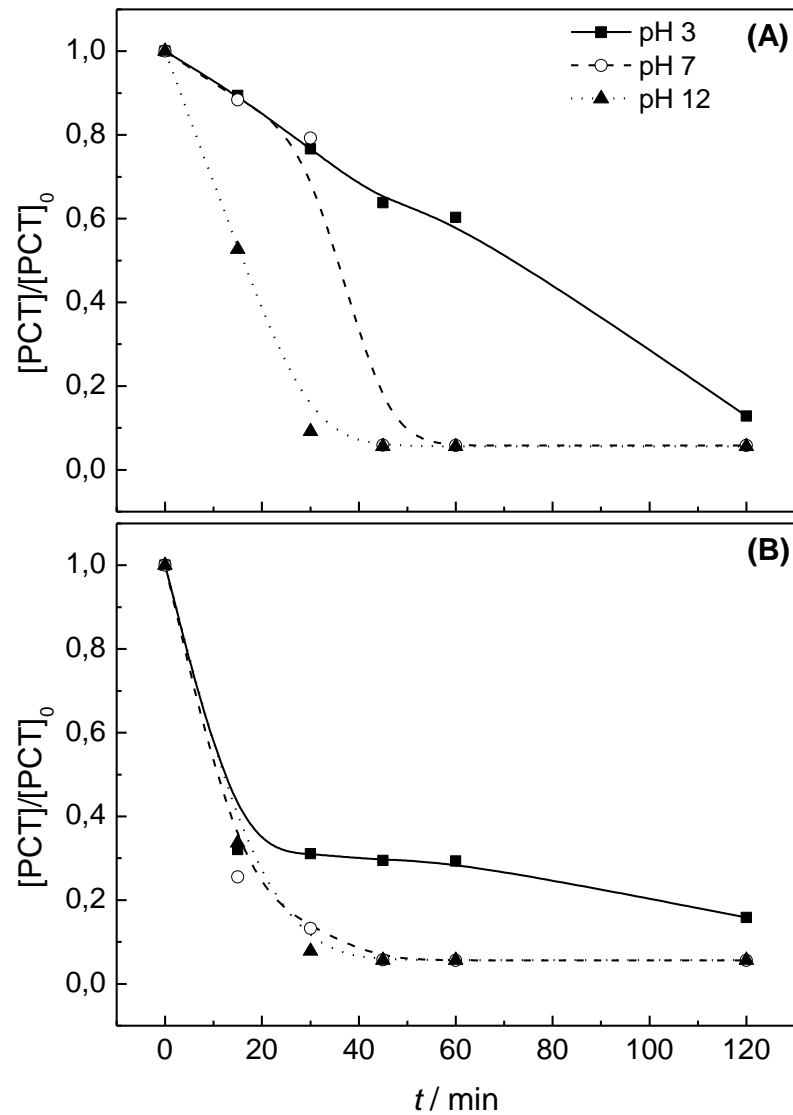
Nos experimentos realizados, a remoção máxima obtida foi de 52% e 67%, a remoção de DQO máxima foi de 15% e 28,2% e a remoção máxima de COT foi de 13 % e 21,1%, respectivamente, para os fármacos PCT e DPN, após 120 min de irradiação. A degradação dos fármacos PCT e DPN pela fotólise pode ser explicada quando se observa o espectro de absorção desses fármacos (Figs 4.2 e 4.3). Nas Figuras 4.2 e 4.3 observa-se que o pico de absorção máxima para o PCT está próximo a 243 nm e do DPN está próximo a 258 nm, mas ambos apresentam uma cauda que vai até 300 nm. Sendo assim, os espectros de absorção dos fármacos e de emissão da lâmpada de mercúrio se sobrepõem, uma vez que a emissão máxima da lâmpada ocorre em 253,7 nm. Portanto, a absorção dos fótons pelos fármacos leva a fotodegradação do mesmo e de forma mais pronunciada do fármaco DPN.

#### **4.2.2 Estudo de degradação dos fármacos**

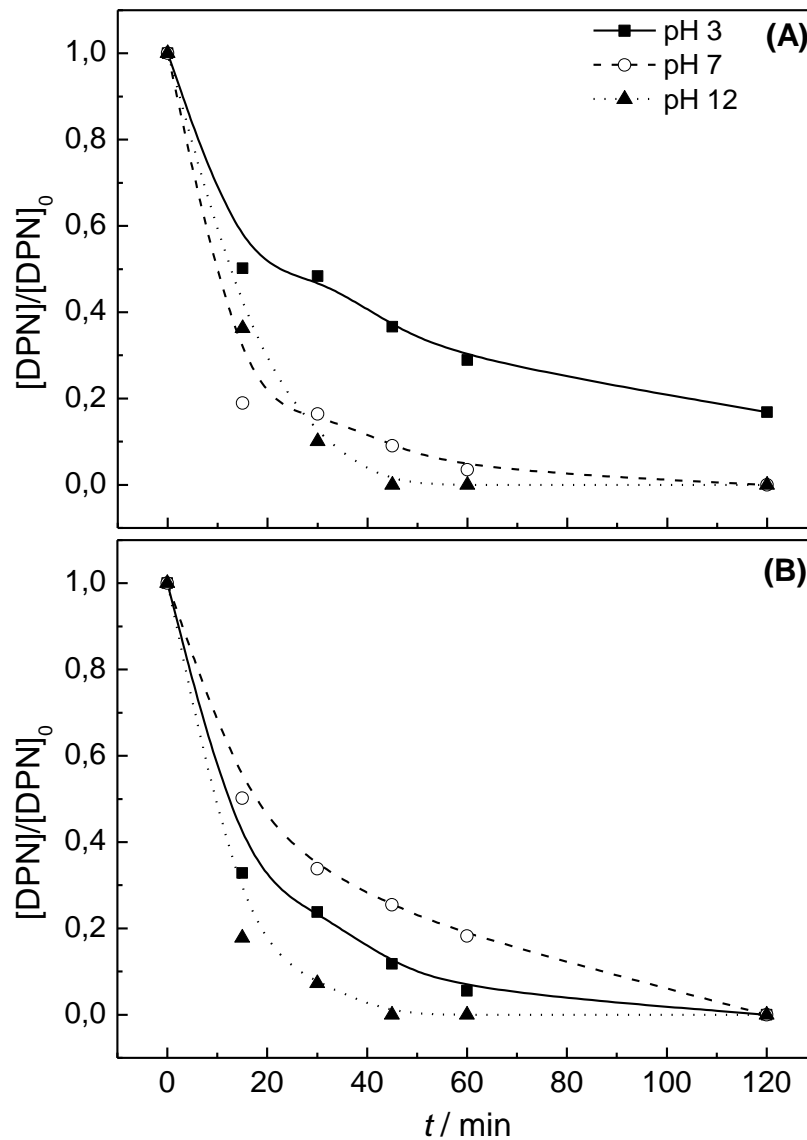
O estudo de degradação dos fármacos foi realizado acompanhando-se o decaimento da concentração dos fármacos em função do tempo e do tipo de tratamento (O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV) para os fármacos PCT e DPN em valores de pH ácido, neutro e básico através das análises de HPLC. Sendo assim, de acordo com o pH da solução é possível avaliar por qual via a oxidação do composto ocorre. Em pH ácido a presença do ozônio molecular é predominante, dessa forma, a oxidação é preferencialmente pela via direta e em pH básico a presença dos radicais •OH é

maior, favorecendo assim a oxidação pela via radicalar. Em pH 7 a oxidação ocorre pela duas vias (COELHO et al., 2009, MAHMOUD, 2006).

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam o perfil do decaimento da concentração normalizada em função do tempo e do tipo de tratamento ( $O_3$  e  $O_3/UV$ ),  $t$ , obtidos para a mesma concentração inicial dos fármacos (PCT e DPN) para diferentes valores do pH.



**Figura 4.2.** Dependência da concentração com o tempo de tratamento e do pH para o fármaco PCT. (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$



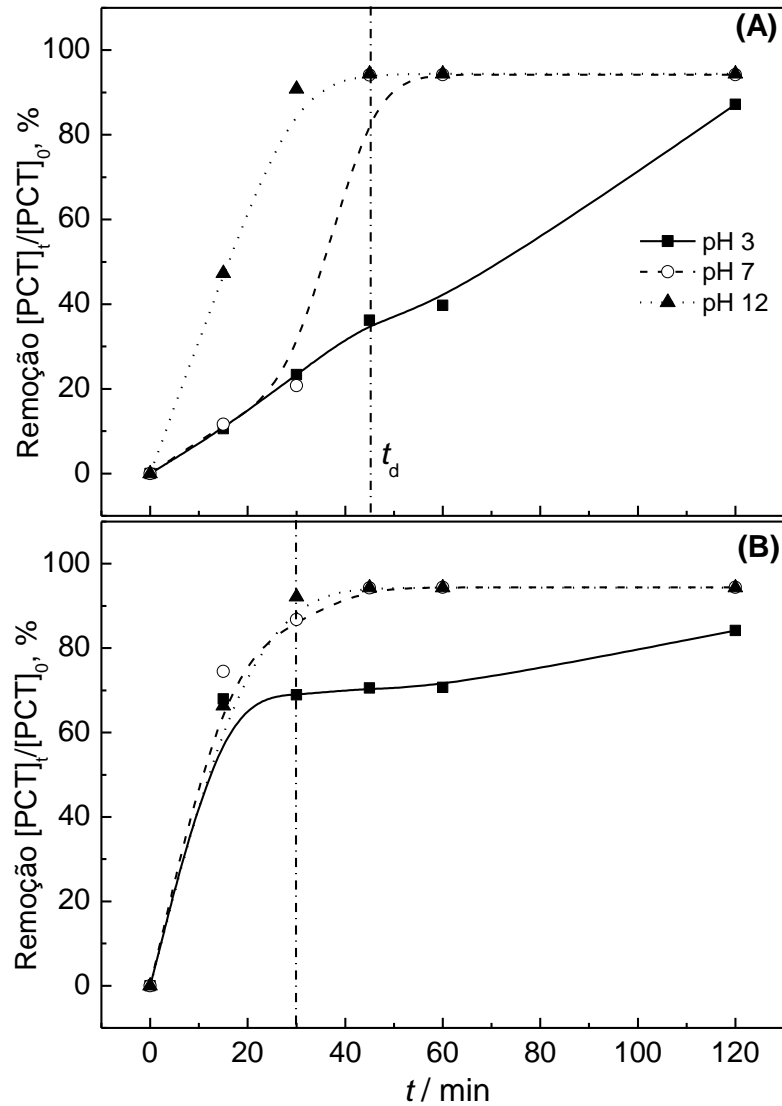
**Figura 4.3.** Dependência da concentração com o tempo de tratamento para o fármaco DPN. (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$

A Fig 4.2 mostra que a velocidade de degradação das amostras ozonizadas com irradiação UV (Figura 4.2B) contendo o fármaco PCT é bastante acentuada no início da reação independente do pH e que após 40 minutos de tratamento há uma estabilização da quantidade de fármaco removida. Já para as amostras ozonizadas (Fig. 4.3A) tem-se que o decaimento é mais lento quando comparado ao processo com irradiação e que em valores de pH 7 e 12 o decaimento é mais acentuado e após 60 minutos há uma estabilização da quantidade de fármaco removida. Já para o fármaco DPN, observa-se que o perfil de concentração é fortemente dependente do pH e que foram necessários 120 minutos para degradação mais eficiente dos fármacos para pH 3 e 7. No entanto, observa-se que o processo em pH 12 é mais acentuado

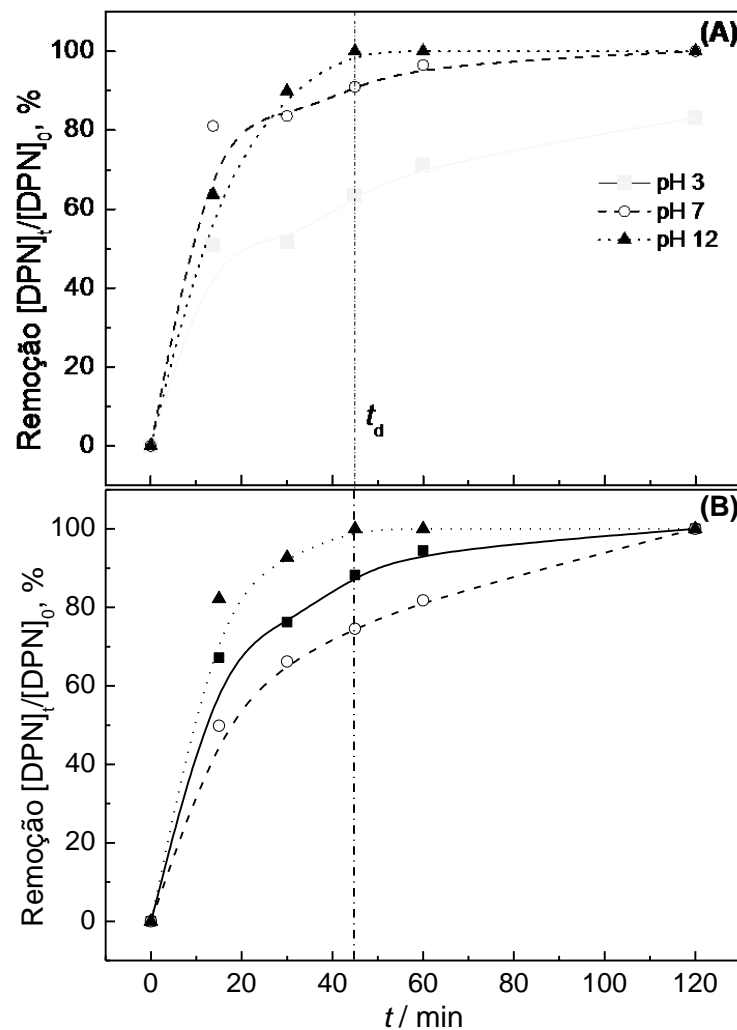


tanto para o tratamento como  $O_3$  quanto para  $O_3/UV$ , além disso, observa-se uma considerável diferença nos valores dos tempos de degradação máxima,  $t_d$ , como mostrado nas Figs. 4.4 e 4.5.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram a porcentagem de degradação dos fármacos PCT e DPN em função do tempo e do tipo de tratamento para diferentes valores de pH.



**Figura 4.4.** Porcentagem de remoção do PCT em função do tempo de tratamento (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .



**Figura 4.5.** Porcentagem de remoção do PCT em função do tempo de tratamento (A)  $\text{O}_3$  e (B)  $\text{O}_3/\text{UV}$ .  $[\text{O}_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram que a porcentagem de remoção são dependentes do pH, do fármaco e do tipo de tratamento. De acordo com estas Figuras, observa-se que a degradação dos fármacos é mais eficiente para o tratamento  $\text{O}_3/\text{UV}$  e observa-se que esta degradação é mais pronunciada em pH 12, e que após 45 minutos há degradação acima de 90% dos fármacos. Já para o tratamento somente com  $\text{O}_3$  observa-se que o tempo de tratamento para remoção do fármaco varia com o pH (ver Tab. 4.1). Já para o fármaco DPN, observa-se que independente do tratamento, em pH 12, obteve-se os menores tempos de degradação máxima,  $t_d$ . A Tabela 4.1 mostra a porcentagem e o tempo de degradação,  $t_d$ , para os fármacos PCT e DPN.

**Tabela 4.1.** Dependência da porcentagem e do tempo de degradação,  $t_d$ , para os fármacos PCT e DPN para os diferentes tratamentos e valores de pH.

Fármaco	PCT						DPN					
	O <sub>3</sub>			O <sub>3</sub> /UV			O <sub>3</sub>			O <sub>3</sub> /UV		
pH	3	7	12	3	7	12	3	7	12	3	7	12
Remoção / %	87,2	94,2	94,4	84,2	94,4	94,3	83,1	100	100	100	100	100
$t_d$ / min	120	45	45	120	30	30	120	60	45	120	60	45

A partir dos dados reunidos na Tabela 4.1 constata-se que os valores de  $t_d$  referentes aos tratamentos em meio básico são bastante superiores aos valores obtidos em pH ácido. Os valores de degradação para o fármaco DPN, tanto em meio básico quanto em neutro, são sempre superiores ao fármaco PCT indicando assim uma influência da natureza do fármaco sobre o processo de destruição dos mesmos.

A degradação dos fármacos das amostras tratadas pelos processos O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV pode ser atribuída tanto a reação direta com a molécula de ozônio quanto ao radical hidroxila (SKOUMAL et al., 2006; MORALES et al., 2012), sendo que o aumento da concentração do radical HO• como consequência do aumento do pH ou da irradiação UV do meio reacional acelera o processo de degradação. Assim, a oxidação indireta menos seletiva via espécies radicalares causa uma remoção mais efetiva do fármaco devido a um intenso ataque eletrofílico aos grupos possuidores de elevada densidade eletrônica.

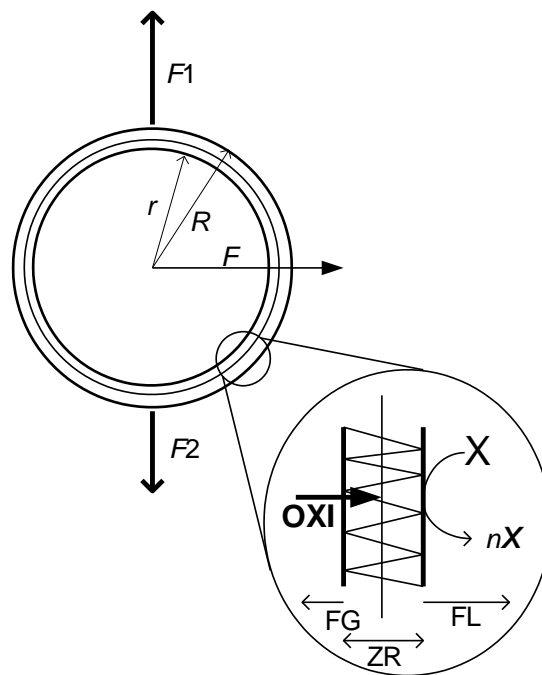
Esta forte remoção dos fármacos é concordante com a literatura (SKOUMAL et al., 2006; VOGNA et al., 2004; RODRÍGUEZ et al., 2012) e mostra que o processo de ozonização apresenta uma grande potencialidade como tecnologia coadjuvante ao tratamento convencional de efluentes baseado no processo biológico (COELHO et al., 2009; ROSAL et al., 2010; HUBER et al., 2005; HOLLENDER et al., 2009).

#### 4.2.3 Estudo cinético de degradação dos fármacos

A concentração do ozônio no meio reacional é dependente dos seguintes fatores (CHU; MA, 2000): (i) velocidade da transferência de massa do ozônio presente na fase gasosa (O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>) para a fase aquosa contendo o composto orgânico dissolvido; (ii) pH do meio reacional e (iii) irradiação UV. A supersaturação do O<sub>3</sub> no Frasco Reacional não é significativa em sistemas onde a reação é mantida em regime aberto (CHU; MA, 2000). Nestes casos, a velocidade do

processo de dissolução do  $O_3$  na fase aquosa é proporcional ao fluxo da mistura gasosa introduzida no Frasco Reator, já que a constante de velocidade da transferência de massa tende a aumentar com a elevação do fluxo gasoso. Outro aspecto importante no processo de ozonização é o fato do pH da solução e da irradiação UV alterar a composição química do meio reacional em decorrência da decomposição do  $O_3$  dissolvido em espécies radicalares altamente reativas (e.g.  $HO^\bullet$ ) (CHU; MA, 2000). Para uma massa constante de ozônio presente na fase gasosa a velocidade da reação de ozonização do fármaco é dependente da eficiência da dispersão das bolhas no Frasco Reacional e da velocidade da reação de decomposição do  $O_3$  em espécies radicalares.

O processo de ozonização de compostos orgânicos pode ser representado pelo modelo do duplo-filme (CARLINS; CLARK, 1982), o qual pode ser representado pelo seguinte esquema:



**Figura 4.6.** Modelo do duplo filme proposto para a interface bolha/solução.

De acordo com o modelo mostrado na Fig. 4.6 a velocidade da reação de ozonização aumenta consideravelmente com a redução do raio da bolha em decorrência de um grande aumento na área da zona reacional ( $ZR$ ) estabelecida na interface bolha/líquido, a qual é dada pela somatória da área superficial das bolhas dispersas em solução. A decomposição de um composto  $X$  em frações  $nX$  é dependente da velocidade de transporte do agente oxidante  $OXI$  da fase gasosa ( $FG$ ) através da interface gás/líquido. Obviamente a velocidade de transporte é

um fator limitante da velocidade de interação entre a espécie X presente na fase líquida (FL) e o OXI. No modelo mostrado na Fig. 4.6  $F_1$  (empuxo) e  $F_2$  (força peso da coluna de líquido sobre a bolha) originam, num instante  $t$  qualquer, o gradiente de força controlador da velocidade de escape da bolha da fase líquida,  $v(t) \propto dF_1/dF_2$ .  $F$  é a força resultante oriunda das forças convectivas responsável pela difusão radial da microbolha.

A cinética de degradação de efluentes contendo fármacos com o ozônio frequentemente segue o modelo de pseudo-primeira ordem com respeito à concentração do fármaco (MORALES et al., 2012; REAL et al., 2010; SKOUMAL et al., 2006; BENITEZ et al., 2011). Experimentalmente, a condição de pseudo-primeira ordem pode ser obtida através da adição de uma concentração constante do ozônio ao meio reacional. A cinética da reação de ozonização de um fármaco pode ser determinada em condições de saturação da concentração do ozônio,  $[O_3]_s$  (REAL et al., 2010; SKOUMAL et al. 2006). Neste caso, o processo de transferência de massa do  $O_3$  da fase gasosa para a fase líquida pode ser desconsiderado já que neste caso a velocidade de consumo do  $O_3$  dissolvido é controlada somente pela velocidade da reação química localizada na zona reacional (ver Fig. 4.6). Assim, considerando-se que, dependendo do pH, a incidência de irradiação UV, presença de  $H_2O_2$ , e metais como Fe(II), Cu(II) a oxidação do fármaco na fase aquosa é devido a oxidação pelas espécies  $O_3$  e, ou  $HO^\bullet$ , a velocidade de consumo do fármaco é descrita pela seguinte expressão cinética (CHU; MA, 2000; VON GUTEN, 2003):

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3}[C][O_3] + k_{OH}[C][HO^\bullet] \quad (4.3)$$

onde  $[C]$  é a concentração do fármaco em solução,  $[O_3]$  e  $[OH^\bullet]$  são as concentrações do ozônio e do radical hidroxila, e  $k_{O_3}$  e  $k_{OH}$  são as respectivas constantes cinéticas de segunda ordem.

Em condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, onde as concentrações do  $O_3$  e do  $HO^\bullet$  são constantes em função do tempo, a eq. 4.3 se reduz a seguinte expressão cinética:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{obs}[C] \quad (4.4)$$

Onde  $k_{obs} = k_{(O_3)}[O_3] + k_{(OH)}[HO^\bullet]$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

De acordo com a eq. 4.4  $k_{\text{obs}}$  e, portanto a velocidade de degradação do fármaco é proporcional às concentrações do  $\text{O}_3$  e do  $\text{HO}^\bullet$ . Isto permite concluir que complicações cinéticas podem ocorrer devido a competição entre os processos de oxidação direta (ozônio molecular) e indireta (radical hidroxila), em virtude de variações do pH da solução, da incidência da irradiação UV, da concentração do fármaco e da concentração de  $\text{O}_3$ .

Considerando-se que num dado intervalo de reação,  $k_{\text{obs}}$  é independente do tempo de reação tem-se que:

$$\int_{C_0}^C \frac{d[C]}{[C]} = -k_{\text{obs}} \int_0^t dt \quad (4.5)$$

Resolvendo-se a eq. 4.5 com respeito as variáveis  $C$  e  $t$  obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -k_{\text{obs}} t \quad (4.6)$$

#### 4.2.3.1 *Investigação da cinética de degradação dos fármacos com ozônio e ozônio/UV*

Diversos valores para as constantes de pseudo-primeira ordem,  $k_{\text{obs}}$ , podem ser encontrados na literatura (COELHO, 2008, MORALES et al., 2012; REAL et al., 2010; SKOUMAL et al., 2006; BENITEZ et al., 2011) sugerindo uma forte dependência da cinética de degradação com as condições experimentais de ozonização. Baseado nos dados da literatura, a cinética de degradação de um efluente com  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$  é afetado pelos seguintes fatores (FRANCO, 2005, MORALES et al., 2012; REAL et al., 2010; SKOUMAL et al., 2006; BENITEZ et al., 2011): (i) natureza química e concentração do fármaco; (ii) pH do meio reacional; (iii) concentração do  $\text{O}_3$  na fase gasosa em contato com a solução e (iv) geometria do sistema difusor de gás (borbulhador) o qual controla o tamanho médio das microbolhas de  $\text{O}_2 + \text{O}_3$ , e, portanto, a velocidade da transferência de massa do ozônio para a fase líquida.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os gráficos do estudo cinético de degradação dos fármacos segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais de  $-\ln([C]/[C]_0)$  vs.  $t$  apresentam uma excelente linearidade em todo o domínio de tempo investigado. As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram os valores de  $k_{\text{obs}}$  e os valores de  $R^2$ . De acordo com as Figs. 4.7, 4.8 e as Tabs. 4.2 e 4.3 os valores de  $k_{\text{obs}}$  são dependente do tipo de tratamento e do pH. A análise do modelo de pseudo-primeira ordem descrito teoricamente pelas eqs. 4.3 a

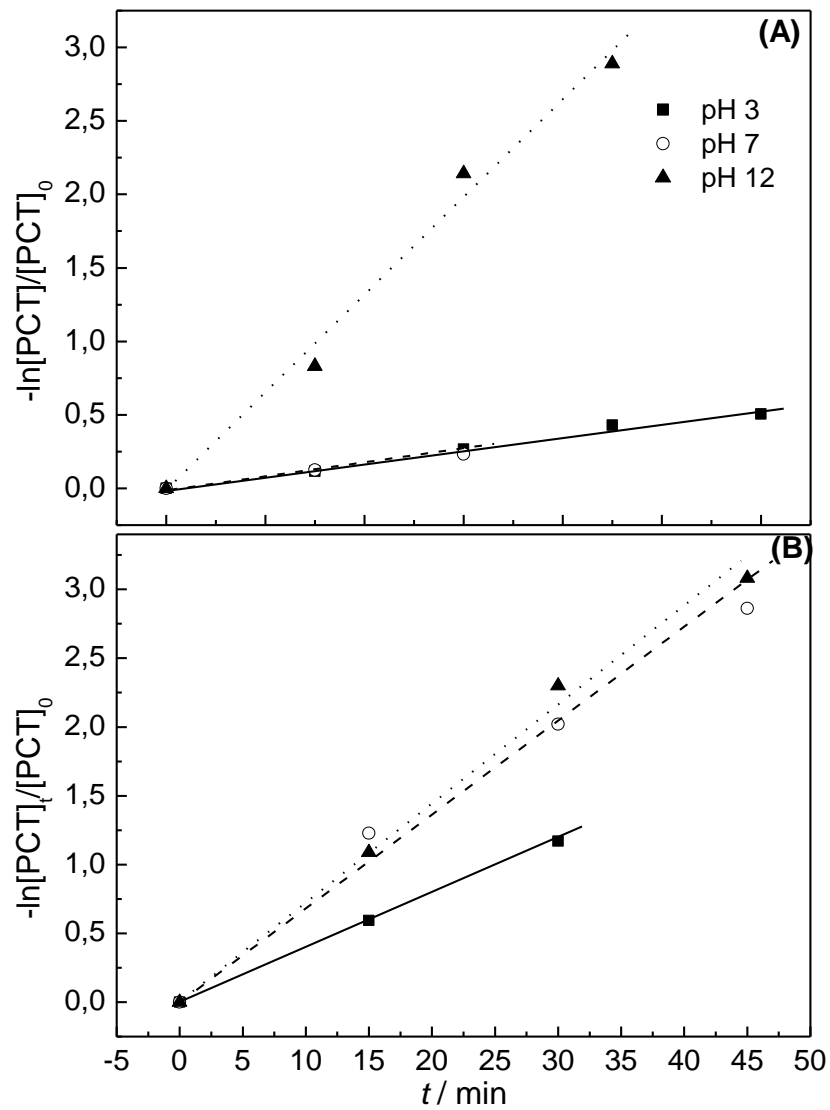
4.6 sugere que este comportamento pode ser causado por fatores como: (i) mudança da natureza química da zona reacional implícita na constante cinética da reação que de acordo com a teoria das colisões proposta por Maxwell e Boltzman é dependente da temperatura, simetria de contato entre as espécies e geometria da ZR; (ii) do pH do meio reacional que afeta a competição entre as distintas constantes aparentes da reação e (iii) irradiação UV que também afeta a competição entre as constantes aparentes da reação.

**Tabela 4.2.** Dependência do  $k_{obs}$  com o tipo de tratamento e o pH para o fármaco PCT.

Tratamento	O <sub>3</sub>			O <sub>3</sub> /UV			
	pH	3	7	12	3	7	12
$k_{obs} \times 10^3/\text{min}^{-1}$		8,90	7,00	66,5	38,9	62,0	69,5
<b>R<sup>2</sup></b>		0,986	0,997	0,999	0,983	0,983	0,990

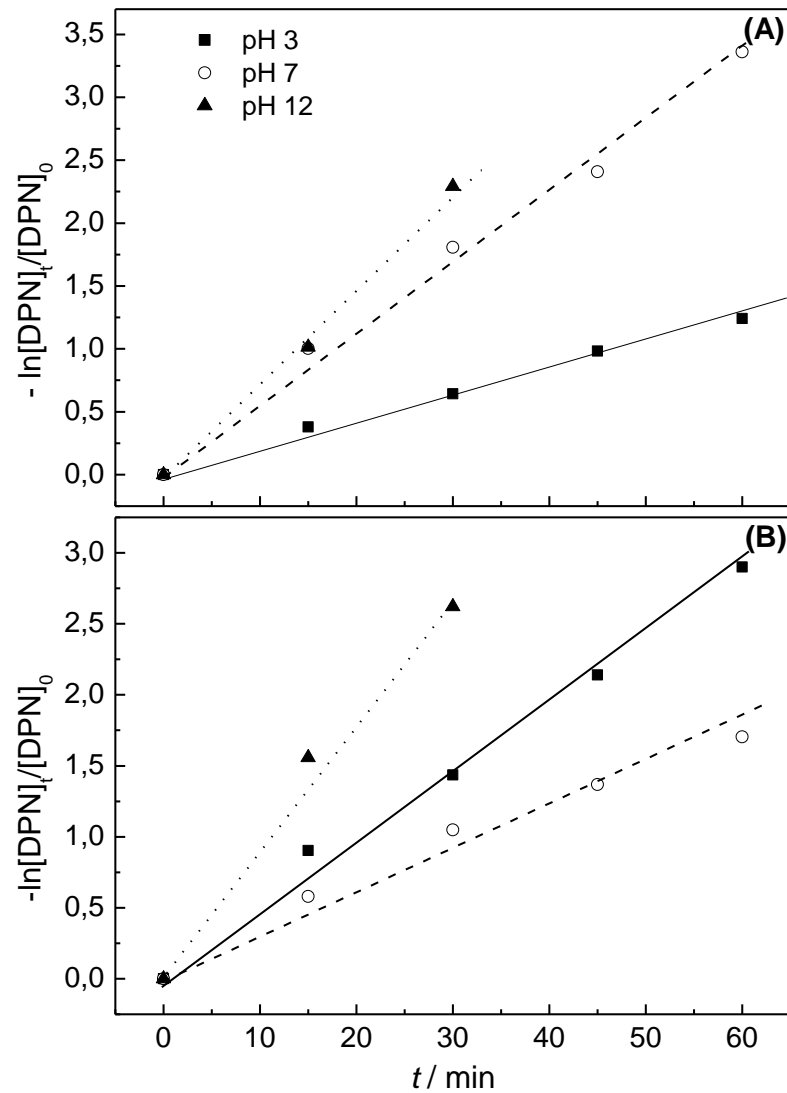
**Tabela 4.3.** Dependência do  $k_{obs}$  com o tipo de tratamento e o pH para os fármaco DPN.

Tratamento	O <sub>3</sub>			O <sub>3</sub> /UV			
	pH	3	7	12	3	7	12
$k_{obs} \times 10^3/\text{min}^{-1}$		20,0	54,1	76,0	46,0	27,0	87,0
<b>R<sup>2</sup></b>		0,995	0,992	0,991	0,993	0,977	0,976



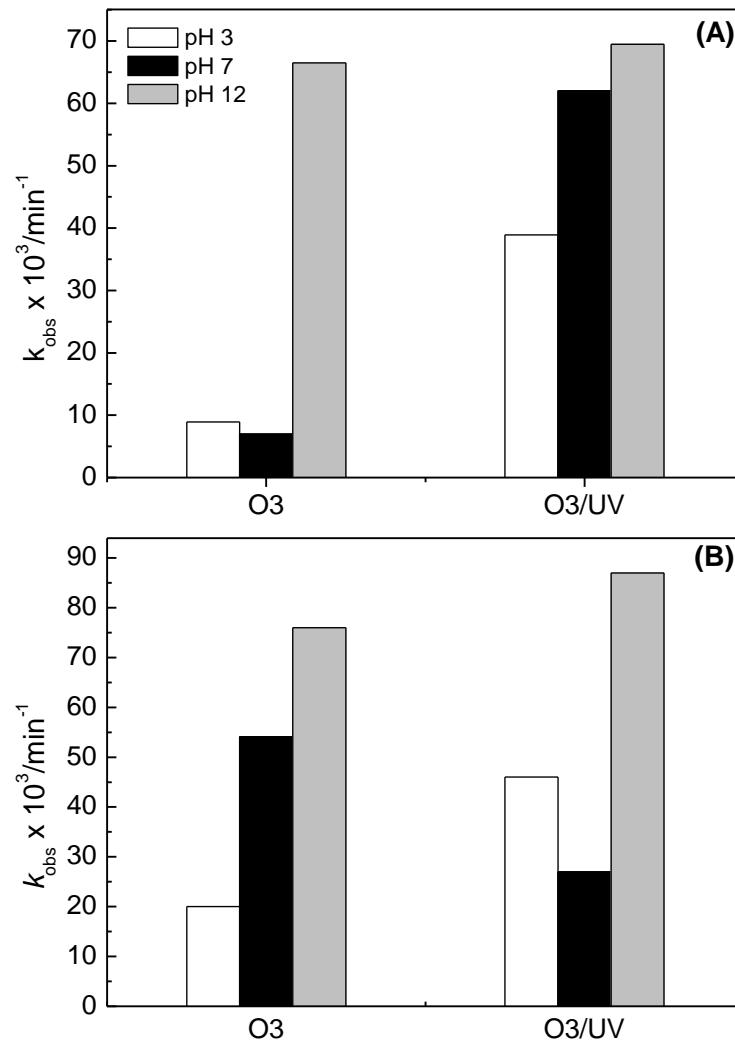
**Fig. 4.7.** Perfil cinético de pseudo-primeira ordem ( $-\ln[PCT]/[PCT]_0$  vs.  $t$ ) para os estudos de degradação do fármaco PCT em diferentes valores de pH e em função do tratamento. (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$ .





**Fig. 4.8.** Perfil cinética de pseudo-primeira ordem ( $-\ln[PCT]/[PCT]_0$  vs.  $t$ ) para os estudos de degradação do fármaco DPN em diferentes valores de pH e em função do tratamento. (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$ .

A Fig. 4.9 mostra a variação das constantes de pseudo-primeira ordem,  $k_{obs}$ , em função do fármaco, do tratamento ( $O_3$  e  $O_3/UV$ ) em diferentes valores de pH.



**Figura 4.9.** Variação das constantes de pseudo-primeira ordem,  $k_{obs}$ , em função da concentração do tratamento ( $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ ) e do pH. (A) PCT; (B) DPN.

De acordo com a Fig.4.9 observa-se que para a maioria dos casos os valores das constantes aumentam em função do pH para cada tratamento, indicando que o aumento da concentração dos radicais hidroxilas no meio reacional aumentam a velocidade do processo e também pode-se observar que para o processo  $\text{O}_3/\text{UV}$  os valores das constantes são superiores aos encontrados para o tratamento somente como  $\text{O}_3$ , independente do pH, também demonstrando que neste processo há uma aumento da quantidade de radicais hidroxila, o que sugere que a velocidade de degradação dos fármacos é dependente da quantidade de radicais formados. É interessante observar que é possível melhorar o processo de degradação dos fármacos em pH ácido com a irradiação UV, já que as constante cinéticas para os processos com irradiação em pH ácido foram superiores aos processos sem UV, já em pH básico, observa-se um aumento, mas ele é não significativo em relação aos valores observados em pH 3, ou

seja, como o ganho é muito pequeno, seria mais viável utilizar somente o processo O<sub>3</sub> (pH 12), considerando somente a remoção do fármaco e não a sua degradação/mineralização.

#### **4.2.4 Investigação da degradação/mineralização dos fármacos através dos parâmetros Abs<sub>254</sub>, DQO e COT**

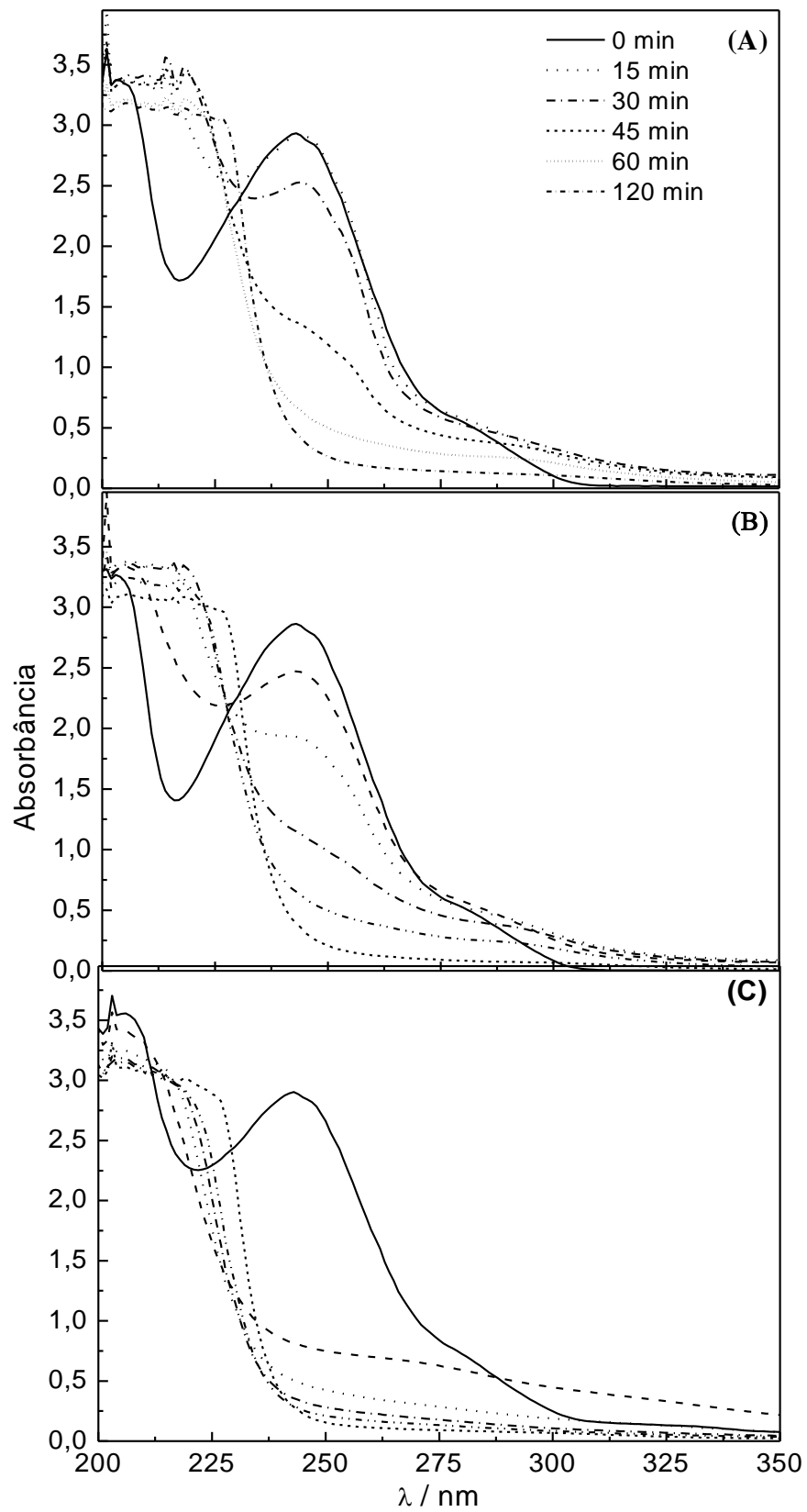
De forma a seguir qualitativamente os intermediários aromáticos ao longo da reação foram feitas medidas da absorbância em 254 nm. A medida da absorbância em 254 nm é um indicativo da quantidade de aromáticos nas águas residuais (RAVIKUMAR; GUROL, 1994).

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro usado para avaliar a quantidade de oxigênio necessária à oxidação por um oxidante forte da matéria orgânica numa determinada amostra (VON SPERLING, 1996). Deste modo, os valores da DQO podem ser associados ao grau de degradação do composto orgânico a partir da determinação da DQO em vários tempos durante o processo de ozonização.

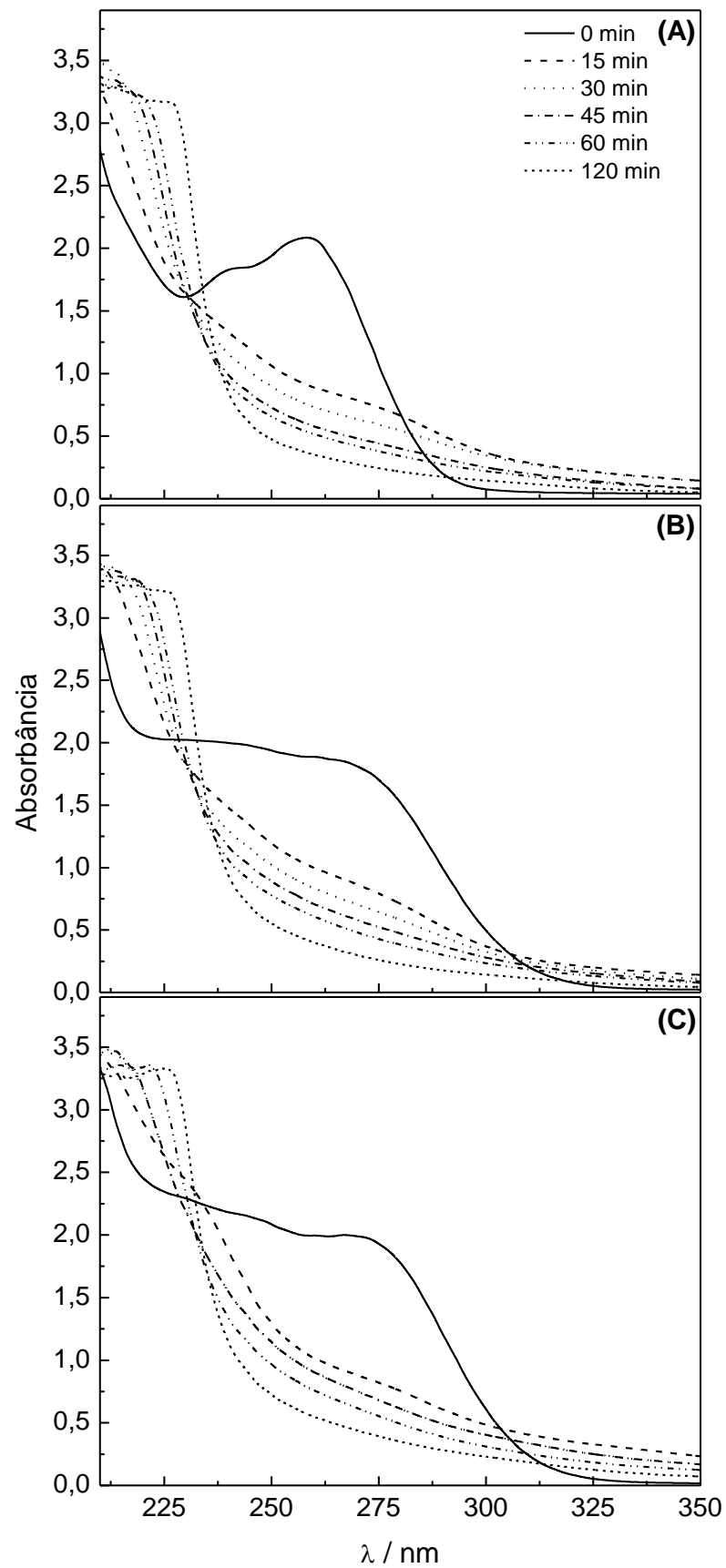
Outro parâmetro bastante empregado na caracterização de efluentes baseia-se na determinação do carbono orgânico total (COT) em solução, o qual mede a quantidade de dióxido de carbono produzida via mineralização da amostra.

As medidas de UV em 254 nm, DQO e COT são complementares e fornecem diferentes informações a respeito do sistema investigado. As medidas de UV em 254 nm é um indicativo da quantidade de aromáticos em função do tempo de tratamento, enquanto que a variação de DQO com o tempo de ozonização visa estimar a suscetibilidade da matéria orgânica a oxidação química e os ensaios de COT fornecem informações referentes à concentração remanescente da matéria orgânica. Estudos mostram que o parâmetro COT é a maneira mais eficiente e viável de calcular a quantidade de matéria orgânica na amostra. No entanto, o conhecimento das frações do COT susceptíveis a oxidação química ou biológica deve ser adquirido a partir do parâmetro DQO.

As Figs. 4.10 e 4.11 mostram gráficos representativos da influência do tempo de tratamento sobre os espectros de absorção dos fármacos para diferentes valores do pH e tratamento.



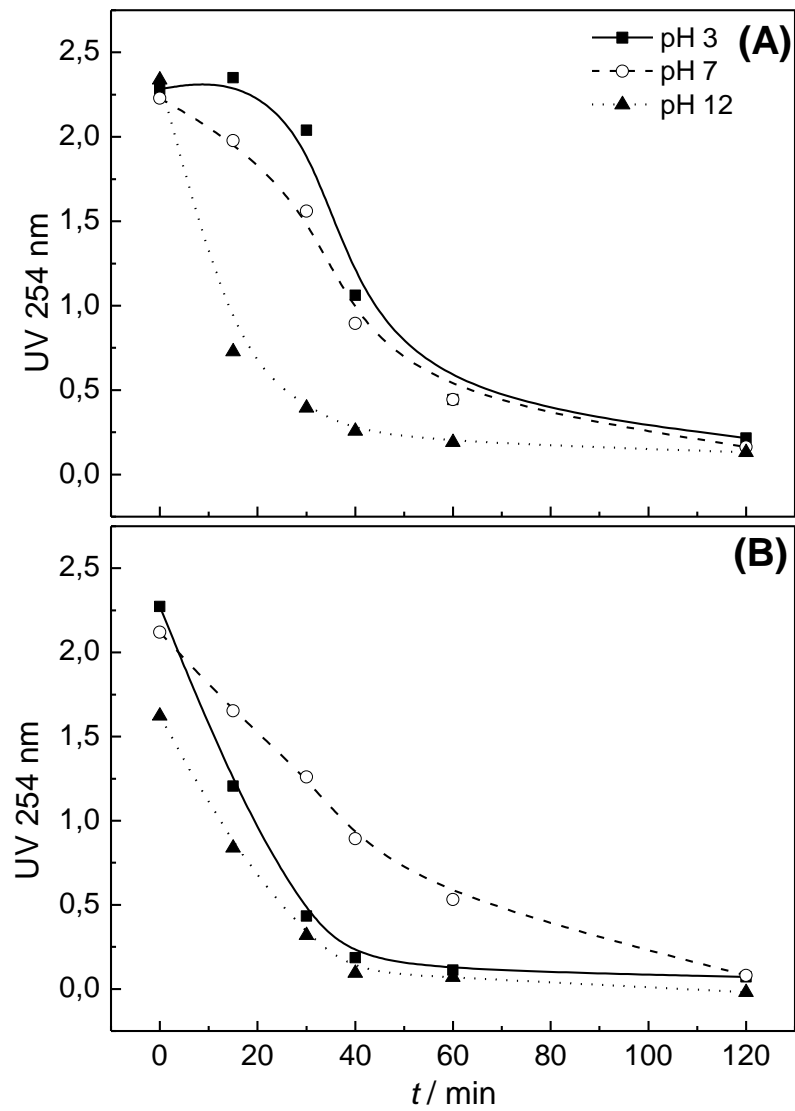
**Figura 4.10.** Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção do PCT. (A) pH 2; (B) pH 7 e (C) pH 12.  $[C]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ .



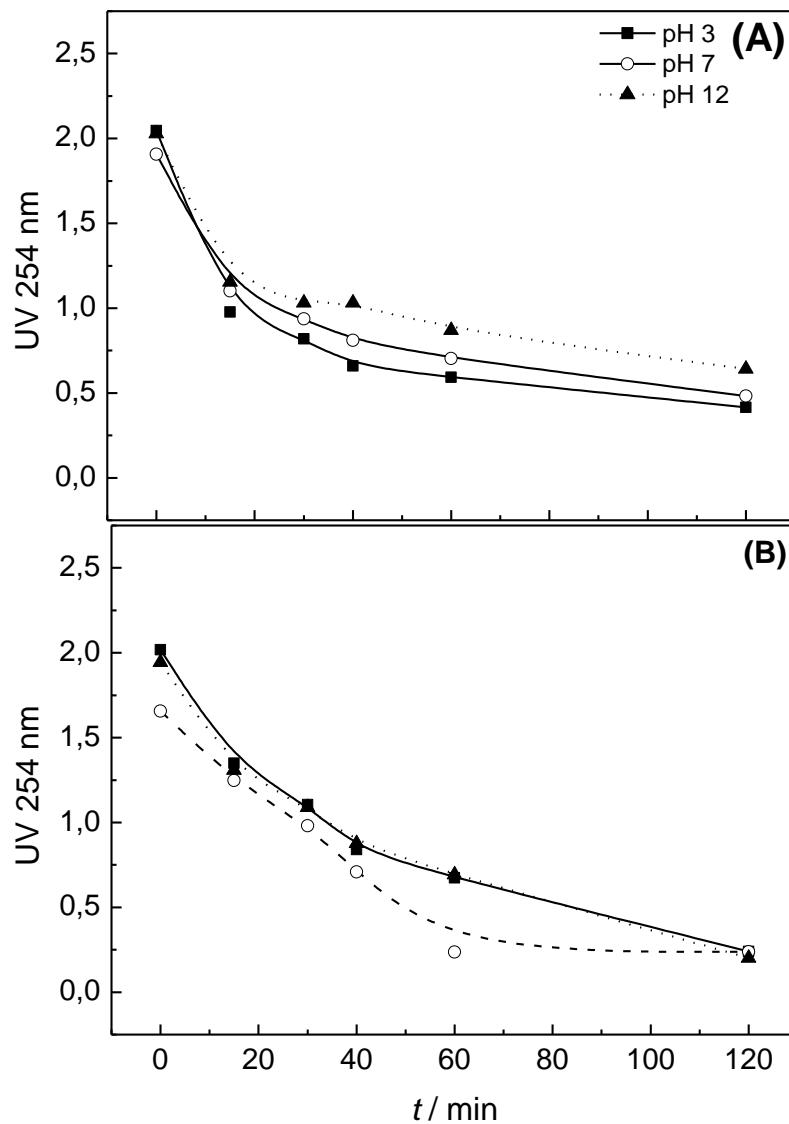
**Figura 4.11.** Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção do DPN. (A) pH 3; (B) pH 7 e (C) pH 12.  $[C]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O estudo espectrofotométrico de degradação das amostras ozonizadas (ver Figs. 4.10 e 4.11) em função do pH permite as seguintes observações: (i) ocorre uma redução da intensidade nas bandas de máxima absorção com o aumento no tempo de tratamento; (ii) o perfil do espectro de absorção muda significativamente à medida que o tempo de ozonização aumenta; (iii) o pH afeta significativamente o espectro de absorção dos fármacos na região de  $\lambda_{\max}$ , (iv) o espectro de absorção dos fármacos sofrem intensas modificações mesmo em baixos tempos de ozonização ( $t < 30$  min) independente do pH; (v) a redução de intensidade na banda de absorção no  $\lambda_{\max}$  com o aumento no tempo de ozonização é mais gradual em pH 3, sendo que esta diminuição é mais intensa para o meio básico.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram a absorbância em 254 nm. De acordo com as figuras 4.12 e 4.13 observa-se uma redução no valor de absorbância, com exceção do fármaco PCT, pH 3 (Fig. 4.12A), onde tem-se uma aumento do valor no tempos iniciais. O aumento na absorbância por ser indicativo de formação de compostos condensados, como já observado por Arslan et al. (2007) ou uma maior presença de ligações duplas ou triplas conjugadas, já que a medida da absorbância em 254 nm também indica a presença dessas ligações. De um modo geral, a diminuição da absorbância é um indicativo da redução da quantidade de anéis aromáticos em solução, indicando que os intermediários também foram destruídos. Para o fármaco PCT (Fig 4.12A) observa-se que há uma redução mais significativa até 60 minutos de tratamento e que o tratamento em pH 12 foi o mais eficiente, já para o fármaco DPN (Fig. 4.13) observou-se que o tratamento com ozonização foi mais eficiente no início do tratamento onde se observa uma diminuição mais acentuada, no entanto, para o tratamento com  $O_3/UV$ , a remoção não foi tão rápida no início, porem os valores obtidos ao final do tratamento são menores, indicando que este seria mais eficiente para remoção dos intermediários.



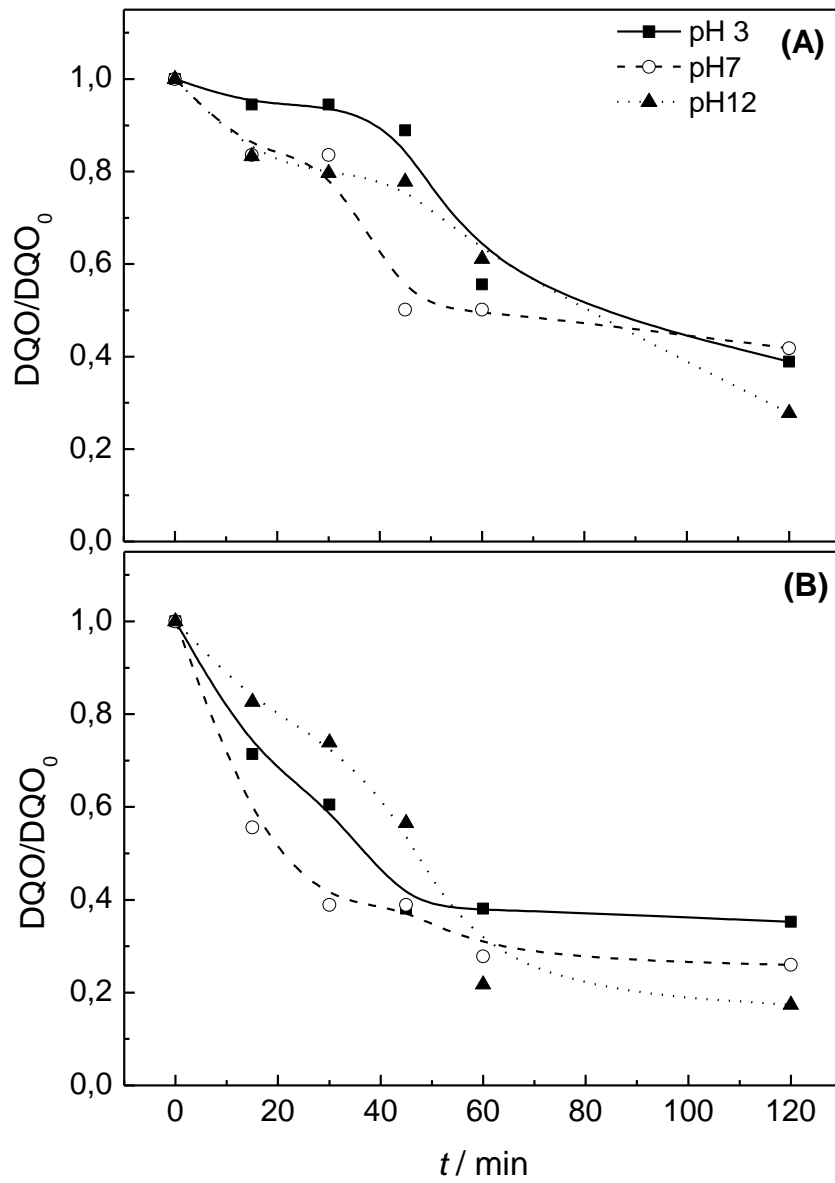
**Figura 4.12.** Absorbância em 254 nm do PCT em função do tempo de tratamento e do pH (A) O<sub>3</sub>/UV e (B) O<sub>3</sub>. [O<sub>3</sub>] = 1,0 g h<sup>-1</sup>.



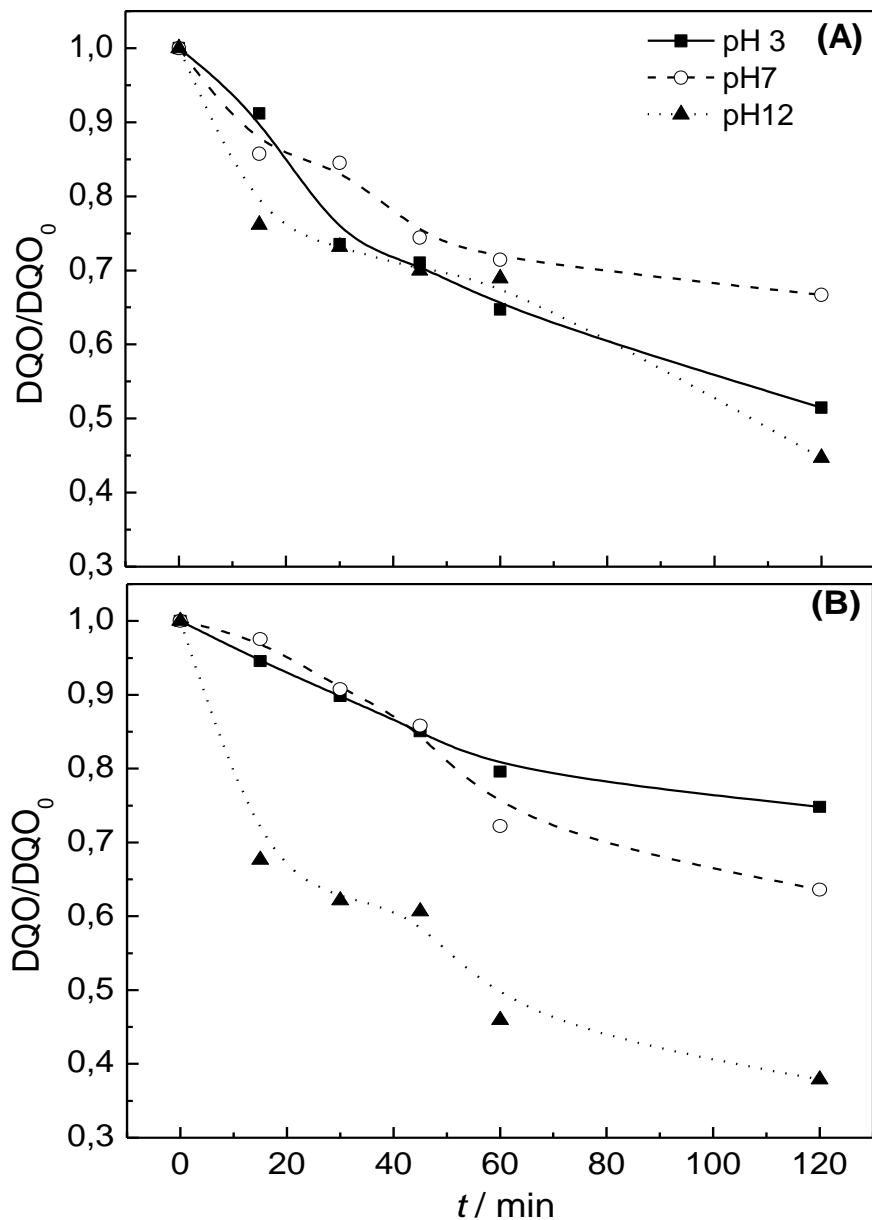
**Figura 4.13.** Absorbância em 254 nm do DPN em função do tempo de tratamento e do pH (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram a variação normalizada da  $DQO/DQO_0$  em função do tempo de tratamento,  $t$ , para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A)  $O_3$  e (B)  $O_3/UV$  em diferentes valores de pH. De acordo com as figuras, pode-se observar que a degradação do fármaco PCT e DPN foi mais acentuada no início do tratamento com  $O_3/UV$  e pH 12.





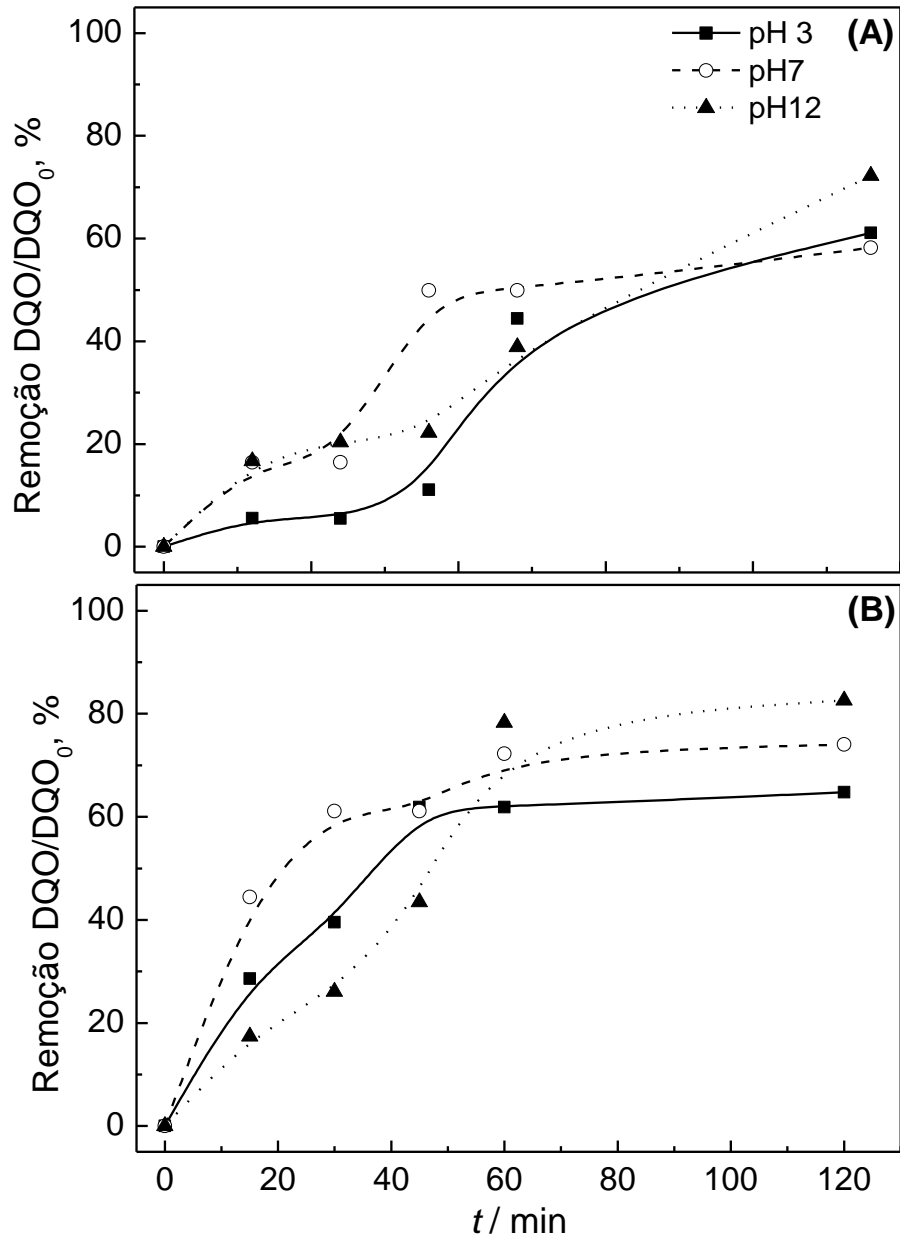
**Figura 4.14.** Variação do DQO com o tempo de tratamento para o fármaco PCT e pH. (A)  $O_3e$  (B)  $O_3/UV$ .  $[O_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $DQO_0 = 206 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .



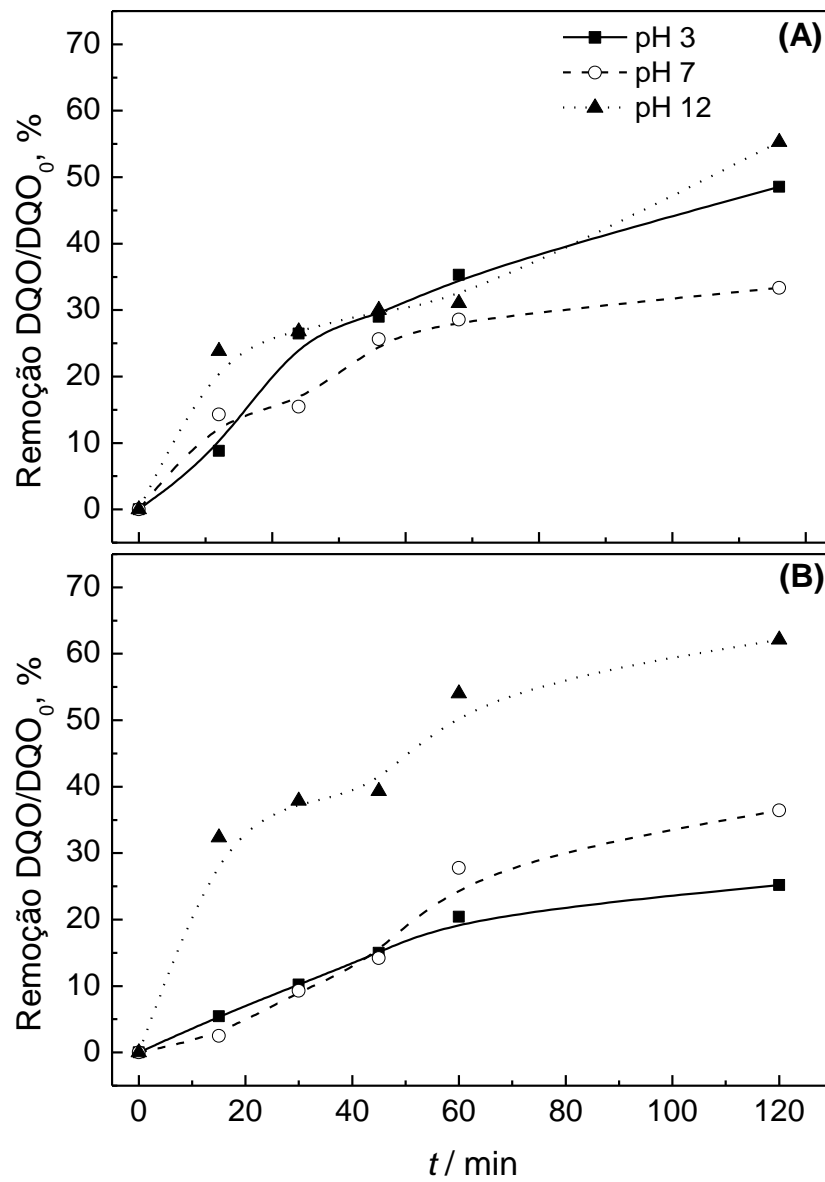
**Figura 4.15.** Variação do DQO com o tempo de tratamento para o fármaco DPN e pH (A) O<sub>3</sub> e (B) O<sub>3</sub>/UV. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. DQO<sub>0</sub> = 170 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram a porcentagem de remoção de DQO em função do tempo de tratamento, para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A) O<sub>3</sub> e (B) O<sub>3</sub>/UV em diferentes valores de pH. A Tabela 4.4 mostra a porcentagem de remoção de DQO para os fármacos PCT e DPN. De acordo com as Figuras 4.16, 4.17 e a Tabela 4.4 observa-se que independente do fármaco e do tipo de tratamento os maiores valores de remoção de DQO foram obtidos em pH 12. De um modo geral, observa-se que houve uma remoção significativa da

DQO, demonstrando que os tratamentos, além de destruírem o composto inicial, também removem parcialmente os intermediários de reação.



**Figura 4.16.** Porcentagem de remoção de DQO com o tempo de tratamento e pH para o fármaco PCT.(A) O<sub>3</sub>; (B) O<sub>3</sub>/UV. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. DQO<sub>0</sub> = 206 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

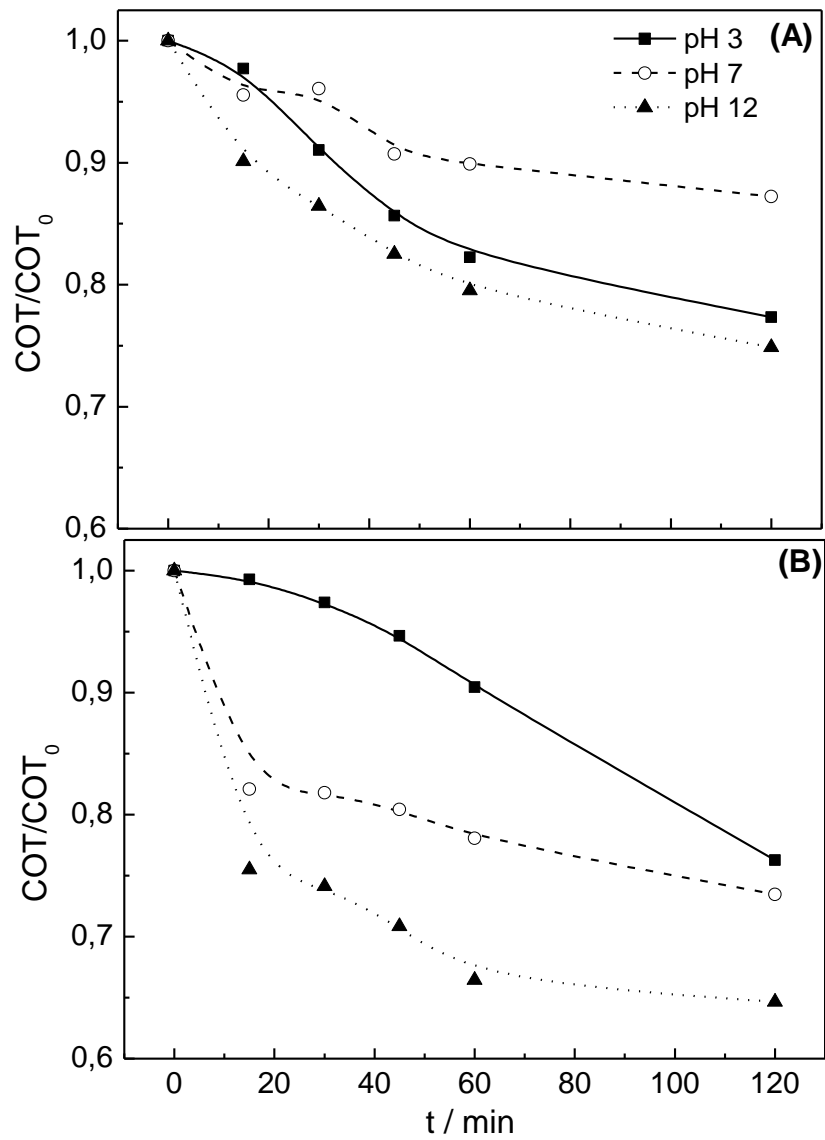


**Figura 4.17.** Porcentagem de remoção do DQO com o tempo de tratamento e pH para o fármaco DPN.(A) O<sub>3</sub>; (B) O<sub>3</sub>/UV. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. DQO<sub>0</sub> = 170 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

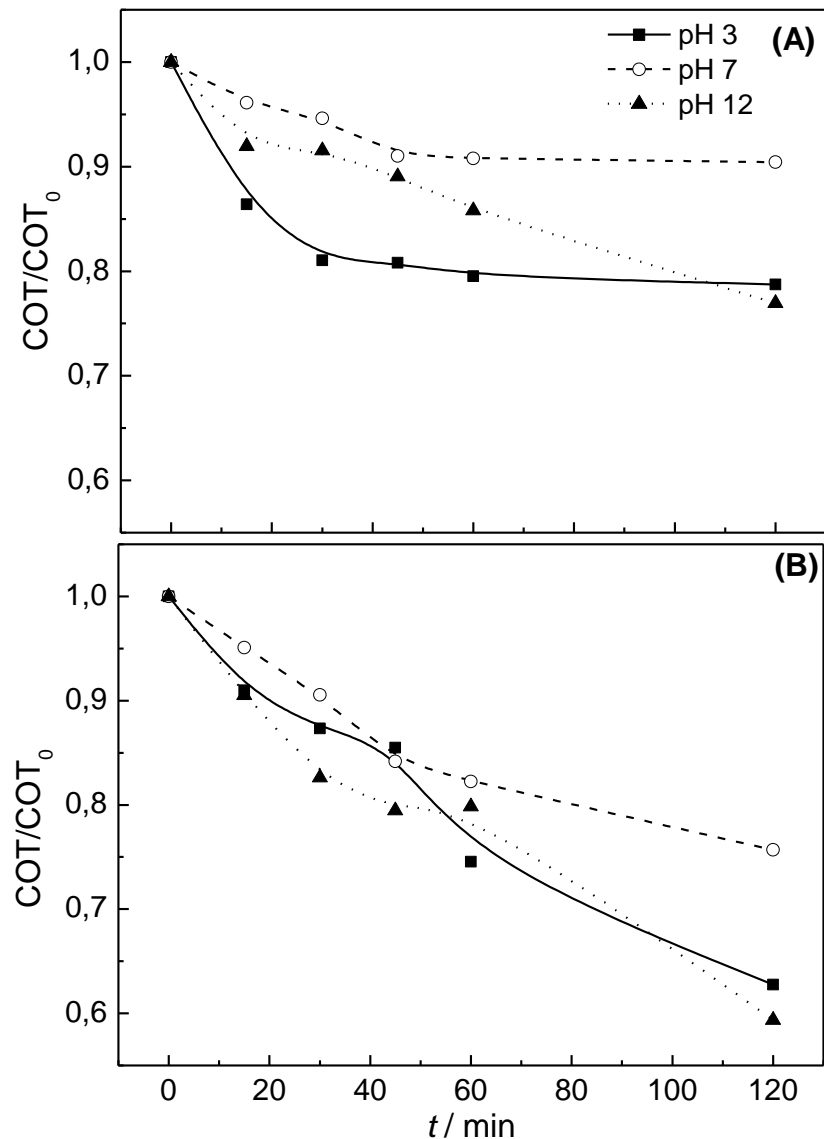
**Tabela 4.4.** Porcentagem de remoção de DQO e COT dos fármacos PCT e DPN para os tratamentos com O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV em diferentes valores de pH.

<b>Fármaco</b>	<b>PCT</b>						<b>DPN</b>					
<b>Tratamento</b>	<b>O<sub>3</sub></b>			<b>O<sub>3</sub>/UV</b>			<b>O<sub>3</sub></b>			<b>O<sub>3</sub>/UV</b>		
<b>pH</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>12</b>
<b>Remoção DQO / %</b>	61,1	52,2	72,2	64,8	74,1	82,6	48,5	33,3	55,3	25,2	36,4	62,1
<b>Remoção COT / %</b>	22,6	12,8	25,1	23,7	26,5	35,5	9,6	21,3	23,0	37,4	24,3	40,6

De acordo com as Figuras, pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos em valores de pH básico e também uma cinética maior de remoção nesta condição, além disso, observa-se que independe do fármaco ou do tratamento os valores foram menores quando comparados com a remoção de DQO.



**Figura 4.18.** Variação do COT com o tempo de ozonização e pH para o fármaco PCT (A) O<sub>3</sub> (B) O<sub>3</sub>/UV . [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. COT<sub>0</sub> = 33,0mgC L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

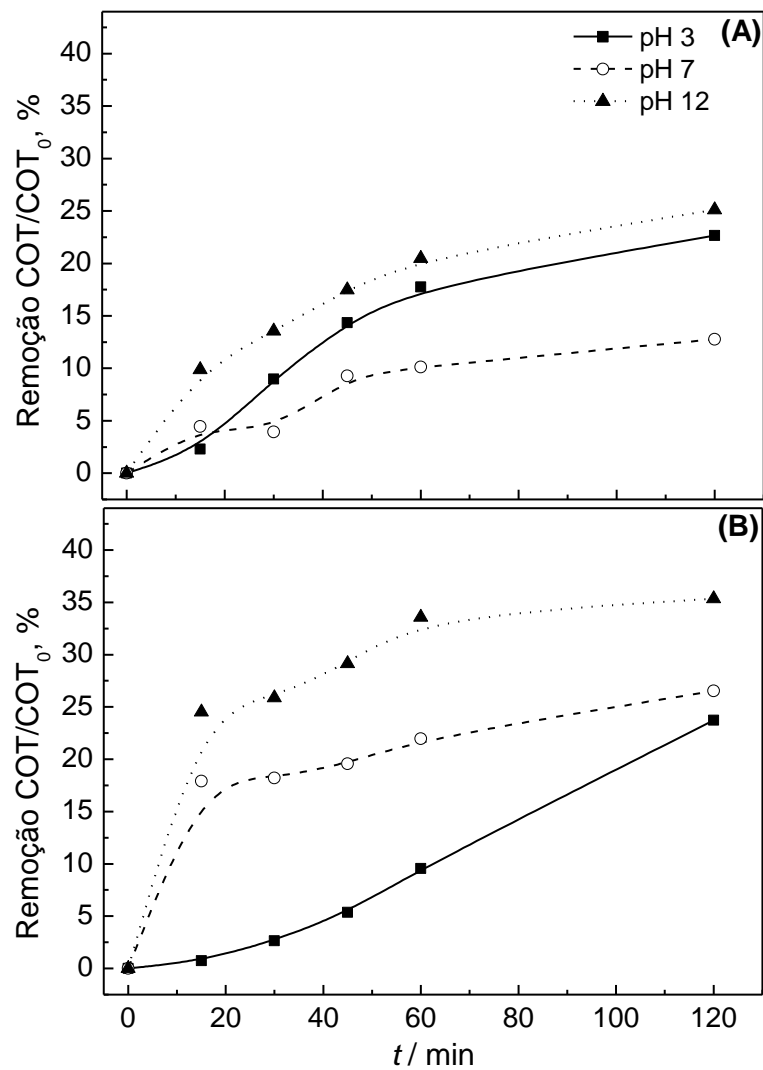


**Figura 4.19.** Variação do COT com o tempo de ozonização e pH para o fármaco DPN (A) O<sub>3</sub>(B) O<sub>3</sub>/UV . [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. COT<sub>0</sub> = 31,0 mgC L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram a porcentagem de remoção de COT em função do tempo de tratamento, para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A) O<sub>3</sub> e (B) O<sub>3</sub>/UV em diferentes valores de pH. A Tabela 4.4 mostra a porcentagem de remoção de COT para os fármacos PCT e DPN. De acordo com as Figuras 4.20, 4.21 e a Tabela 4.4 observa-se que independente do fármaco e do tipo de tratamento os maiores valores de remoção de COT foram obtidos em pH 12. De um modo geral, observa-se que para todos os casos investigados a remoção de COT foi menor do que de DQO, demonstrando que os fármacos são destruídos, no entanto, a remoção dos fragmentos é menos eficiente, onde observou-se uma remoção de COT máxima de 35% e 40%, respectivamente para o PCT e DPN, para o tratamento com O<sub>3</sub>/UV, em

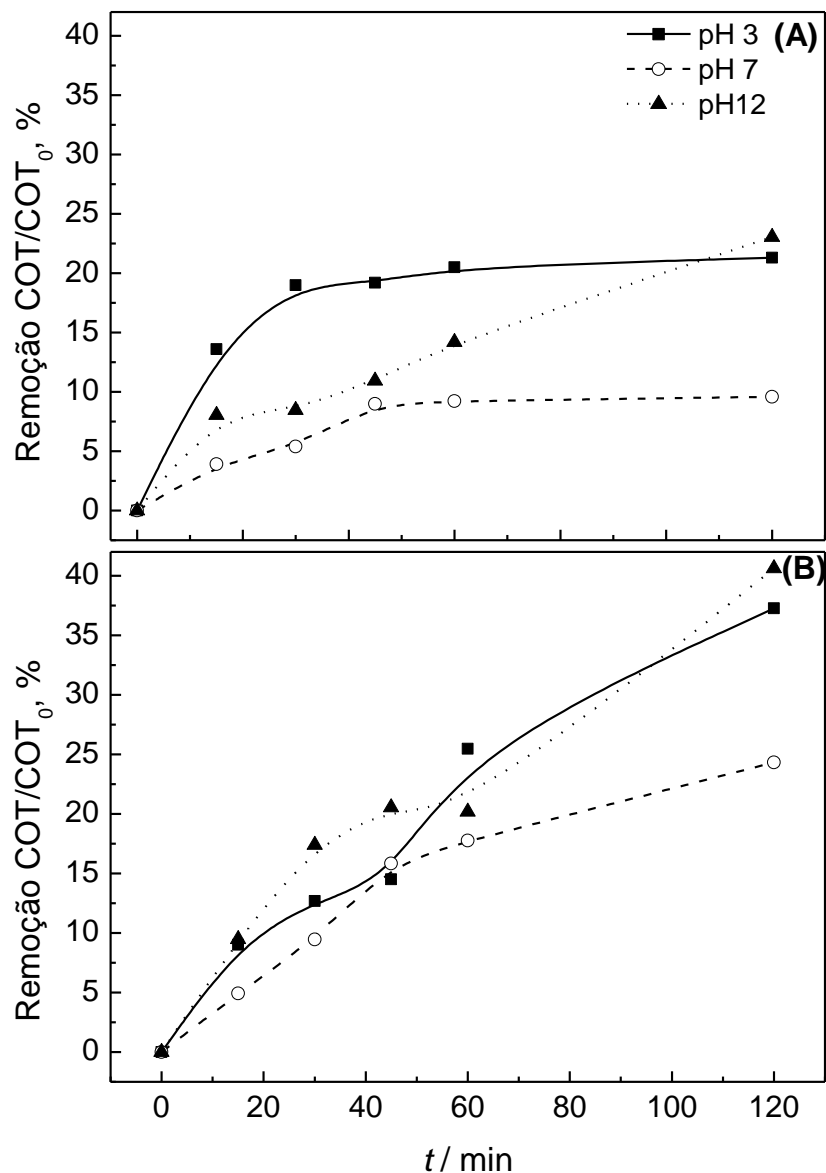
pH 12. Os resultados dos estudos de COT estão em uma boa concordância com a literatura. Por exemplo, Skoumal (2006) e Andreozzi et al. (2003) constataram a remoção de 30% no COT através da ozonização de amostras de PCT. Diferentes autores (COELHO, 2008; VOGNA et al., 2004; VASCONCELOS et al., 2009) também observaram valores semelhantes no tratamento com ozônio para diferentes fármacos.

De acordo com Coelho (2008) uma explicação seria devido a presença de ácidos orgânicos (p.e. ácido acético, fórmico, maléico, etc) que formam durante os processos de tratamento investigados e são altamente resistentes ao tratamento. Em estudo realizado, Coelho (2008) quantificou que 24% do valor final de COT referia-se aos ácidos orgânicos quando realizou a ozonização do composto diclofenaco.



**Figura 4.20.** Porcentagem de remoção do COT com o tempo de tratamento e pH para o fármaco PCT. (A) O<sub>3</sub>; (B) O<sub>3</sub>/UV. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. COT<sub>0</sub> = 33 mg L<sup>-1</sup>. T = 28°C.





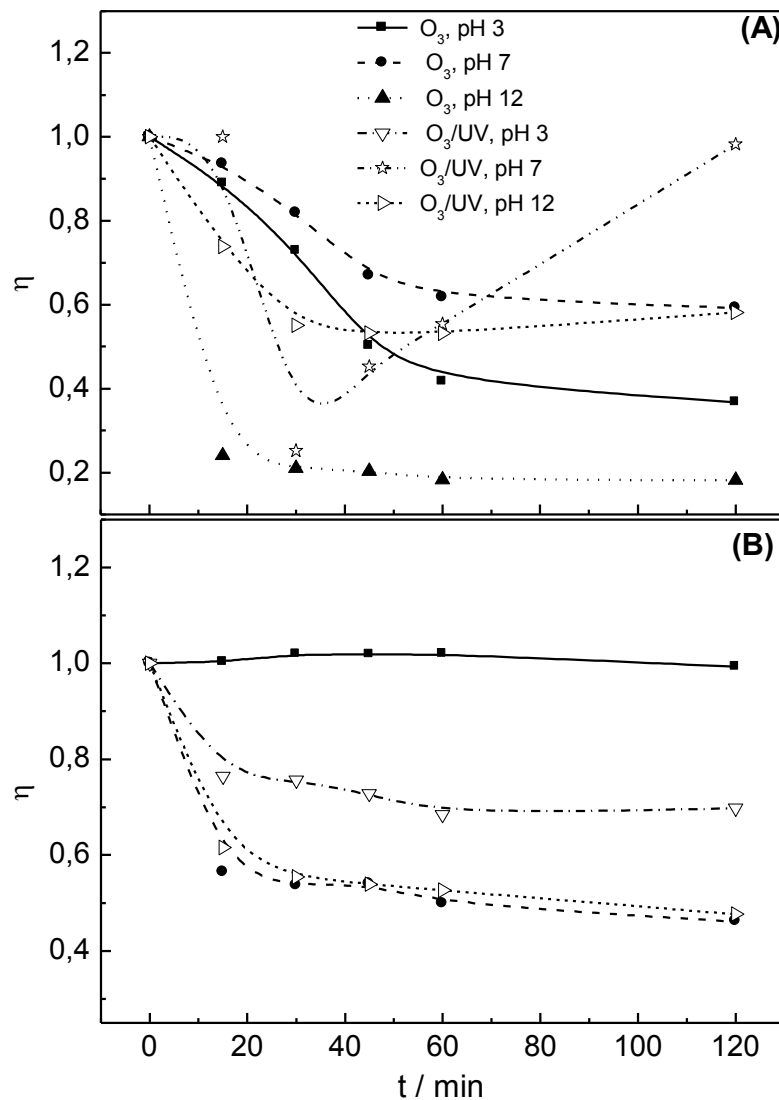
**Figura 4.21.** Porcentagem de remoção do COT com o tempo de tratamento e pH para o fármaco DPN. (A) O<sub>3</sub>; (B) O<sub>3</sub>/UV. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. COT<sub>0</sub> = 31 mg L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

A análise das Figs. 4.16 e 4.17 e da Tab. 4.4 revela que em pH básico a remoção tanto da DQO quanto de COT é mais pronunciada do que em pH neutro e ácido. A diferença observada nestes estudos pode ser atribuída ao fato que em básico há um predomínio da reação indireta dos radicais formados a partir do O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV com as moléculas de PCT e DPN. Este é um processo não seletivo que leva a um ataque simultâneo às diferentes regiões (grupos ou ligações) da molécula dos fármacos e aos subprodutos da oxidação.

Estes dados mostram que o processo de oxidação em meio neutro e ácido é eficiente somente para a degradação dos fármacos, já que os valores do COT permanecem altos para tempos de reação superiores a esta condição. Contrariamente a este caso, em elevados valores

do pH a degradação das amostras é acompanhada por uma concomitante redução nos valores do COT, sendo que para  $t > t_d$  os valores destes parâmetros apresentam uma redução com o aumento no tempo de tratamento. Observou-se que para a degradação/mineralização a melhor condição seria o processo  $O_3/UV$  em pH 12. Portanto, os resultados desta investigação permitem concluir que a oxidação direta com a molécula de ozônio atua oxidando a molécula, já a oxidação indireta via radical hidroxila atua oxidando tanto os centros ressonantes da molécula dos fármacos como também seus fragmentos provenientes das sucessivas etapas de oxidação resultando numa redução nos valores do DQO e do COT.

Além da taxa de mineralização, o consumo de ozônio em função do tempo de tratamento também pode ser utilizado como parâmetro para se caracterizar os processos de ozonização estudados (MAHMOUD, 2006; FRANCO, 2005). A Fig. 4.22 mostra a variação no consumo de ozônio durante o tratamento de uma solução de PCT e DPN a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , com pH inicial 3, 7 e 12 na presença e ausência de radiação UV. Nesta Figura, pode-se notar que há um grande consumo de ozônio nos primeiros 20 minutos de tratamento, sendo que, após este tempo, a variação na concentração de ozônio consumido diminui, tendendo para uma situação onde não há mais consumo deste gás.



**Figura 4.22.** Variação do ozônio consumido em função do tempo de ozonização ( $O_3$  e  $O_3/UV$ ) de soluções contendo os fármacos PCT e DPN em diferentes valores de pH. (A) PCT(B) DPN.  $[PCT] = [DPN] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .  $[O_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .

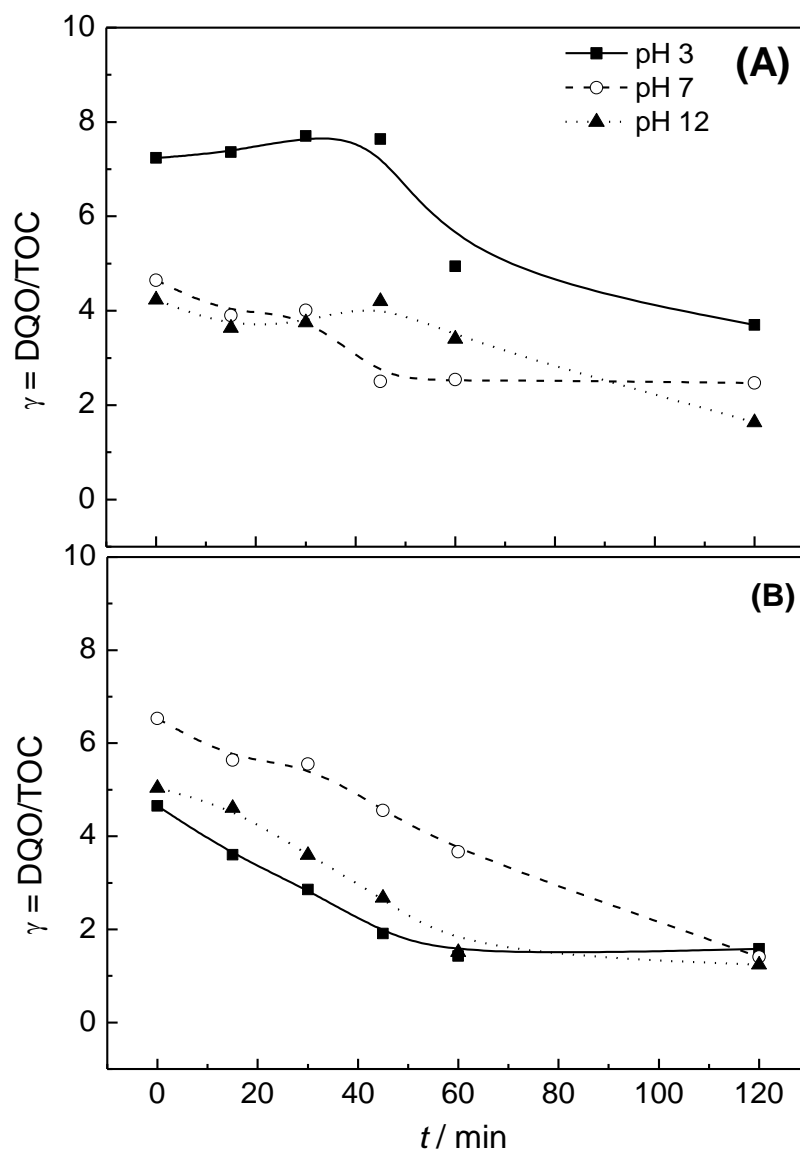
#### 4.2.5. Avaliação da susceptibilidade a biodegradabilidade dos fármacos PCT e DPN

##### 4.2.5.1 Razão DQO/COT

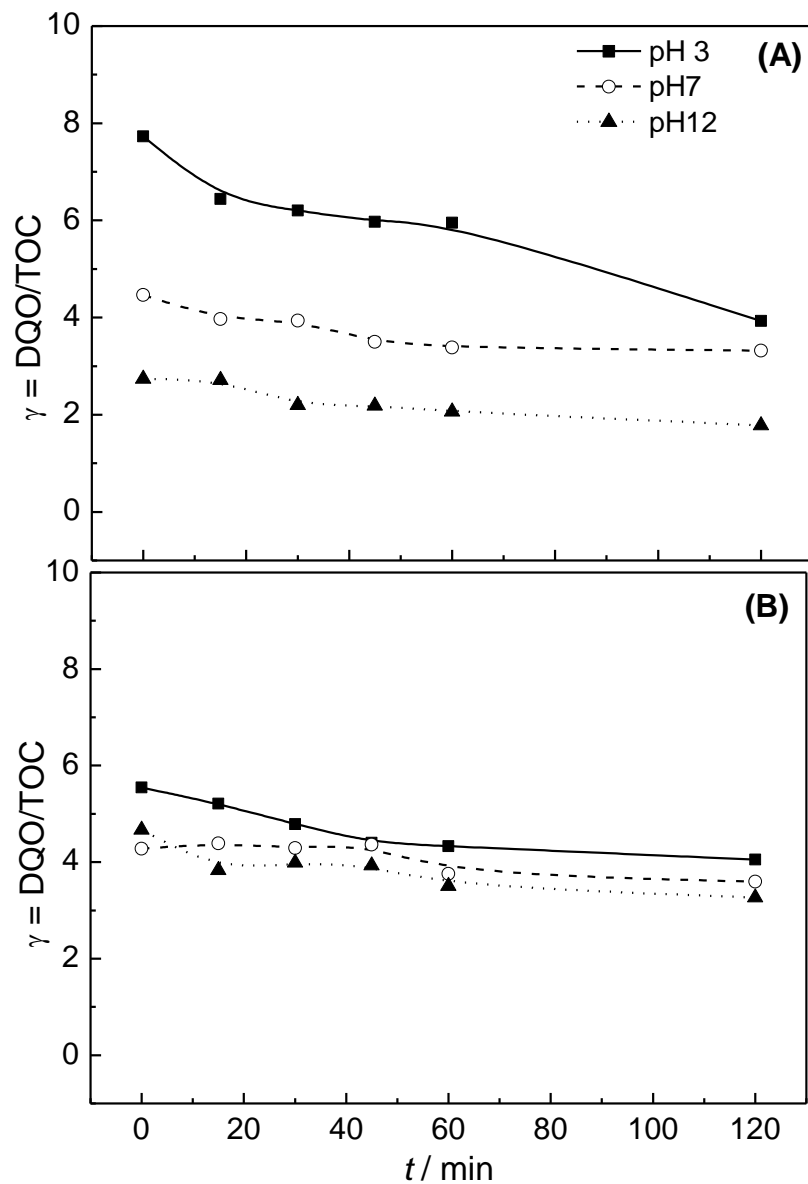
Outro parâmetro importante é a razão DQO/COT porque fornece a informação de como as substâncias químicas presentes no meio se tornam mais oxidadas. Quanto menor essa razão, mais oxidada se encontra a amostra. De acordo com a literatura (MARCO et al., 1997) a razão entre os valores da DQO e do COT ( $\gamma = \text{DQO/COT}$ ), pode ser utilizada como um parâmetro representativo do processo de degradação. O parâmetro  $\gamma$  fornece informações a respeito do quanto a substância química dissolvida pode tornar-se mais facilmente oxidável, sendo que baixos valores de  $\gamma$  são característicos de um aumento na susceptibilidade à oxidação da matéria

orgânica. Por exemplo, compostos do tipo alceno apresentam valores de  $\gamma$  no intervalo de 4,0 e 5,3, enquanto que compostos mais susceptíveis à oxidação (p. ex. ácido oxálico) apresentam um valor de  $\gamma$  normalmente ao redor de 0,6.

As Figs. 4.23 e 4.24 mostram a variação de  $\gamma$  em função do tempo de tratamento,  $t$ , e do pH para a mesma concentração inicial dos fármacos PCT e DPN. As Figuras 4.23 e 4.24 mostram um visível decaimento de  $\gamma$  com o tempo de ozonização, principalmente em elevados valores do pH. Este comportamento indica que após 120 min de ozonização os subprodutos da oxidação são mais susceptíveis a posterior oxidação por processos biológicos do que a molécula dos fármacos.



**Figura 4.23.** Variação do parâmetro  $\gamma$  com o tempo de reação de amostras do fármaco PCT em função do tratamento (A)  $\text{O}_3$  e (B)  $\text{O}_3/\text{UV}$ .



**Figura 2.24:** Variação do parâmetro  $\gamma$  com o tempo de reação de amostras do fármaco DPN em função do tratamento (A)  $\text{O}_3$  e (B)  $\text{O}_3/\text{UV}$ .

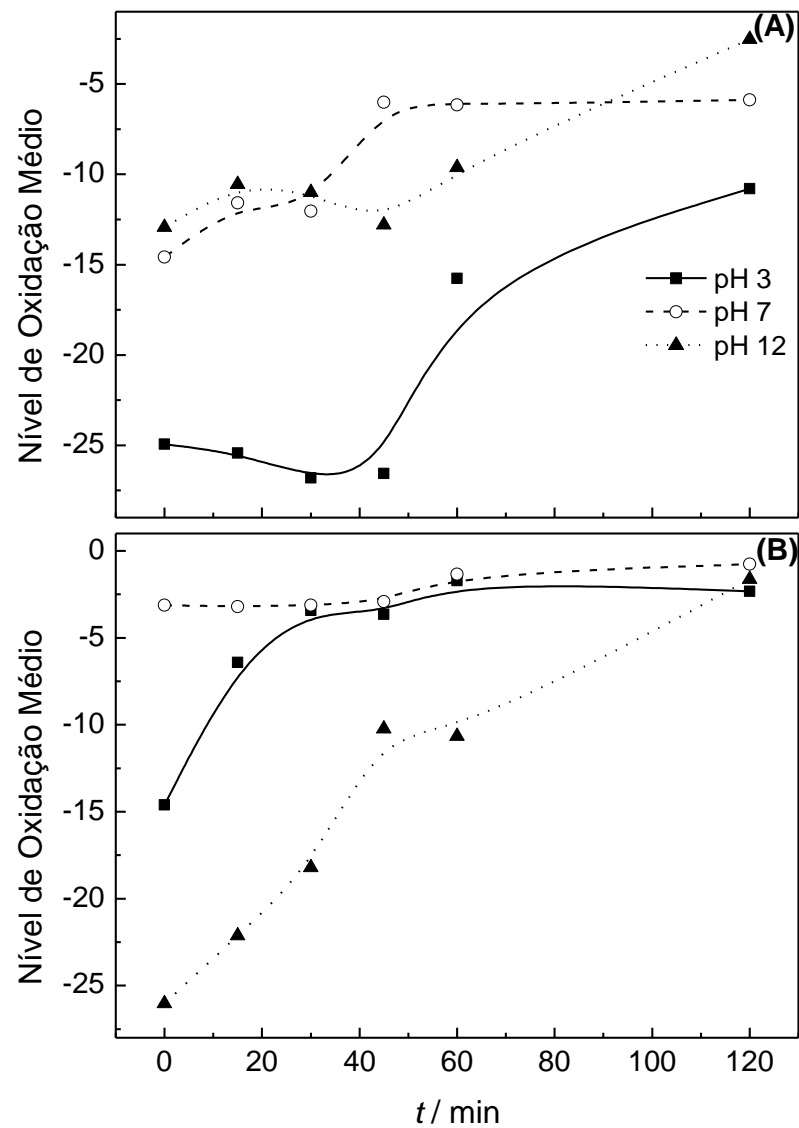
Estes resultados são promissores já que os valores de  $\gamma$  são baixos, ou seja, o processo de ozonização pode resultar num considerável aumento da susceptibilidade de oxidação da matéria orgânica, tornando assim possível um uso eficiente do processo biológico após o pré-tratamento com ozônio.

#### 4.2.5.2 *Nível de Oxidação Médio (NOM)*

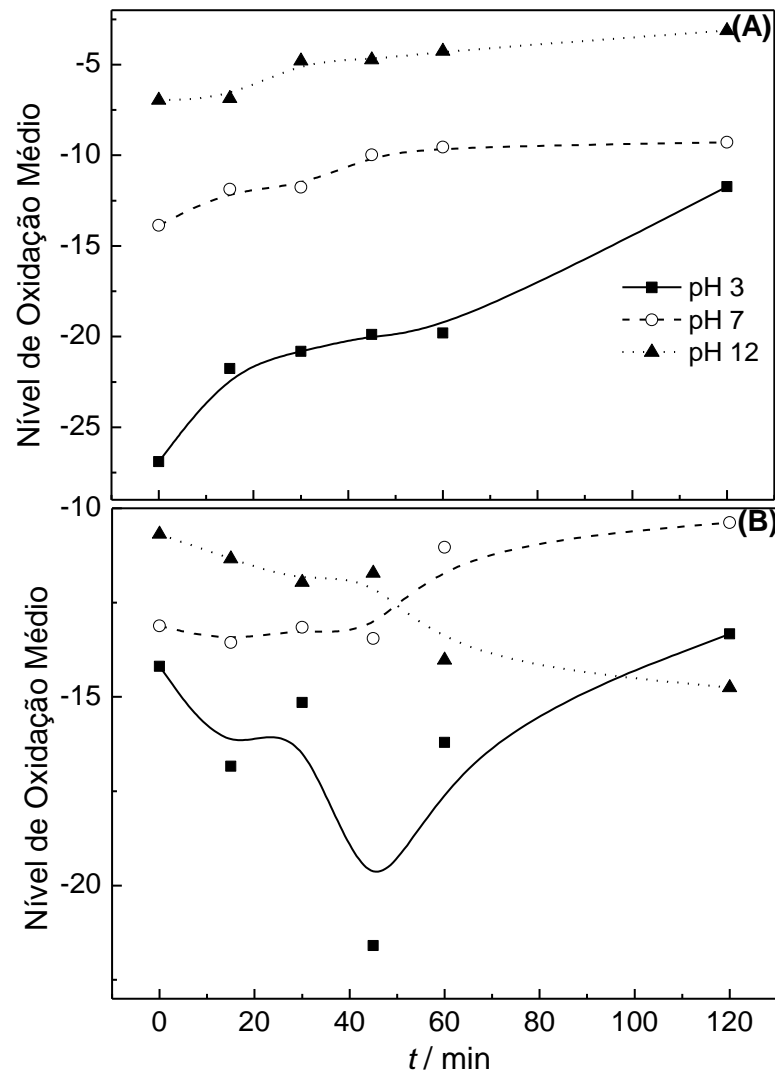
Outro parâmetro que fornece informações sobre o estado de oxidação dos intermediários formados durante a ozonização é o Nível de Oxidação Médio (NOM), que pode ser calculado por meio da Equação 4.7 (ESPLUGAS et al., 1994; AL-MOMANI et al., 2002). Mudanças nos valores do NOM indicam como as substâncias químicas presente na amostra se tornam mais oxidadas: um valor de NOM de +4 é característico do CO<sub>2</sub>, o estágio mais oxidado do C, e -4 para o CH<sub>4</sub>, o estado mais reduzido do carbono. Valores de NOM para diferentes compostos orgânicos foram listados por Stumm & Morgan (1996).

$$EOM = \frac{4(COT - DQO)}{COT} \quad (4.7)$$

A evolução do Nível de Oxidação Médio durante os tratamentos com O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV para os fármacos PCT e DPN estão apresentadas nas Figuras 4.25 e 4.26. Observa-se que tanto para o tratamento com O<sub>3</sub> e O<sub>3</sub>/UV dos fármacos PCT e DPN está presente somente um nível de oxidação referente ao primeiro nível (valores menores que zero), ou seja, não houve alteração do nível de oxidação dos fármacos. Este comportamento indica que a reação dos fármacos com o O<sub>3</sub> e, ou  $\bullet$ OH é rápida, no entanto, esses processos leva à formação de intermediários de alta massa molar, que podem ainda sofrer oxidação.



**Figura 2.25:** Monitoramento da evolução do nível de oxidação média (NOM) durante o processo os processos de tratamento em função do tempo e do pH para o fármaco PCT (A) O<sub>3</sub> e (B) O<sub>3</sub>/UV.



**Figura 2.26:** Monitoramento da evolução do nível de oxidação média (NOM) durante o processo os processos de tratamento em função do tempo e do pH para o fármaco DPN (A)  $\text{O}_3$  e (B)  $\text{O}_3/\text{UV}$ .



#### 4.3 Estudos de degradação dos fármacos Paracetamol (PCT) e Dipirona (DPN) utilizando-se os processos oxidativos avançados $H_2O_2/UV$ e $H_2O_2/UV/O_3$

Nestes experimentos estudou-se o efeito dos processos  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  para a remoção, degradação, mineralização e biodegradabilidade das soluções sintéticas dos fármacos DPN e PCT. A adição de peróxido de hidrogênio à ozonização aumenta a produção de radicais  $\bullet OH$ . Sendo assim, é de grande interesse a sua avaliação na degradação dos fármacos. Neste estudo, avaliou-se a influência das concentrações do peróxido de hidrogênio (0 ppm, 200 ppm, 800 ppm e 1200 ppm) em pH básico. Os experimentos feitos na ausência de peróxido foram realizados somente com irradiação UV e, no caso do processo  $H_2O_2/UV/O_3$ , também foi realizado experimento na ausência de peróxido e na presença de  $O_3/UV$ . Esses experimentos foram realizados para se avaliar a eficiência do peróxido no processo de degradação e mineralização dos fármacos.

Geralmente, a reação do ozônio com compostos orgânicos pode ser classificada como uma reação direta entre o ozônio e o composto alvo e/ou uma reação mediada por radicais  $\bullet OH$ . As reações do ozônio são adições específicas a hidrocarbonetos insaturados e reações de transferência de elétrons. Uma reação mediada por radicais  $\bullet OH$  começa pela geração dos radicais, iniciada pela reação entre íons hidroxilas e o  $O_3$  de acordo com as reações (Equações 1.7, 1.10 e 1.11) propostas por Staehelin & Hoigné, (1982, 1985). Entretanto, em pH baixo, essas reações, via radical  $\bullet OH$ , são de pouca importância no que diz respeito à degradação do micropoluinte. Uma possibilidade de aumentar a concentração de radicais  $\bullet OH$  nas soluções aquosas é a combinação do processo  $O_3/H_2O_2$ . Entretanto, para que ocorra a reação do  $O_3$  com o  $H_2O_2$  com conseqüente formação de radicais  $\bullet OH$ , o  $H_2O_2$  deve estar na forma dissociada (COELHO et al., 2009). O aumento do pH favorece a dissociação do peróxido de hidrogênio. Logo, em pH baixo, a dissociação do peróxido é muito pequena e há formação de pequena quantidade de radicais  $\bullet OH$ . Isso indica que, em pH ácido, a oxidação pelo processo  $O_3/H_2O_2$  ocorre predominantemente via ozônio molecular (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1982). Em pH neutro o ozônio encontra-se parcialmente como radical  $\bullet OH$ , em torno de 50 %, e os outros 50 % permanece como ozônio molecular.

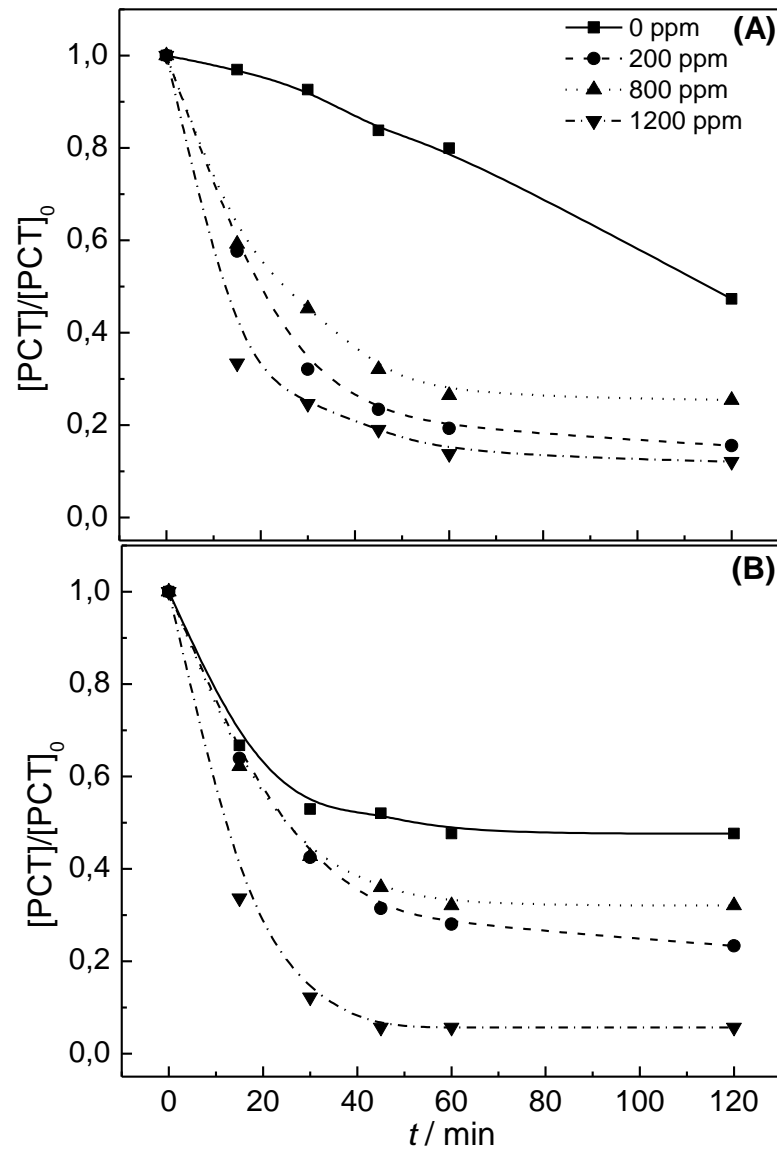
A junção das três técnicas de oxidação:  $O_3$ , UV e  $H_2O_2$ , possibilita um aumento no poder oxidativo do tratamento, visto que tanto a radiação UV quanto o peróxido de hidrogênio contribuem para uma maior formação de radicais  $\bullet OH$  no meio reacional, conforme descrito nas Equações de 1.27 a 1.31.

A degradação dos fármacos pelos processos mencionados acima foram investigados estudando-se a redução do carbono através das análises de espectrofotometria para avaliar o decaimento em 245 nm, da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

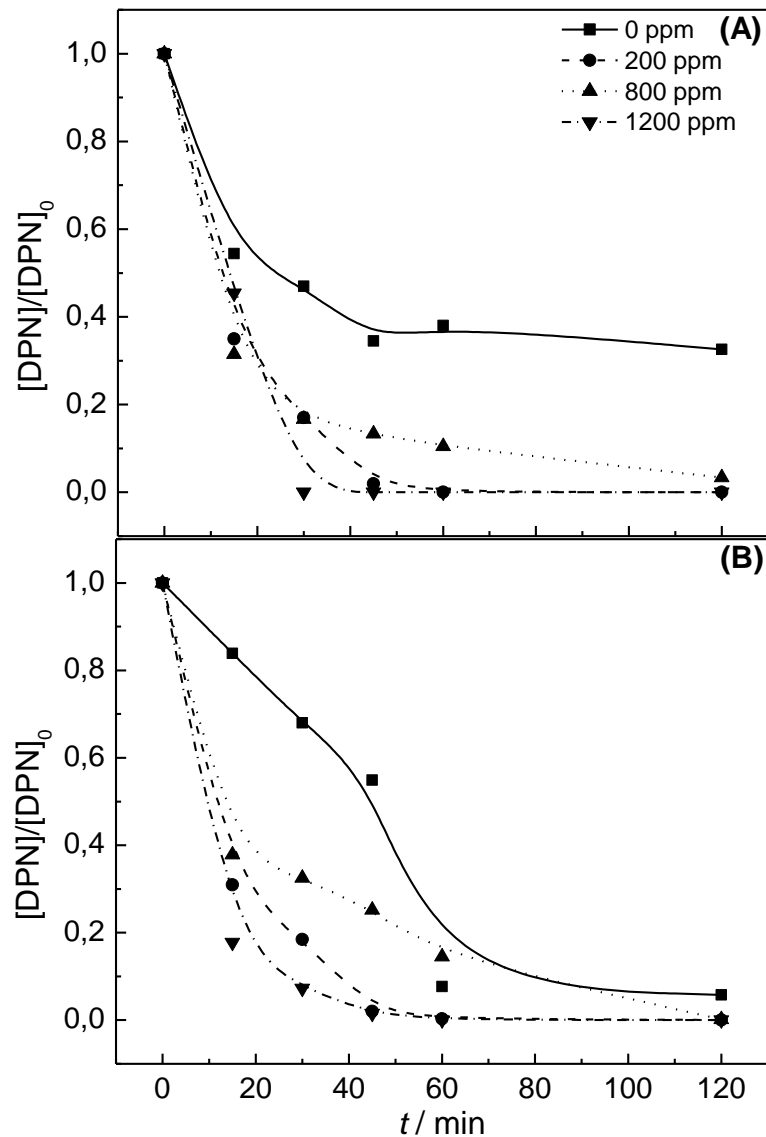
#### **4.3.1 Estudo de degradação dos fármacos**

O estudo de degradação dos fármacos foi realizado acompanhando-se o decaimento da concentração dos fármacos, obtidos através das análises de HPLC, em função do tempo e do tipo de tratamento ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ ) para diferentes concentrações de peróxido (0, 200, 800 e 1200 ppm) para os fármacos PCT e DPN em pH básico. Sendo assim, de acordo com a quantidade de peróxido em solução é possível avaliar a influencia da concentração do mesmo para a degradação dos fármacos.

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam os perfis do decaimento da concentração normalizada em função do tempo de experimento,  $t$ , onde as concentrações iniciais dos fármacos são as mesmas, variando-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pode-se perceber uma grande velocidade de degradação no início dos experimentos.



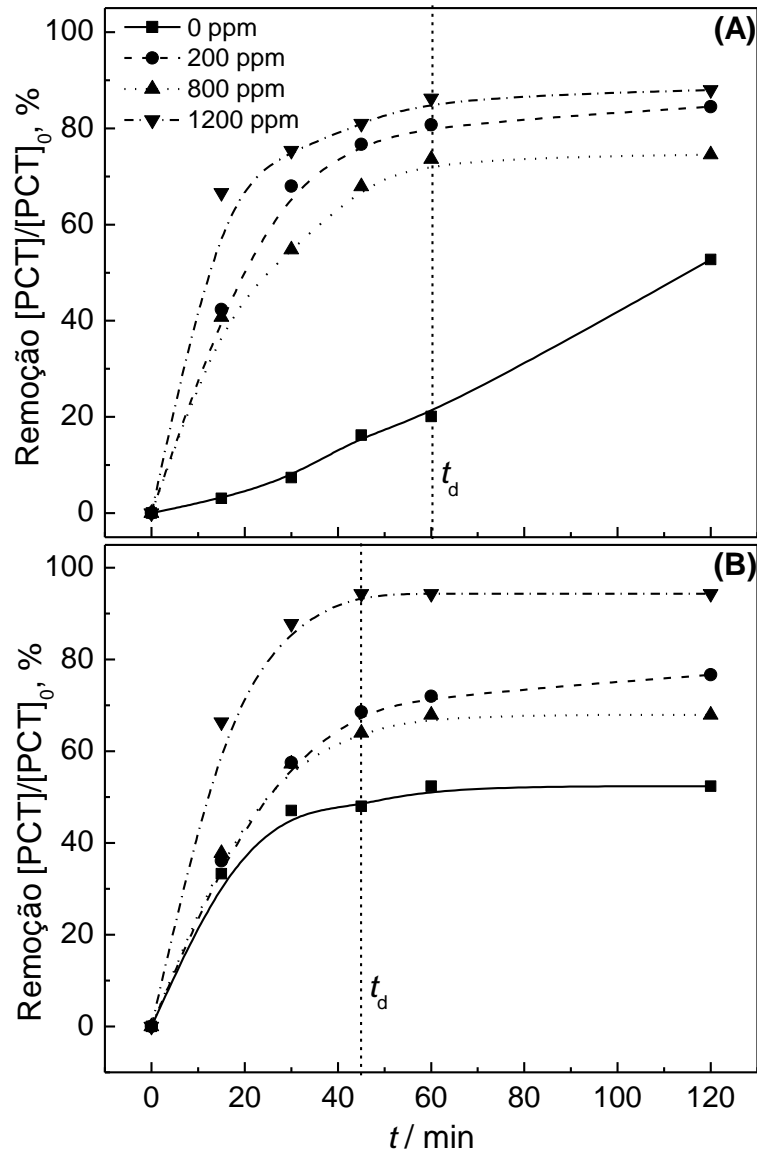
**Figura 4.27.** Dependência da concentração com o tempo de tratamento e da quantidade de  $H_2O_2$  para o fármaco PCT. (A)  $H_2O_2/UV$  e (B)  $H_2O_2/UV/O_3$ .  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ . pH 12



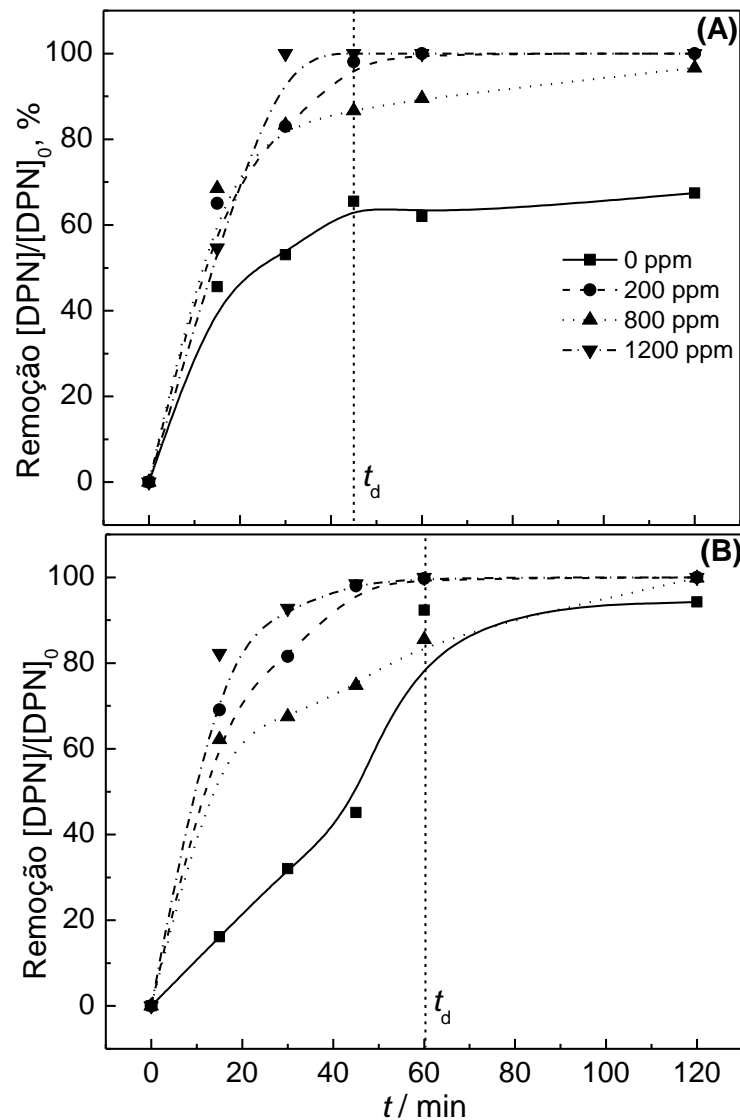
**Figura 4.28.** Dependência da concentração com o tempo de tratamento e da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para o fármaco DPN. (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .  $[\text{O}_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ . pH 12

Tendo como base as Figuras acima pode-se observar que a degradação para todos os processos com adição de peróxido foram mais eficientes. De um modo geral, observa-se um decaimento no início do tratamento e que o aumento da concentração de peróxido influencia na degradação do fármaco. Comparando os resultados, pode-se concluir que a melhor concentração de peróxido para a degradação do fármaco é de 200 ppm, já que para os demais valores estudados o ganho é insignificante. A única exceção foi observada para o fármaco PCT e tratamento  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  que a maior remoção foi obtida com 1200 ppm de peróxido. Estes dados também mostram que o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  possui um maior poder de degradação.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram a porcentagem de remoção dos fármacos PCT e DPN em função do tempo e do tipo de tratamento para diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 4.29** Porcentagem de remoção do PCT em função do tempo de tratamento. (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .  $[\text{O}_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ . pH 12



**Figura 4.30** Porcentagem de remoção da DPN em função do tempo de tratamento (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV /O<sub>3</sub>. [O<sub>3</sub>] = 1,0 g h<sup>-1</sup>. pH 12

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram que as porcentagens de remoção são dependentes da quantidade de peróxido, do tipo de fármaco e do tratamento. De acordo com estas Figuras, observa-se que a degradação dos fármacos é mais eficiente para o fármaco DPN independente do tratamento e observa-se valores acima de 80 % de remoção após 45 minutos para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e de 60 minutos para o tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>, respectivamente, independente da dose de peróxido. Já para o fármaco PCT observa-se que a dose de peróxido influencia na eficiência de remoção e as maiores remoções foram obtidas com concentração 200 ppm e 1200 ppm para os tratamentos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>, respectivamente.

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram a porcentagem e o tempo de degradação,  $t_d$ , para os fármacos PCT e DPN.

**Tabela 4.5.** Dependência da porcentagem e do tempo de degradação,  $t_d$ , para o fármaco PCT para os diferentes tratamentos e valores de  $[H_2O_2]$ .

Tratamento	$H_2O_2/UV$				$H_2O_2/UV/O_3$			
	0	200	800	1200	0	200	800	1200
$[H_2O_2]$ , ppm	0	200	800	1200	0	200	800	1200
Remoção / %	52,0	84,5	74,6	88,0	52,4	76,7	67,9	94,3
$t_d$ / min	120	60	60	60	45	45	45	45

**Tabela 4.6.** Dependência da porcentagem e do tempo de degradação,  $t_d$ , para o fármaco DPN para os diferentes tratamentos e valores de  $[H_2O_2]$ .

Tratamento	$H_2O_2/UV$				$H_2O_2/UV/O_3$			
	0	200	800	1200	0	200	800	1200
$[H_2O_2]$ , ppm	0	200	800	1200	0	200	800	1200
Remoção / %	67,4	100	96,7	100	94,2	100	99,8	100
$t_d$ / min	45	45	45	45	120	45	60	45

A partir dos dados reunidos nas Tabelas 4.5 e 4.6 constata-se que os valores de degradação para o fármaco DPN, para qualquer valor de concentração de peróxido, são sempre superiores ao fármaco PCT indicando assim uma influência da natureza do fármaco sobre o processo de destruição dos mesmos.

Com base nestes resultados, pode-se afirmar que a reação das moléculas dos fármacos com as espécies radicalares são não-seletivas, o que implica em ataques simultâneos em varias regiões da molécula, o que faz com que o tempo de degradação,  $t_d$ , diminua para uma dada concentração de  $H_2O_2$ , o que esta de acordo com a literatura (ANDREOZZI et al., 2003). A dependência do tempo de degradação total com a natureza química dos fármacos pode ser entendida com base nos diferentes valores de  $[H_2O_2]$ , que faz produzir diferentes quantidades de  $HO^\bullet$  e também ao ataque deste radical ao centro de ressonância da molécula, o que favorece o ataque eletrolítico da mesma (TAMBOSI, 2008).

Em excesso de peróxido de hidrogênio e com altas concentrações de  $^\bullet OH$ , acontecem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. Os radicais  $^\bullet OH$  são suscetíveis de recombinar-se ou de reagir de acordo com as equações 4.8 a 4.11 (KOSAKA, et al., 2001):



As reações (4.8) e (4.11) consomem os radicais  $\bullet\text{OH}$  e diminuem a probabilidade de oxidação, e, portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para evitar um excesso que poderia retardar a degradação (TAMBOSI, 2008).

A degradação de compostos farmacêuticos pelo processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  tem sido reportada na literatura (JUNG et al., 2012; TAN et al., 2014; ORTIZ, WERT, SNYDER, 2010; ANDREOZZI et al., 2003). Andreozzi et al. (2003) obtiveram altas taxas de degradação acima de 99% do PCT e monitoram a formação e destruição dos intermediários formados via ozonização e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Ambos os processos foram capazes de destruir os anéis aromáticos do substrato com conversão parcial do carbono inicial em dióxido de carbono. Esses trabalhos mostram que estes processos apresentam uma grande potencialidade como tecnologia coadjuvante ao tratamento convencional de efluentes baseado no processo biológico (COELHO et al., 2009; JUNG et al., 2012; TAN et al., 2014; ORTIZ, WERT, SNYDER, 2010; ANDREOZZI et al., 2003).

#### 4.3.2 Estudo cinético de degradação dos fármacos

A cinética de degradação de efluentes contendo fármacos com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  frequentemente segue o modelo de pseudo-primeira ordem com respeito à concentração do fármaco. A velocidade de degradação dos fármacos pode ser descrita pela seguinte equação (FRANCO, 2005):

$$\frac{dS}{dt} = -k_p[\text{OH}^\bullet][S] \quad (4.11)$$

Onde  $[S]$  é a concentração do fármaco em solução,  $k_p$  é a constante de ataque sobre o fármaco pelo  $\text{OH}^\bullet$ .

Em condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, onde as concentrações do  $\text{HO}^\bullet$  são constantes em função do tempo, a eq. 7 se reduz a seguinte expressão cinética:



$$\frac{d[S]}{dt} = -k_{\text{obs}}[S] \quad (4.12)$$

Onde  $k_{\text{obs}}=k_p[\text{HO}^\bullet]$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

De acordo com a eq. 4.12  $k_{\text{obs}}$  e, portanto a velocidade de degradação do fármaco é proporcional às concentrações do  $\text{HO}^\bullet$ .

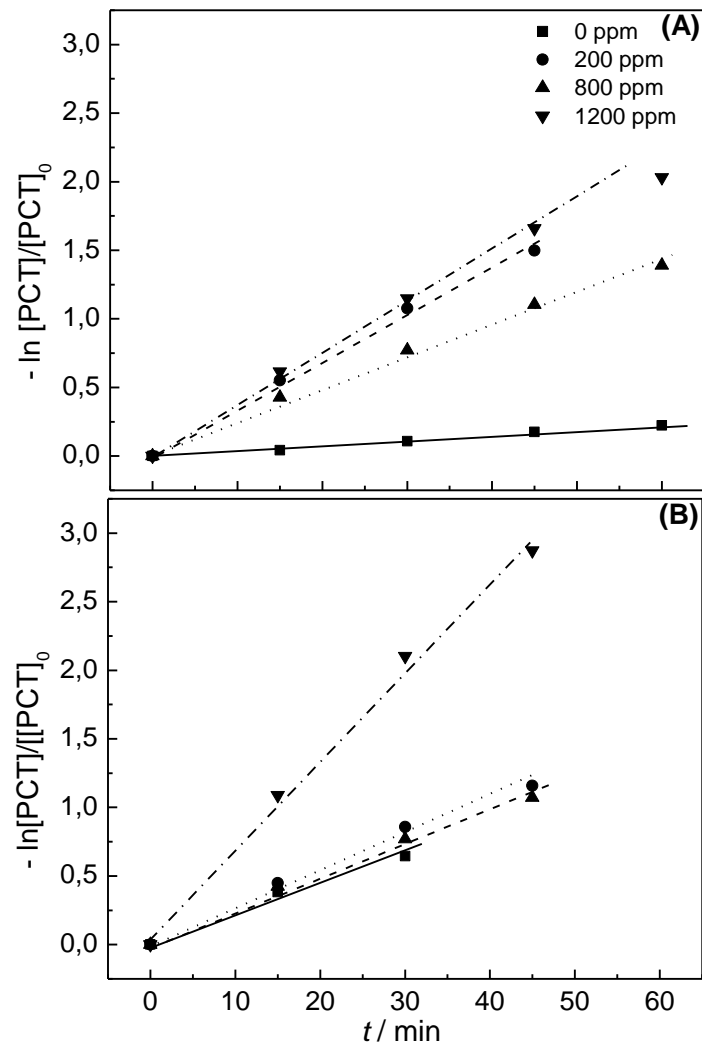
Considerando-se que num dado intervalo de reação,  $k_{\text{obs}}$  é independente do tempo de reação tem-se que:

$$\int_{S_0}^S \frac{d[S]}{[S]} = -k_{\text{obs}} \int_0^t dt \quad (4.13)$$

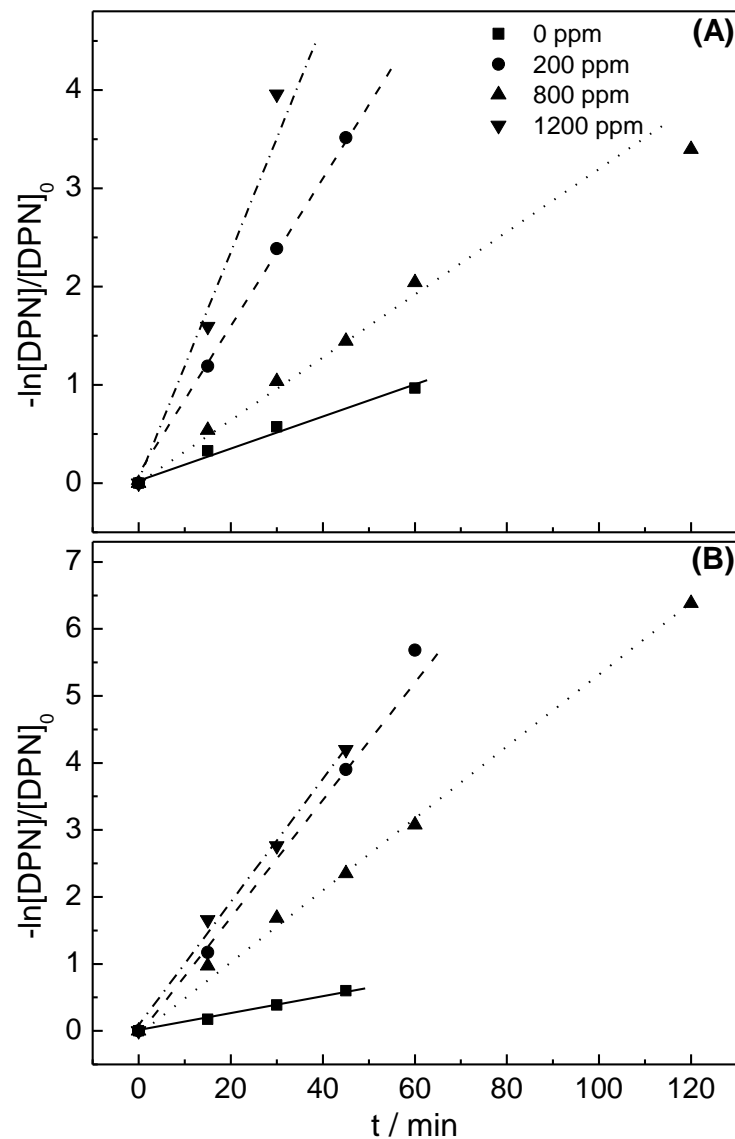
Resolvendo-se a eq.13 com respeito as variáveis  $S$  e  $t$  obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (4.14)$$

As Figuras 4.31 e 4.32 mostramos gráficos do estudo cinético de degradação dos fármacos segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais de  $-\ln([C]/[C]_0)$  vs.  $t$  apresentam uma excelente linearidade em todo o domínio de tempo investigado. As Tabelas 4.7 e 4.8 mostram os valores de  $k_{\text{obs}}$  e os valores de  $R^2$ .



**Fig. 4.31.** Perfil cinético de pseudo-primeira ordem ( $-\ln[PCT]/[PCT]_0$  vs.  $t$ ) para os estudos de degradação do fármaco PCT em função da dose de peróxido e do tratamento. (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .



**Figura 4.32.** Perfil cinético de pseudo-primeira ordem ( $-\ln[\text{PCT}]/[\text{PCT}]_0$  vs.  $t$ ) para os estudos de degradação do fármaco DPN em função da dose de peróxido e do tratamento. (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .

**Tabela 4.7.** Dependência do  $k_{\text{obs}}$  com o tipo de tratamento e a dose de peróxido para o fármaco PCT.

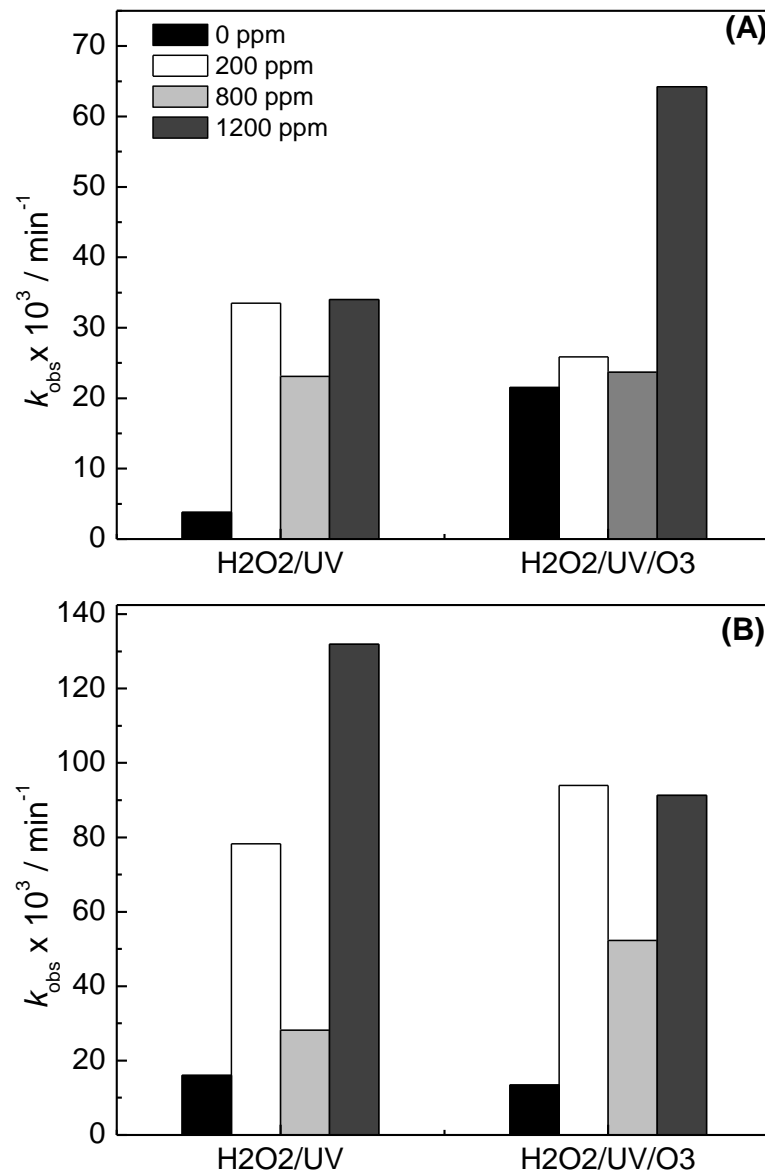
Tratamento	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$				$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$			
	$[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{ppm}$	0	200	800	1200	0	200	800
$k_{\text{obs}} \times 10^3 / \text{min}^{-1}$	3,8	33,5	23,1	34,0	21,5	25,88	23,7	64,19
$R^2$	0,993	0,995	0,993	0,990	0,987	0,989	0,991	0,991

**Tabela 4.8.** Dependência do  $k_{obs}$  com o tipo de tratamento e a dose de peróxido para o fármaco DPN.

Tratamento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/O <sub>3</sub>			
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/ppm	0	200	800	1200	0	200	800
$k_{obs} \times 10^3 / \text{min}^{-1}$	16,02	78,3	28,18	131,9	13,4	94,0	52,3	91,33
$R^2$	0,996	0,995	0,986	0,975	0,997	0,993	0,998	0,992

De acordo com as Figs. 4.31, 4.32 e as Tabs. 4.7 e 4.8 o valor de  $k_{obs}$  é dependente do tipo de tratamento e da dose de peróxido. A análise do modelo de pseudo-primeira ordem descrito teoricamente pelas eqs. 4.11 a 4.14 sugere que este comportamento pode ser causado pela presença do peróxido, irradiação e ozônio, onde ambos afetam a competição entre as constantes aparentes da reação.

Podemos perceber através das Figuras 4.31, 4.32 e das Tabelas 4.5 a 4.8 que a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem uma influência direta no  $k_{obs}$  das reações, mas não necessariamente que quanto maior a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> maior será a degradação do fármaco. Para o fármaco PCT tem-se que a dose ideal de peróxido seria 200 ppm, já que o aumento da dose não aumenta significativamente a taxa de degradação, já para o DPN tem-se que as maiores degradações foram obtidas com a dose de 1200 ppm de peróxido, indicando que este fármaco tem maior resistência a degradação por ambos os processos.



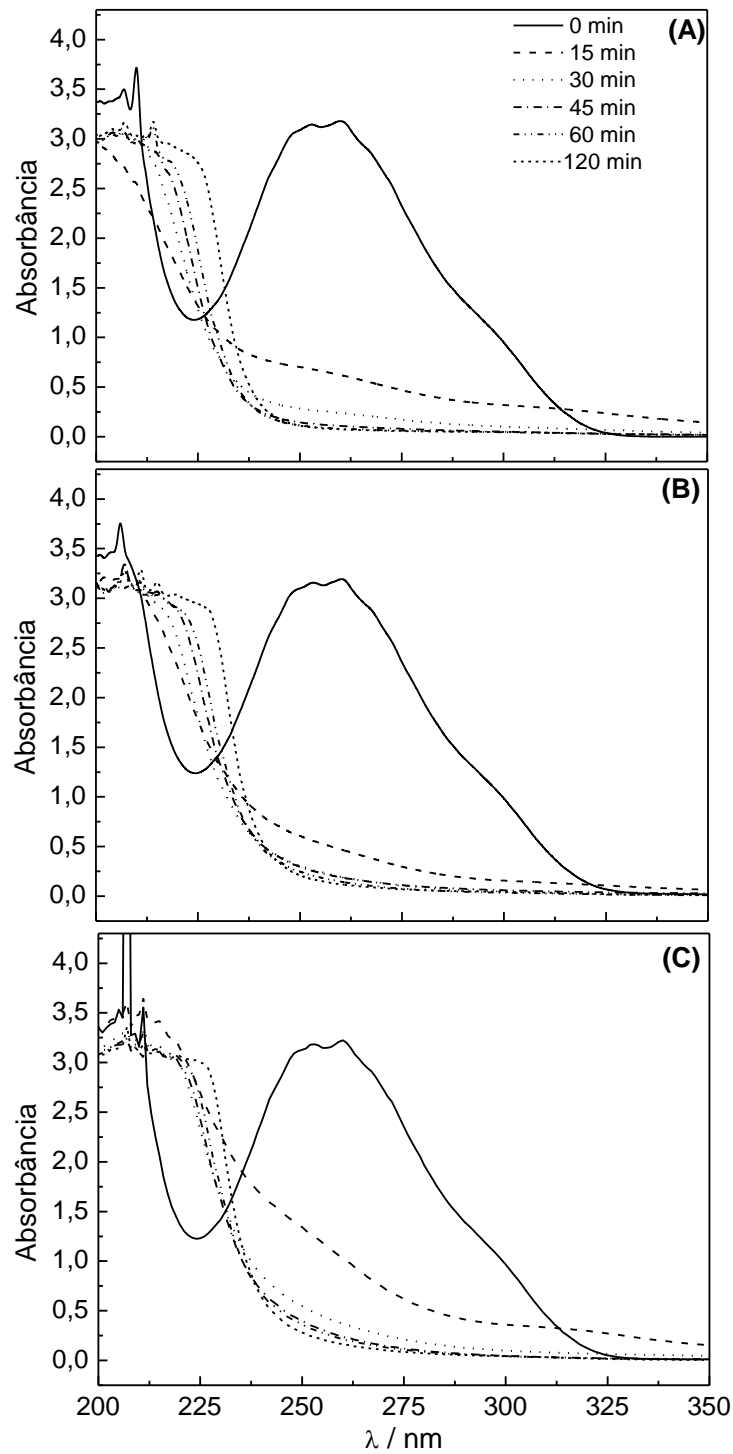
**Figura 4.33.** Variação das constantes de pseudo-primeira ordem,  $k_{obs}$ , em função da concentração do tratamento (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV) e da dose de peróxido. (A) PCT; (B) DPN.

De acordo com a Fig. 4.33 observa-se que para a maioria dos casos os valores das constantes aumentam em função da dose de peróxido, indicando que o aumento da concentração dos radicais hidroxilas no meio reacional aumenta a velocidade do processo e também pode-se observar que os processos com ozonização os valores das constantes são superiores aos encontrados para o tratamento somente como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, independente da dose de peróxido, também demonstrando que neste processo há uma aumento da quantidade de radicais hidroxila, o que sugere que a velocidade de degradação dos fármacos é dependente da quantidade de radicais formados.

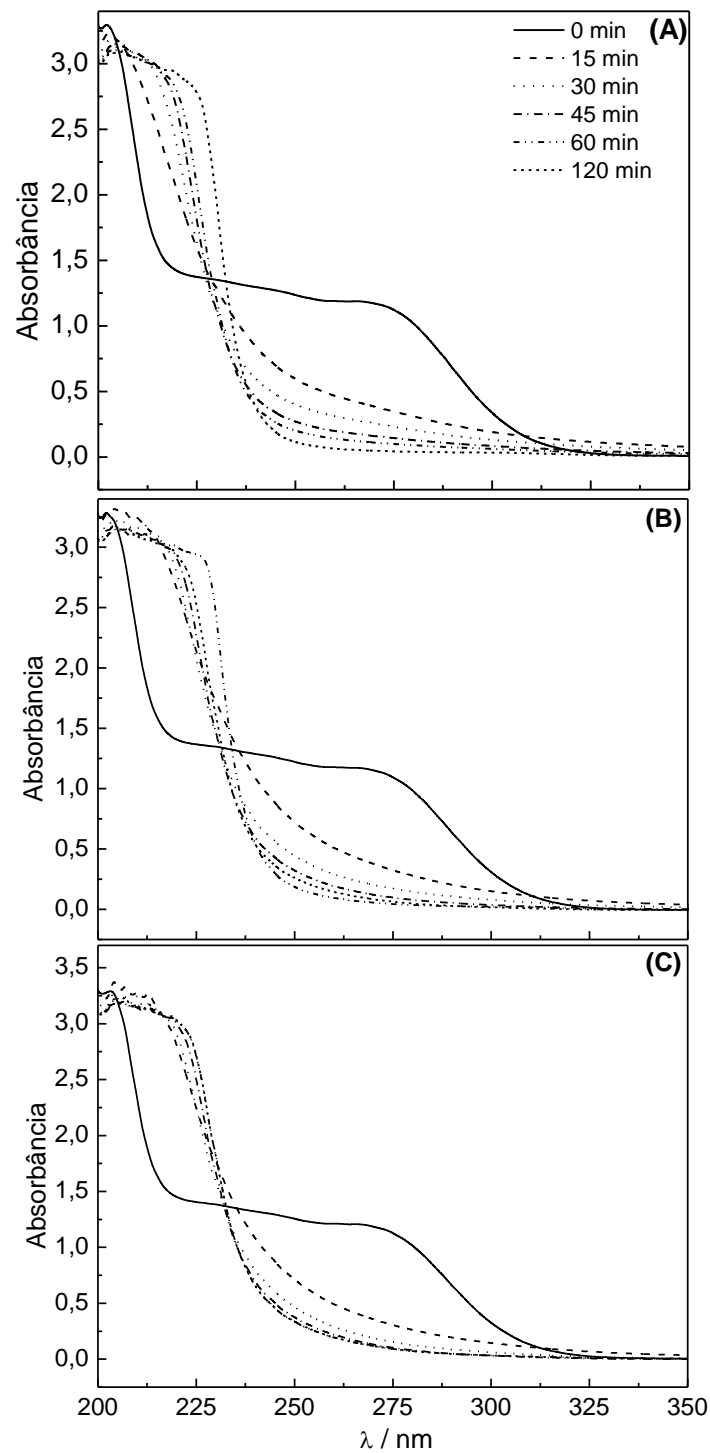
### **4.3.3 Investigação da degradação/mineralização dos fármacos através dos parâmetros Abs254, DQO e COT**

Foram analisados os processos de degradação/mineralização dos fármacos com o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ , através da redução dos parâmetros absorvância em 254 nm, da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT).

As Fig. 4.34 e 4.35 mostram gráficos representativos da influência do tempo de tratamento sobre os espectros de absorção dos fármacos para diferentes valores de concentração de peróxido para os dois processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .



**Figura 4.34.** Influência do tempo de degradação sobre o espectro de absorção do PCT para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . (A) 200 ppm; (B) 800 ppm e (C) pH 1200 ppm.  $[\text{C}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .  $T = 28$  °C. pH 12



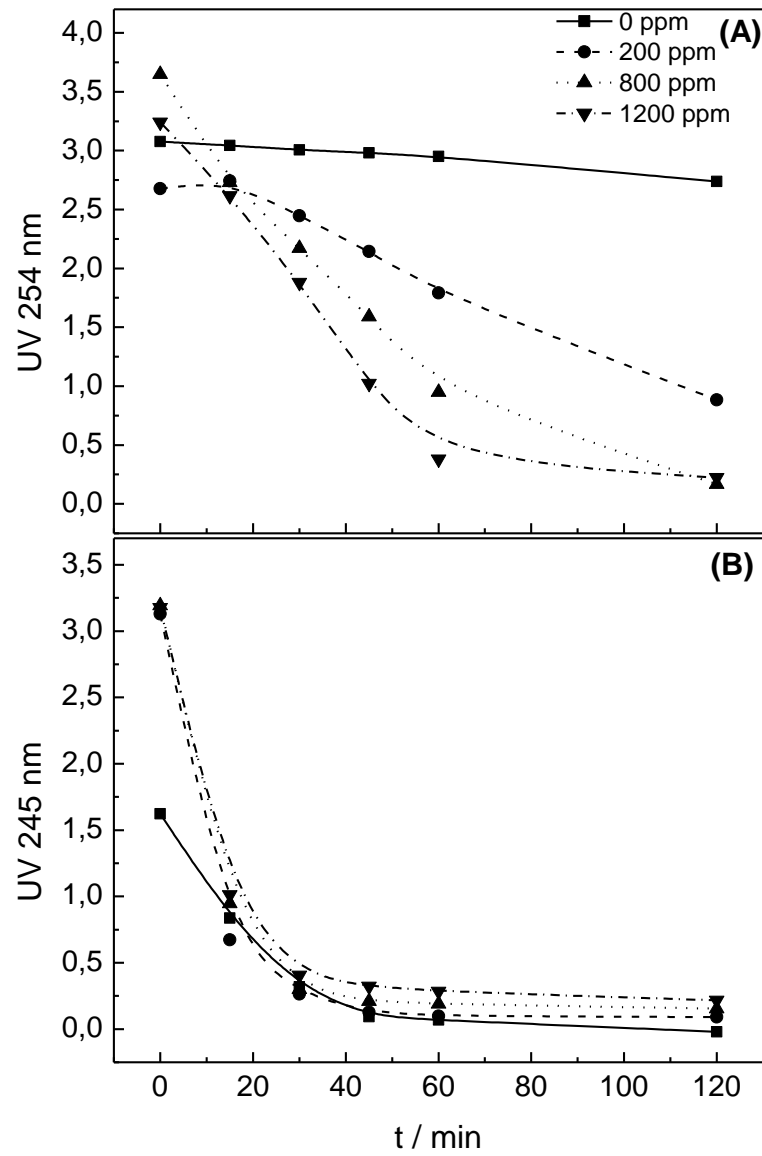
**Figura 4.35** Influência do tempo de degradação sobre o espectro de absorção do DPN para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ . (A) 200 ppm; (B) 800 ppm e (C) 1200 ppm.  $[\text{C}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .  $[\text{O}_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\text{pH} 12$

Tendo como base as Figuras acima para estudos espectrofotométricos das amostras contendo diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e na presença de  $\text{O}_3$ , pode-se fazer as seguintes observações: (i) ocorre uma significativa redução de intensidade das bandas de máxima

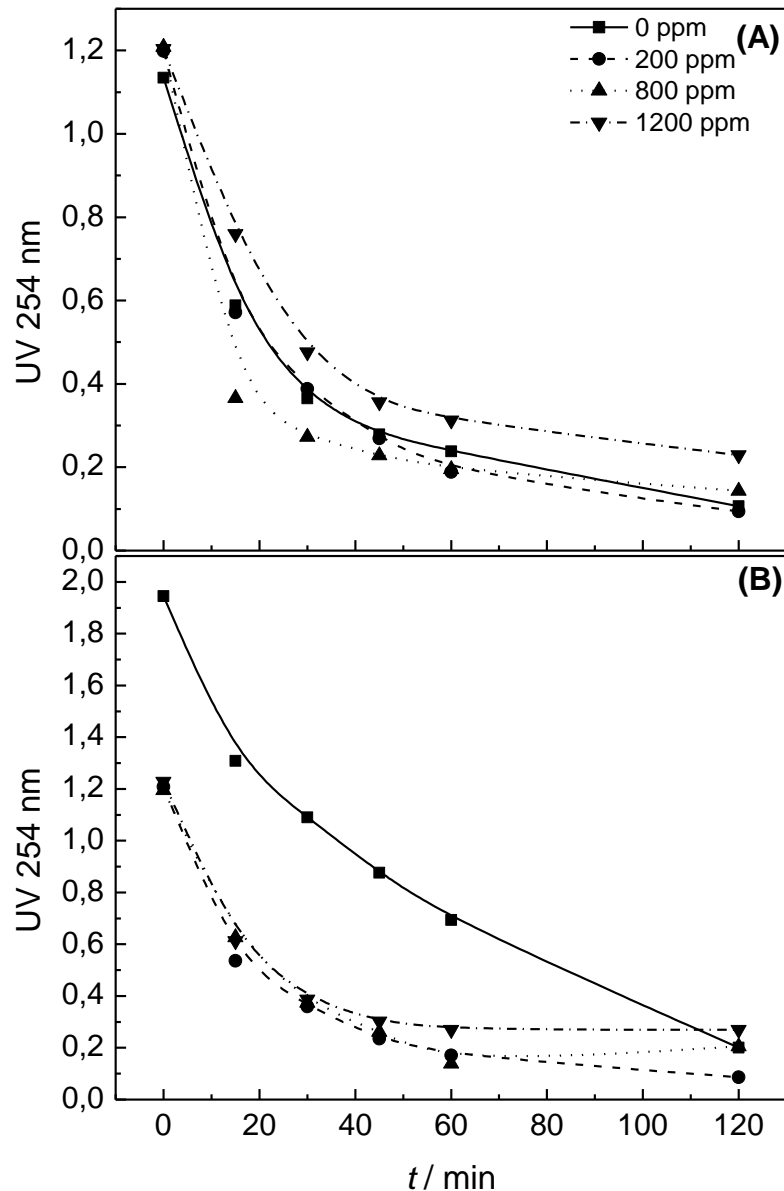


absorção conforme o tempo de tratamento com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ ; (ii) há uma significativa mudança nos perfis dos espectros de absorção conforme o tempo de tratamento indicando que a molécula do fármaco é destruída rapidamente; (iii) existe uma grande modificação nos espectros de absorção dos fármacos mesmo em curto período de tempo ( $t \leq 15$  min).

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram a absorbância em 254 nm. De acordo com as figuras observa-se uma redução no valor de absorbância. Para o fármaco PCT na ausência de peróxido, observou-se uma redução insignificante da redução em 254 nm (Fig. 4.36A). De um modo geral, a diminuição da absorbância é um indicativo da redução da quantidade de anéis aromáticos em solução, indicando que os intermediários também foram destruídos. Para os fármacos PCT e DPN observa-se que há uma redução mais acentuada no início (30 e 60 minutos, respectivamente, para o PCT e DPN) para o tratamento com  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , já para o tratamento  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  observa-se que há uma dependência da dose de peróxido e do perfil da curva de redução em 254 nm.



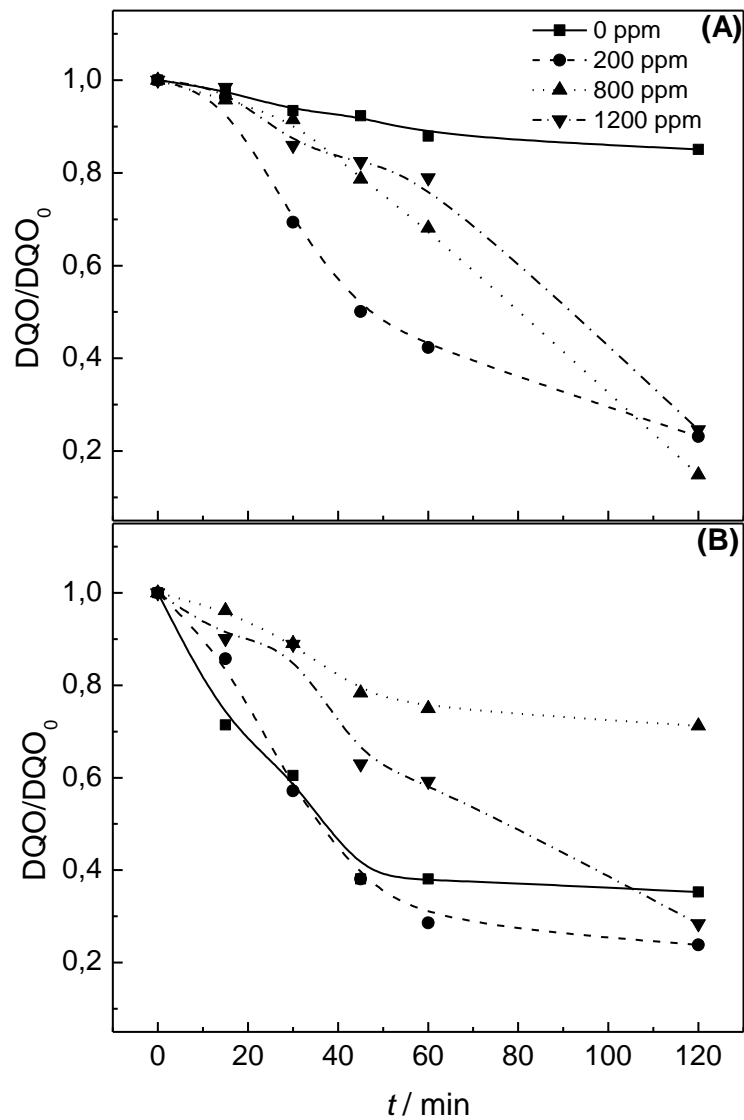
**Figura 4.36.** Absorbância em 254 nm do PCT em função do tipo de tratamento e da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] em função do tempo, (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>. [O<sub>3</sub>] = 1,0 g h<sup>-1</sup>. pH = 12.



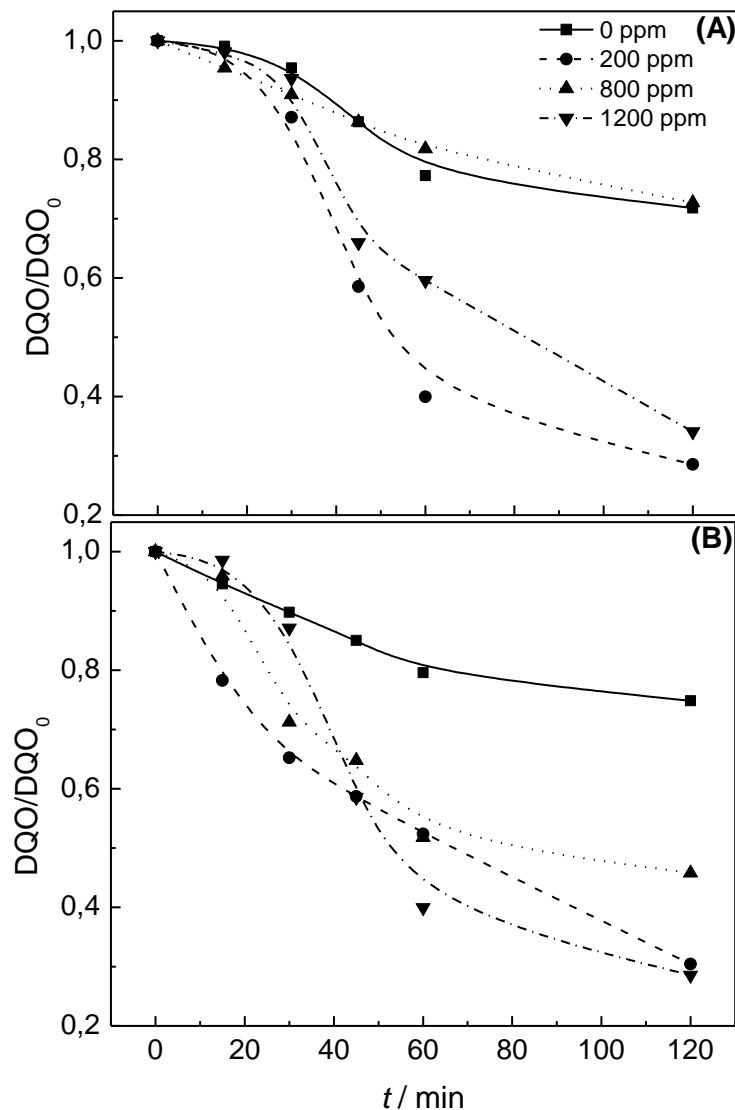
**Figura 4.37.** Absorbância em 254 nm da DPN em função do tipo de tratamento e da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] em função do tempo, (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>. [O<sub>3</sub>] = 1,0 g h<sup>-1</sup>. pH = 12.

As Figuras 4.38 e 4.39 mostram a variação normalizada da DQO/DQO<sub>0</sub> em função do tempo de tratamento,  $t$ , para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> em diferentes concentrações de peróxido. A Fig. 4.38 mostra que a degradação pelo processo UV foi menos eficiente do que com a presença de peróxido e de um modo geral as maiores remoções foram obtidas com a concentração de 200 ppm, além disso, observou-se um comportamento muito parecido dos processos O<sub>3</sub>/UV e O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=200 ppm (Fig. 4.38B). Para as maiores concentrações de peróxido, independente do tratamento, observa-se uma diminuição na velocidade de remoção dos intermediários e até um piora da

remoção de DQO. Para o fármaco DPN (Fig. 4.39) observou-se o mesmo comportamento, quanto maior a dose de peróxido menos eficiente é o processo. No entanto, observa-se que houve uma melhora significativa com a adição de peróxido na concentração de 200 ppm, tanto para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  quanto  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .

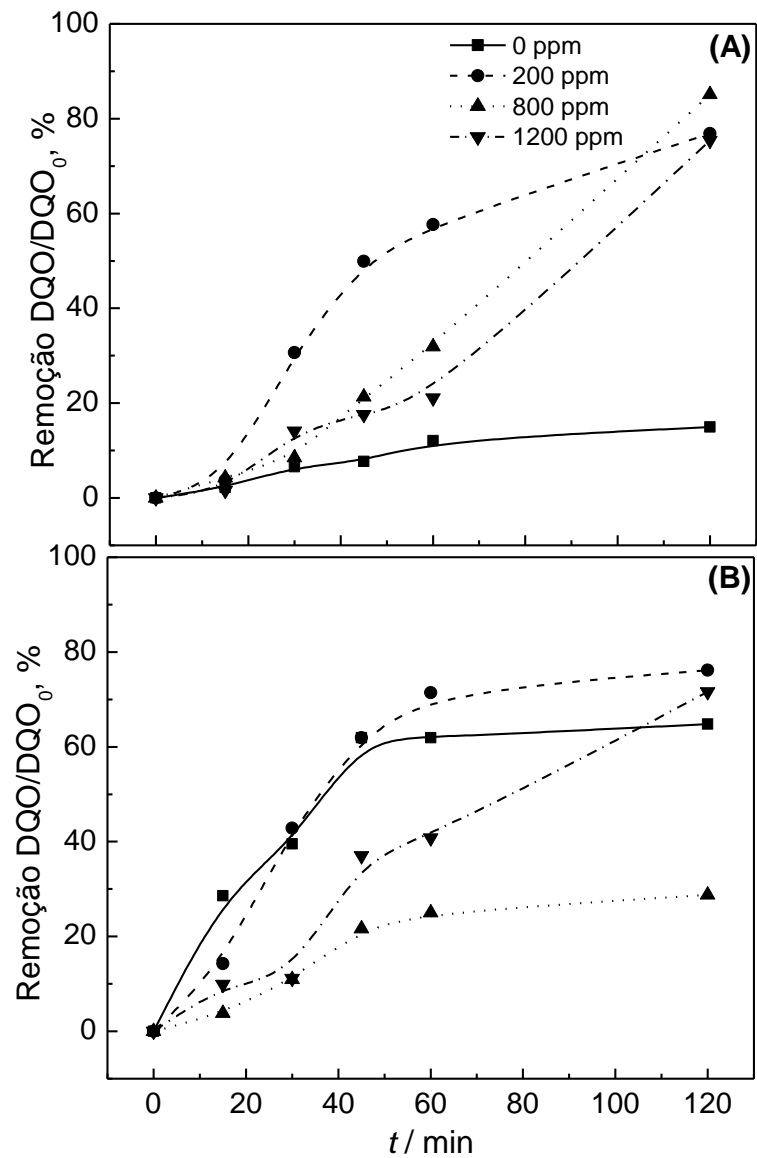


**Figura 4.38.** Variação do DQO com o tempo de tratamento para o fármaco PCT (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .  $[\text{O}_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{DQO}_0 = 170 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

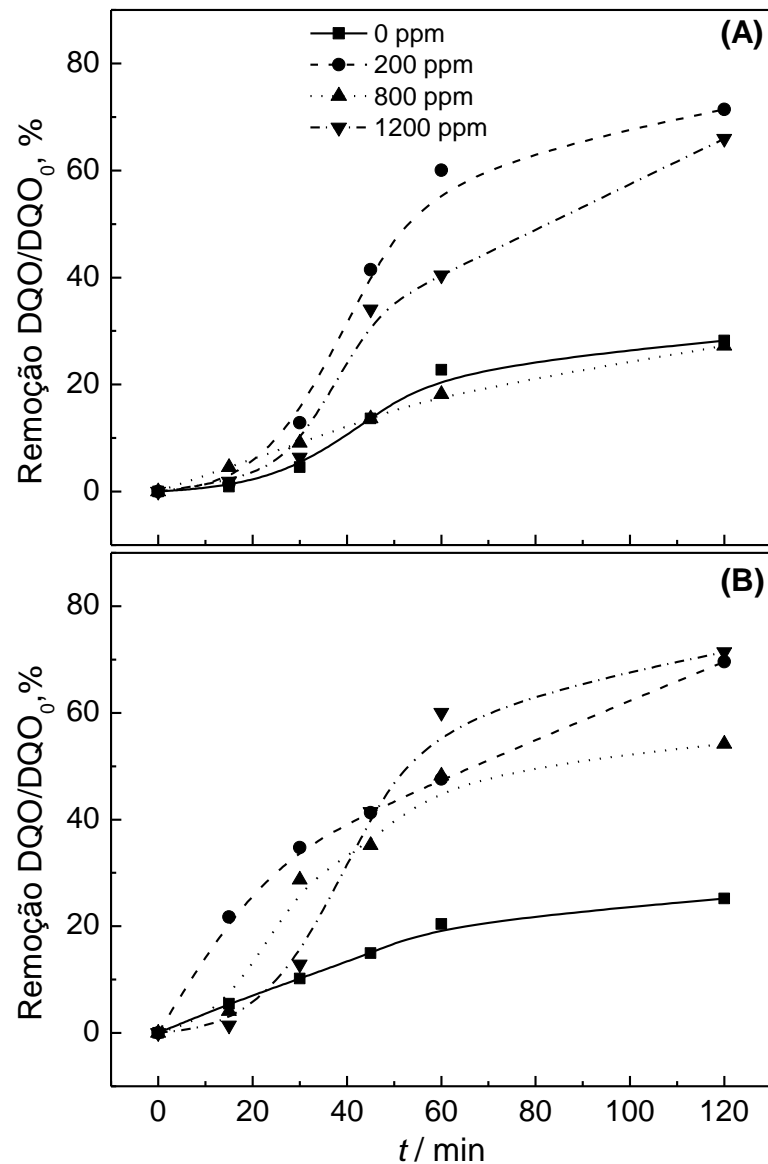


**Figura 4.39.** Variação do DQO com o tempo de tratamento para o fármaco DPN (A)  $H_2O_2/UV$  e (B)  $H_2O_2/UV/O_3$ .  $[O_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $DQO_0 = 170 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

As Figuras 4.40 e 4.41 mostram a porcentagem de remoção de DQO em função do tempo de tratamento, para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A)  $H_2O_2/UV$  e (B)  $H_2O_2/UV/O_3$  em diferentes valores de  $[H_2O_2]$ . As Tabelas 4.9 e 4.10 mostram a porcentagem de remoção de DQO para os fármacos PCT e DPN para os diferentes tratamentos e valores de concentração. De acordo com as Figuras 4.36 e 4.39 e as Tabelas 4.9 e 4.10 observa-se que para ambos os fármacos e independente do tratamento a adição de peróxido melhorou o processo de mineralização dos fármacos e que as maiores remoções de DQO foram obtidas utilizando-se a concentração de 200 ppm de peróxido. De um modo geral, observa-se que houve uma remoção significativa da DQO, demonstrando que os tratamentos além de destruírem o composto inicial, também removem parcialmente os intermediários de reação.



**Figura 4.40.** Porcentagem de remoção DQO com o tempo de tratamento para o fármaco PCT (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. DQO<sub>0</sub> = 170 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. T = 25°C.



**Figura 4.41.** Porcentagem de remoção DQO com o tempo de tratamento para o fármaco DPN (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .  $[\text{O}_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{DQO}_0 = 170 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

**Tabela 4.9.** Porcentagem de remoção de DQO e COT para o fármaco PCT para os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  para diferentes valores de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .

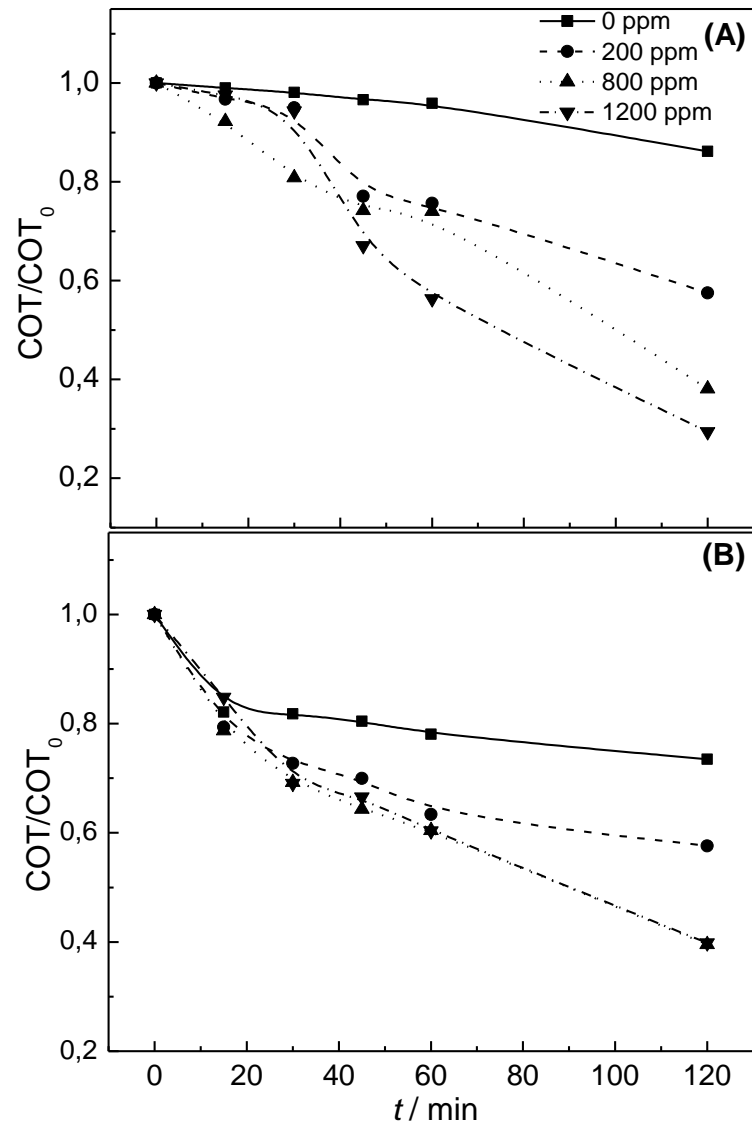
Tratamento	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$				$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$				
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	0	200	800	1200	0	200	800	1200
Remoção DQO / %		15,0	76,9	85,1	75,4	64,8	76,2	28,7	71,6
Remoção COT / %		13,8	42,5	61,9	70,6	26,5	42,4	60,4	60,2

**Tabela 4.10.** Porcentagem de remoção de DQO e COT para o fármaco DPN para os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  para diferentes valores de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .

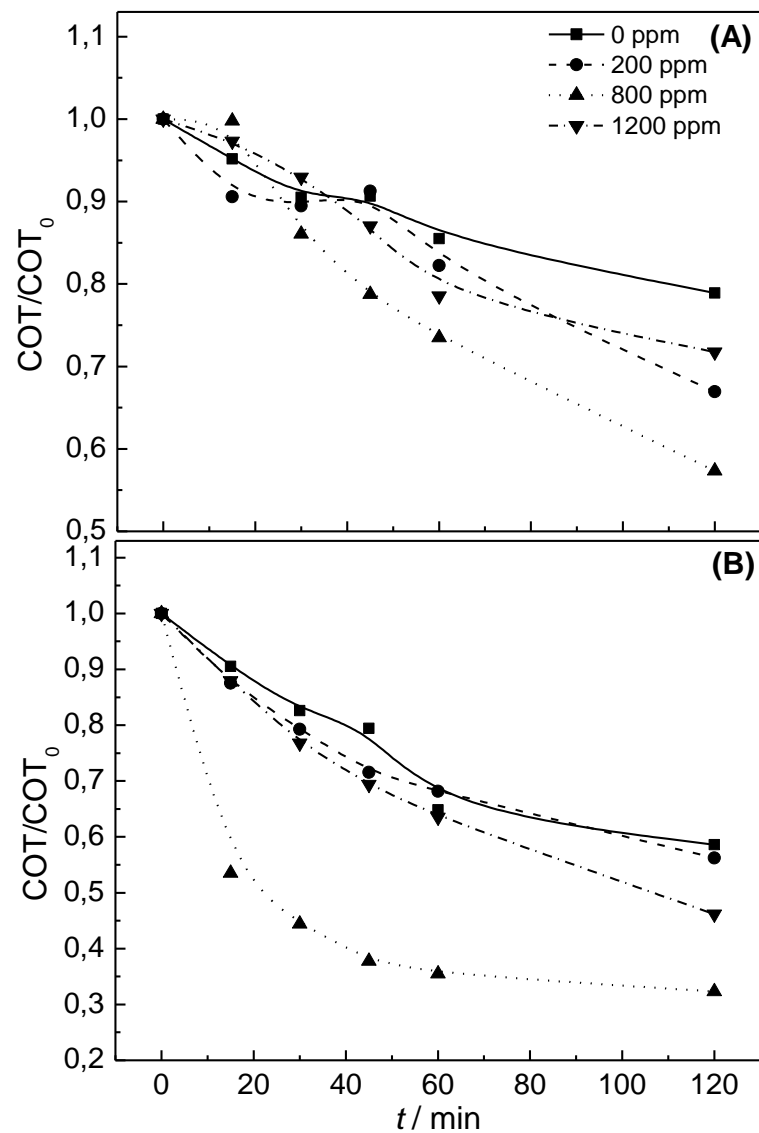
Tratamento	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$				$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$				
	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	0	200	800	1200	0	200	800	1200
<b>Remoção DQO / %</b>		28,2	71,4	25,3	65,9	25,2	69,6	54,2	71,4
<b>Remoção COT / %</b>		21,1	33,0	42,6	28,2	41,4	43,8	67,7	53,8

As Figuras 4.42 e 4.43 mostram a variação normalizada da  $\text{COT}/\text{COT}_0$  em função do tempo de tratamento,  $t$ , para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  em diferentes valores de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ . De acordo com as Figuras, pode-se observar que há maior remoção do COT com adição de peróxido e observa-se as maiores remoções foram obtidas com a dose de 800 ppm. Para o fármaco PCT observa-se que ambos os processos foram eficientes para a remoção do COT, sugerindo que o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  seria mais adequado devido a menor demanda de energia, já para o fármaco DPN observa-se que maiores valores de remoção do COT foram obtidos para o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ , sugerindo que este fármaco é mais resistente a degradação/mineralização.





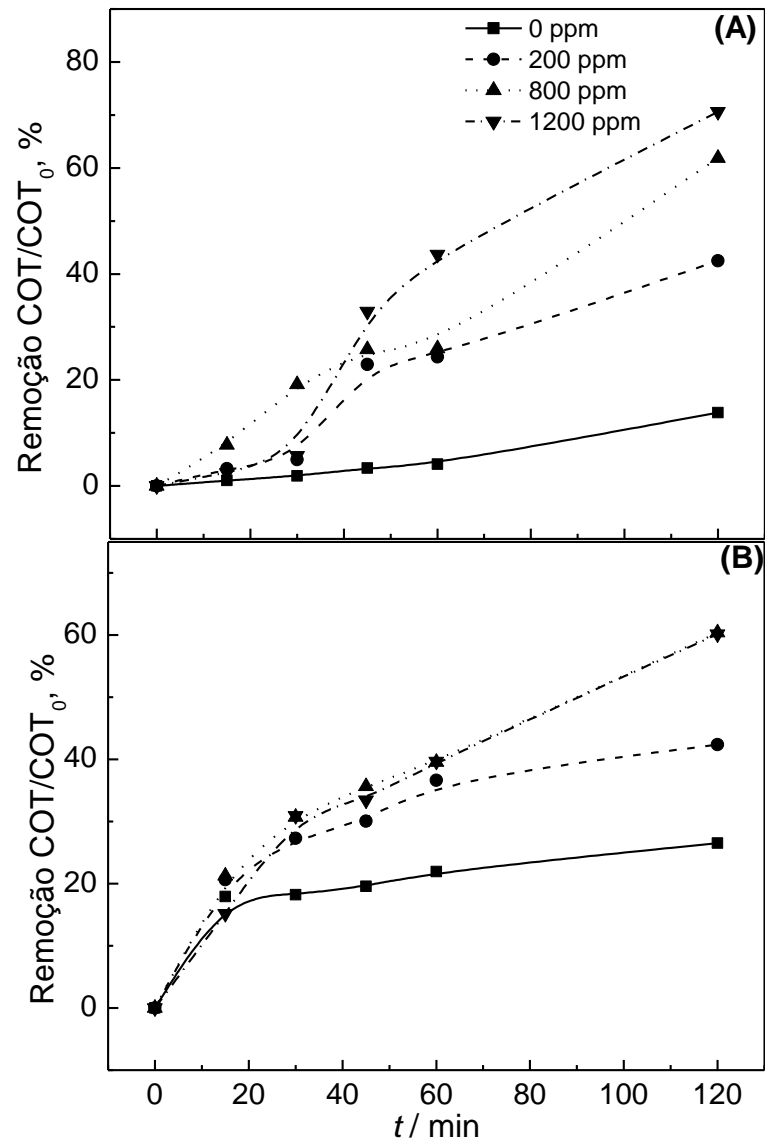
**Figura 4.42.** Variação do COT com o tempo de tratamento para o fármaco PCT (A)  $H_2O_2/UV$  e (B)  $H_2O_2/UV/O_3$ .  $[O_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $DQO_0 = 170 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .



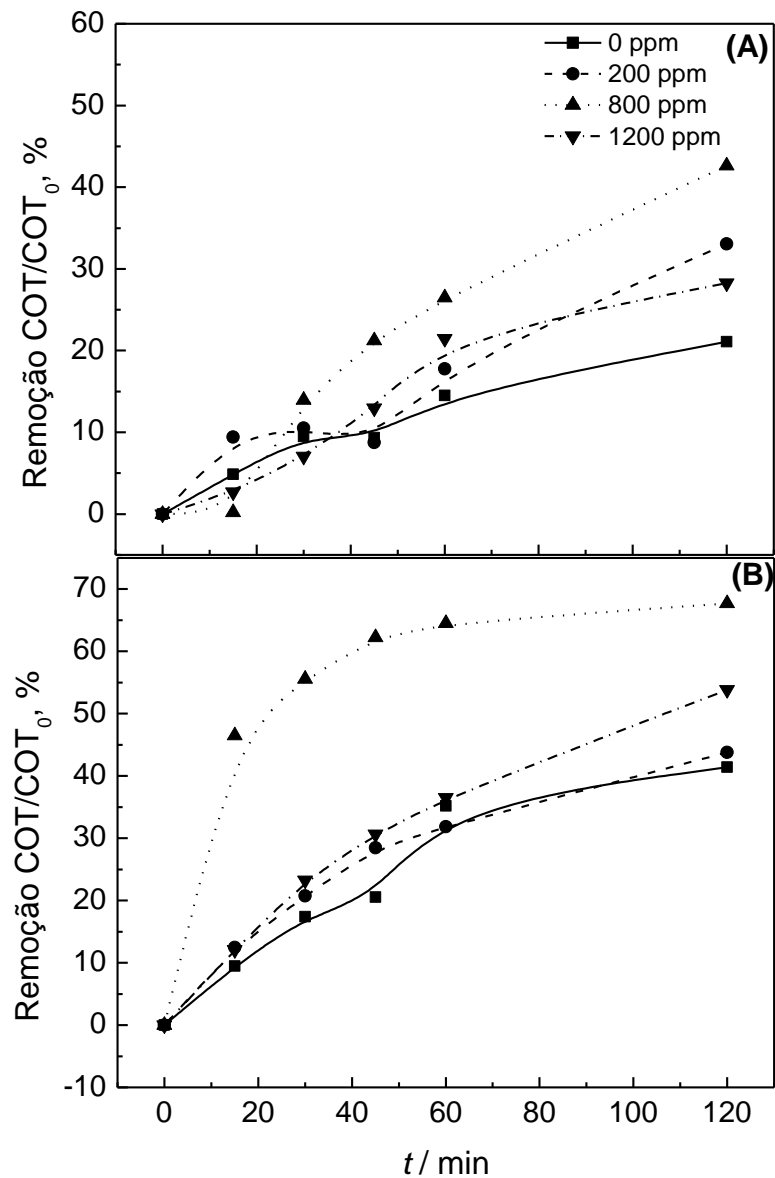
**Figura 4.43.** Variação do COT com o tempo de tratamento para o fármaco DPN (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>. [O<sub>3</sub>] = 1,00 g h<sup>-1</sup>. DQO<sub>0</sub> = 170 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. T = 25°C.

As Figuras 4.44 e 4.45 mostram a porcentagem de remoção de COT em função do tempo de tratamento, para uma mesma concentração inicial dos fármacos (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> em diferentes valores de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. As Tabelas 4.9 e 4.10 mostram a porcentagem de remoção de COT para os fármacos PCT e DPN para os diferentes tratamentos e valores de concentração. De acordo com as Figuras 4.44 e 4.45 e as Tabelas 4.9 e 4.10 observa-se que para ambos os fármacos e independente do tratamento a adição de peróxido melhorou o processo de mineralização e que as maiores remoções de COT foram obtidas utilizando-se a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=800 ppm. De um modo geral, observa-se que houve uma remoção significativa da COT (cerca de

60%), demonstrando que os tratamentos além de destruir o composto inicial, também removem parcialmente os intermediários de reação.



**Figura 4.44.** Porcentagem de remoção COT com o tempo de tratamento para o fármaco PCT (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .  $[\text{O}_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{DQO}_0 = 170 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.45.** Porcentagem de remoção COT com o tempo de tratamento para o fármaco PCT (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .  $[\text{O}_3] = 1,00 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{DQO}_0 = 170 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Com base nas análises de COT e de DQO, podemos perceber que a degradação dos fármacos não é proporcional a quantidade, onde para o DQO, os melhores resultados foram de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{ppm}$  tanto para o PCT quanto para a DPN. Já no COT, os melhores resultados foram obtidos com a dose de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 800 \text{ mg L}^{-1}$  tanto para o PCT quanto para a DPN. De um modo geral, também observa-se que os valores de DQO e COT para os processo foram relativamente próximos, indicando que o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  seria mais econômico, uma vez que não seria necessário a adição do  $\text{O}_3$ , o que aumenta custos de energia elétrica do processo.

Portanto, os resultados desta investigação permitem concluir que a oxidação com a molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  via radical hidroxila atua oxidando tanto os fármacos como também seus

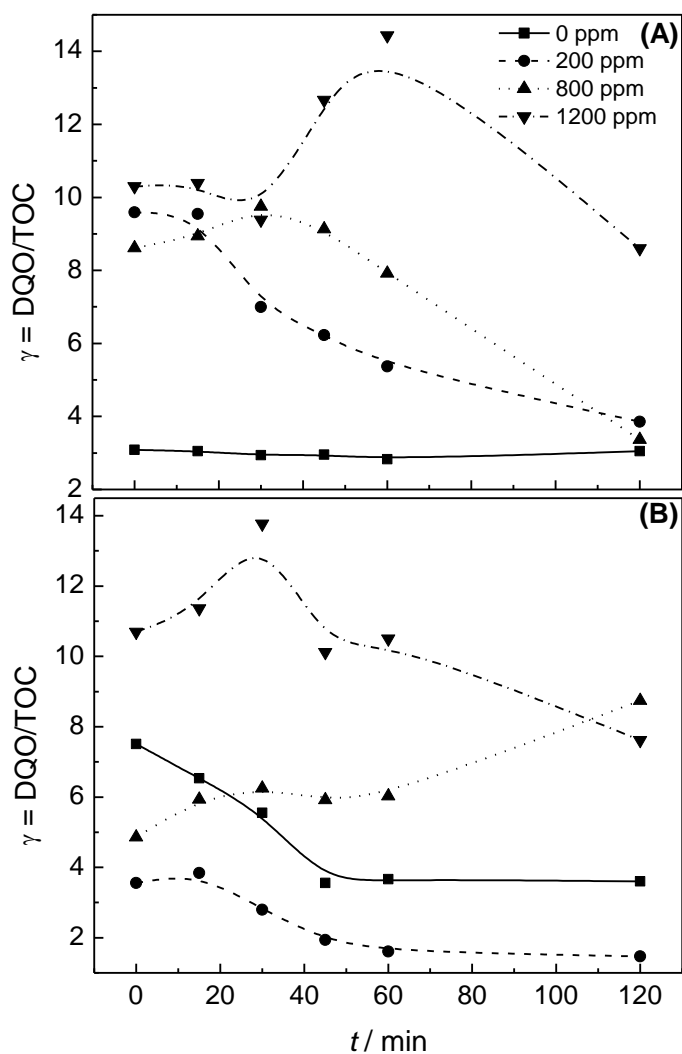
fragmentos provenientes das sucessivas etapas de oxidação resultando numa grande redução nos valores do COT e da DQO. Este é um processo não seletivo que leva a um ataque simultâneo às diferentes regiões (grupos ou ligações) da molécula dos fármacos e aos subprodutos da oxidação.

Vogna et al.(2004) compararam o uso do POA ( $H_2O_2/UV$ ) e da ozonização para a degradação do antiinflamatório diclofenaco em soluções aquosas. Os autores observaram que, para as condições empregadas, tanto a ozonização, quanto o sistema  $H_2O_2/UV$  foram eficientes na degradação do fármaco estudado. Foi obtida a completa conversão dos organoclorados em íons cloreto e reduções de COT de 32% para a ozonização e 39% para o sistema  $H_2O_2/UV$ .

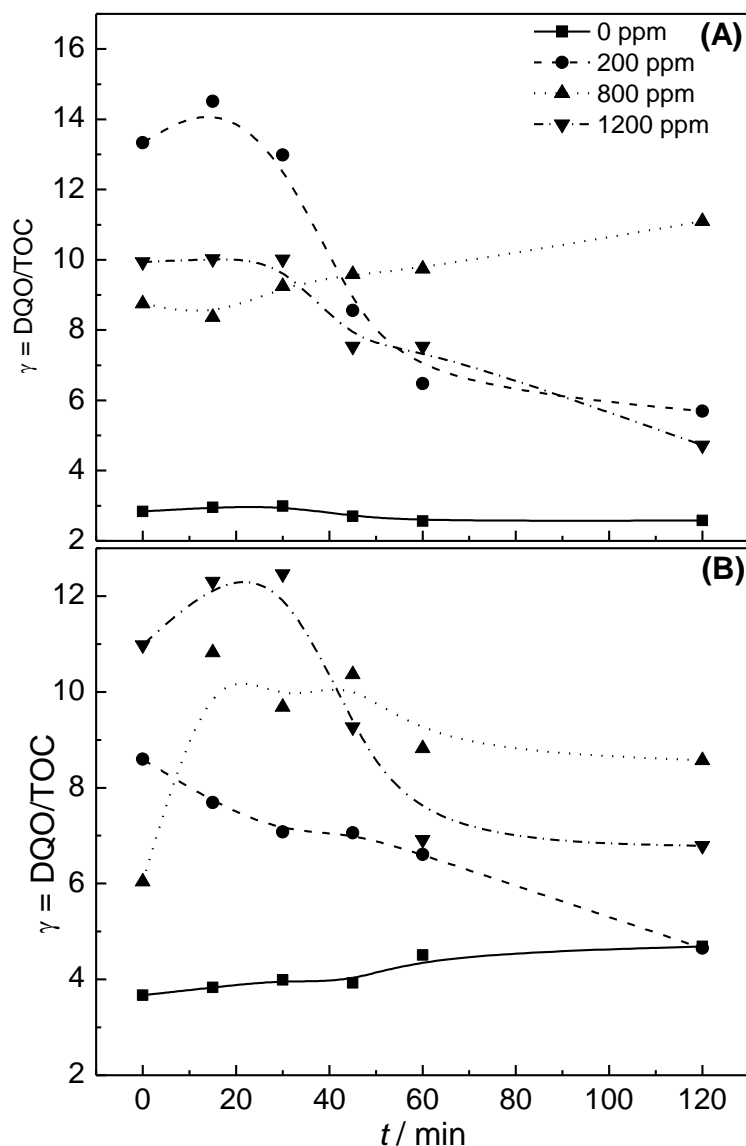
Andreozzi et al. (2003) estudaram o processo  $H_2O_2/UV$  e a ozonização para a degradação de um metabólito de um agente regulador de lipídio, o ácido clofíbrico, que vem sendo encontrado em águas de superfície, solos e águas potáveis.. Os experimentos com  $H_2O_2/UV$  foram realizados em um reator cilíndrico equipado com uma lâmpada de baixa pressão de 17 W, que ficava imersa na solução e protegida por um tubo de quartzo. A concentração inicial de peróxido para os experimentos com  $H_2O_2/UV$  foi de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e a de ácido clofíbrico foi de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A ozonização e o processo  $H_2O_2/UV$  removeram rapidamente o ácido clofíbrico das soluções aquosas, com conversão quase que completa dos organoclorados em íons cloretos.

#### 4.3.4 Avaliação da susceptibilidade a biodegradabilidade dos fármacos PCT e DPN

As Figuras 4.46 e 4.47 mostra a variação de  $\gamma$  conforme o tempo de experimento,  $t$ , e da concentração de  $H_2O_2$ .



**Figura 4.46.** Variação do parâmetro  $\gamma$  com o tempo de reação de amostras do fármaco PCT em função do tratamento (A)  $H_2O_2/UV$  e (B)  $H_2O_2/UV/O_3$ .

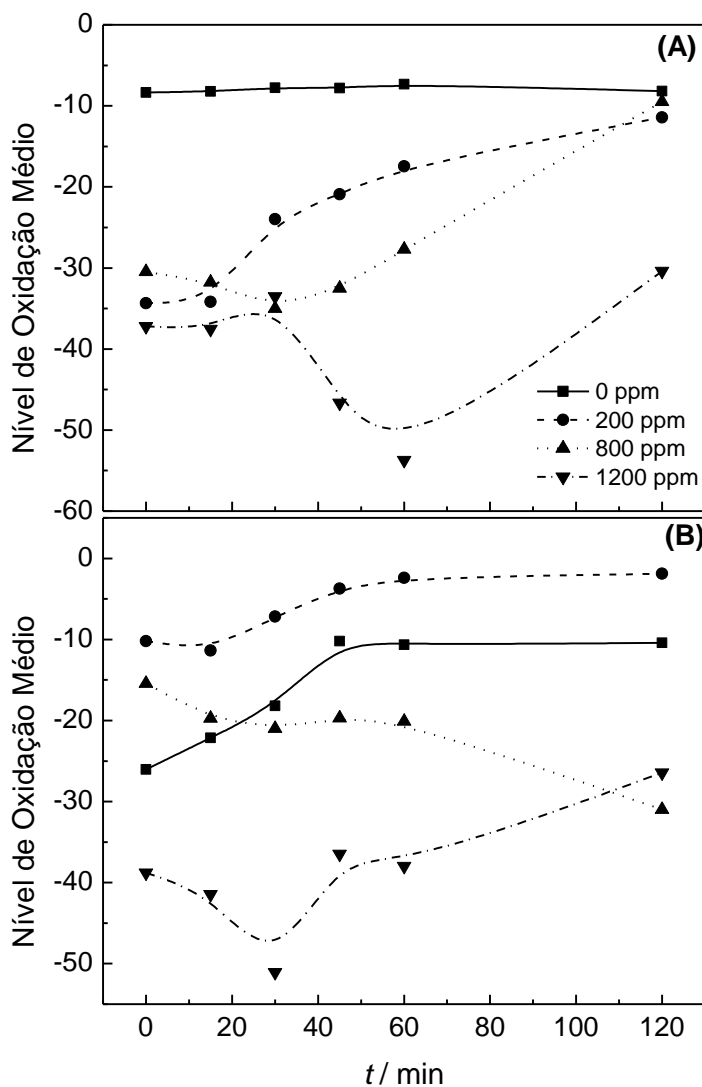


**Figura 4.47:** Variação do parâmetro  $\gamma$  com o tempo de reação de amostras do fármaco DPN em função do tratamento (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .

De acordo com as Figuras acima observar-se que os fármacos PCT e DPN originam efluentes refratários e que os mesmos tornaram-se mais suscetível a biodegradação após 120 min de tratamento para a dose de 200 ppm de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , indicando que após este tratamento essas frações seriam mais susceptíveis a um tratamento biológico.

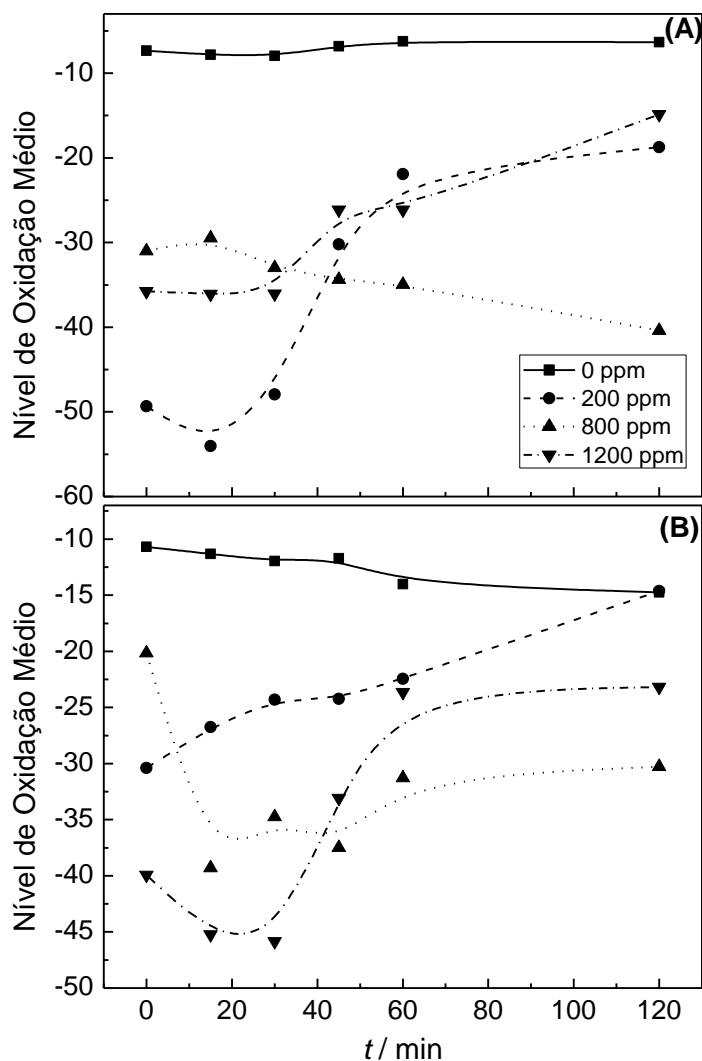
As Figuras 4.48 e 4.49 apresentam uma avaliação do Nível de Oxidação Médio. Por esses resultados pode-se concluir que os processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$  não alteraram muito o nível de oxidação dos fármacos PCT e DPN, visto que os valores, durante 120 minutos de tratamento, não passaram do primeiro nível (valores menores que 0). Sendo assim, pode-se

dizer que os processos estudados levam à presença de intermediários de alta massa molar, que podem ainda sofrer oxidação.



**Figura 4.48.** Monitoramento da evolução do nível de oxidação média (NOM) durante os processos de tratamento em função do tempo e da dose de peróxido para o fármaco PCT (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e (B) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub>.

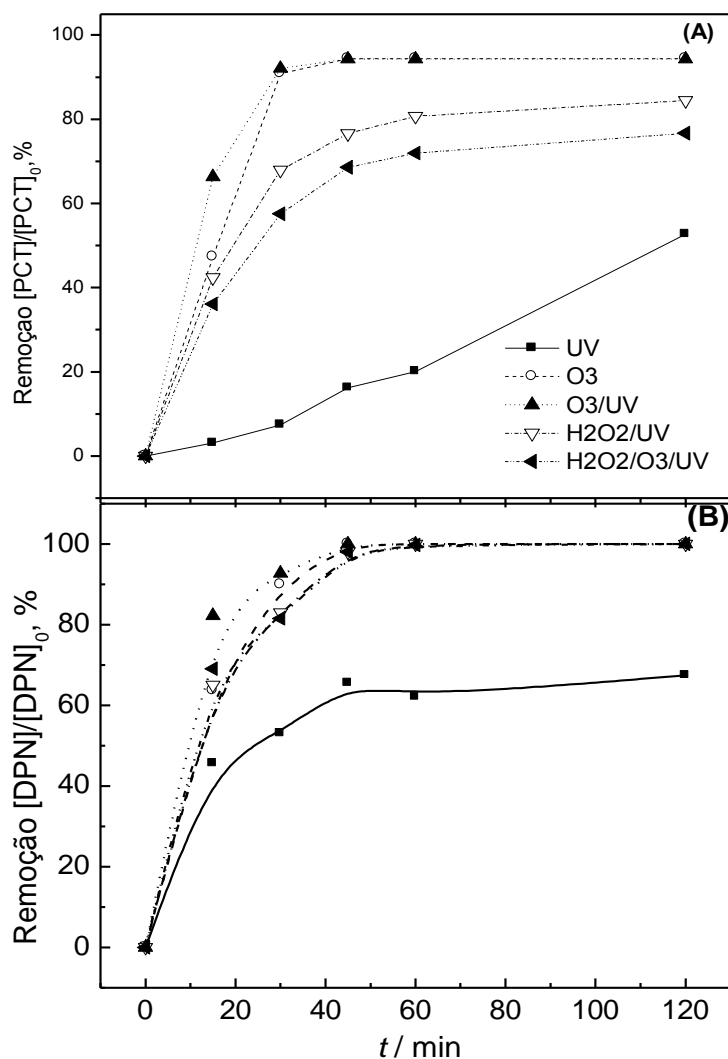




**Figura 4.49:** Monitoramento da evolução do nível de oxidação média (NOM) durante o processo os processos de tratamento em função do tempo e dados e de peróxido para o fármaco DPN (A)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (B)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ .

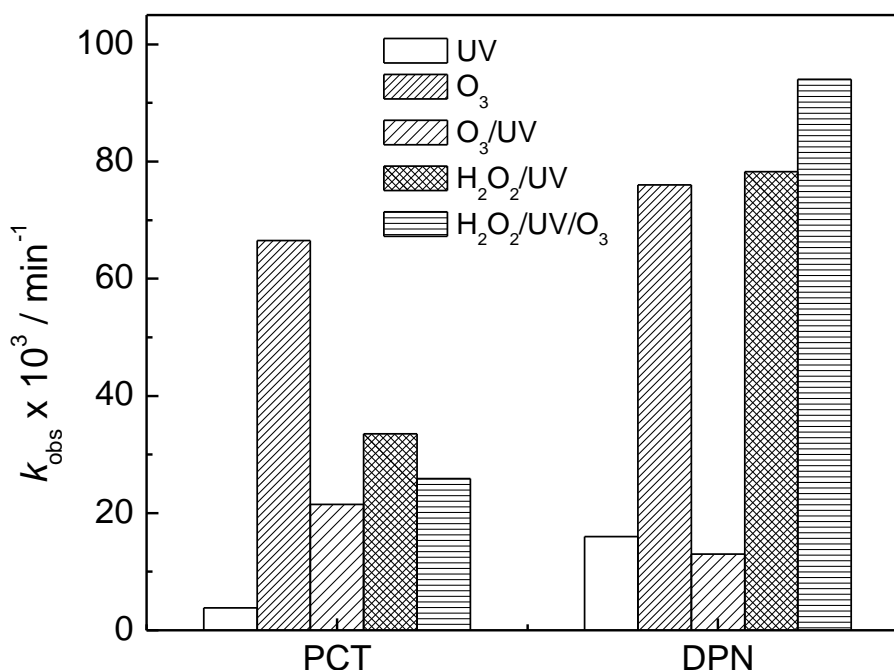
#### 4.4. Comparação dos Diferentes Processos na Degradação e Mineralização dos fármacos PCT e DPN

Nesse item são comparados os resultados obtidos para cada tratamento utilizado na degradação dos fármacos PCT e DPN: UV,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . A Fig 4.50 mostra a comparação dos diferentes tratamentos para a remoção da concentração em função do tempo. Para o fármaco PCT observa-se que os processos  $\text{O}_3$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$  em pH 12 apresentam uma maior taxa de degradação, já para o fármaco DPN observa-se que todos os processos estudados em pH =12 e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200$  ppm tiveram comportamento semelhante.



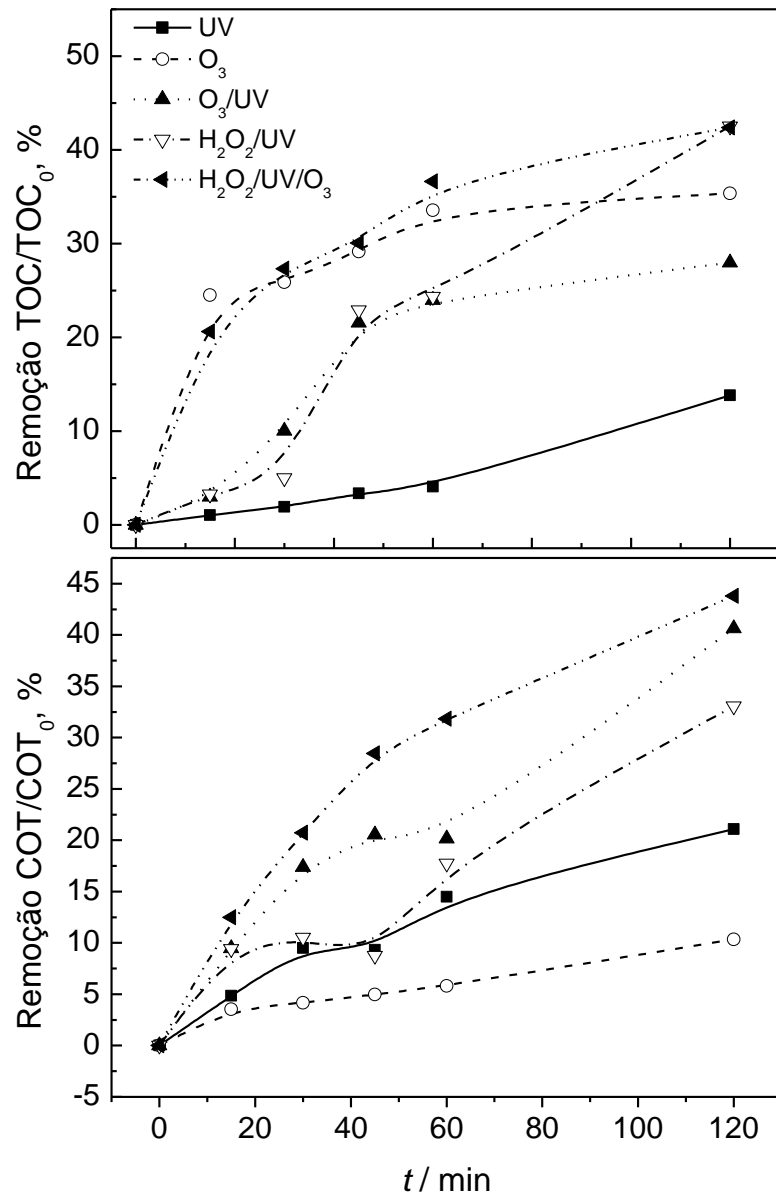
**Figura 4.50.** Comparação da porcentagem de remoção da concentração em função do tempo entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação dos fármacos PCT e DPN. (A) PCT e (B) DPN.  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{pH} = 12$ .  $[H_2O_2] = 200 \text{ ppm}$ .  $[PCT]_0 = 50 \text{ ppm}$ ;  $[DPN]_0 = 50 \text{ ppm}$ .

A Fig. 4.51 mostra os valores de  $k_{\text{obs}}$  para os diferentes tratamentos em função do tempo. Observa-se que os maiores valores de  $k_{\text{obs}}$  foram obtidos para o fármaco DPN e que o processo de ozonização em pH 12 apresenta, além da maior taxa de degradação, também a maior velocidade de degradação. Já para o fármaco PCT o processo  $H_2O_2/UV/O_3$  apresentou a maior velocidade de degradação deste fármaco.

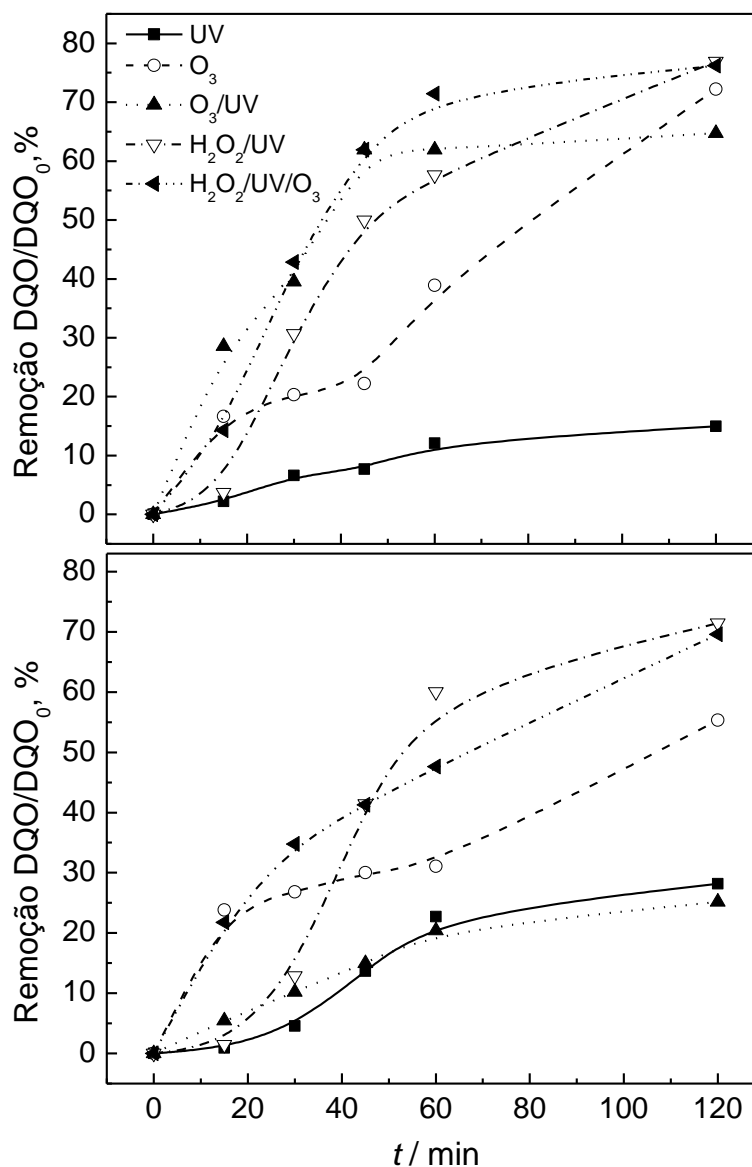


**Figura 4.51.** Comparação dos valores de  $k_{obs}$  em função do tempo entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação dos fármacos PCT e DPN. (A) PCT e (B) DPN.  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 12$ .  $[H_2O_2] = 200\text{ppm}$ .  $[PCT]_0 = 50 \text{ ppm}$ ;  $[DPN]_0 = 50 \text{ ppm}$ .

As Figs. 4.52 e 4.53 mostram a comparação dos resultados referentes a degradação/mineralização dos fármacos PCT e DPN, uma vez que somente a degradação da molécula não significa que os fragmentos formados foram transformados em  $CO_2$ , indica somente que os anéis aromáticos foram quebrados. De um modo geral observa-se que a remoção de DQO foi superior a remoção de COT para ambos os fármacos. Além disso, observa-se que o processo  $H_2O_2/UV/O_3$  apresentou as maiores taxas de remoção do COT e de DQO. Estes resultados indicam que a adição de peróxido no processo de ozonização com irradiação ultravioleta produz maior quantidade de radicais hidroxilas o que proporciona de forma mais efetiva a destruição dos fragmentos formados após a degradação das moléculas parentais dos fármacos.

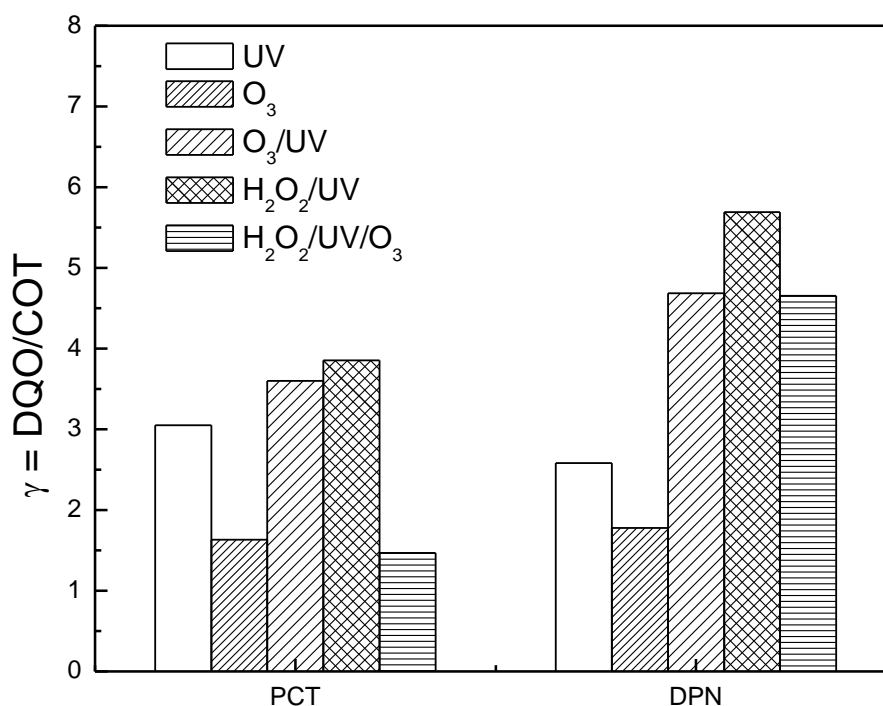


**Figura 4.52.** Comparação da porcentagem de remoção do COT em função do tempo entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação dos fármacos PCT e DPN. (A) PCT e (B) DPN.  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{pH} = 12$ .  $[H_2O_2] = 200 \text{ ppm}$ .  $[PCT]_0 = 50 \text{ ppm}$ ;  $[DPN]_0 = 50 \text{ ppm}$ .



**Figura 4.53.** Comparação da porcentagem de remoção do DQO em função do tempo entre os diferentes tratamentos utilizados na degradação dos fármacos PCT e DPN. (A) PCT e (B) DPN.  $[\text{O}_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{pH} = 12$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ ppm}$ .  $[\text{PCT}]_0 = 50 \text{ ppm}$ ;  $[\text{DPN}]_0 = 50 \text{ ppm}$ .

A Fig. 4.54 mostra a comparação da biodegradabilidade das soluções finais dos fármacos estudados para os diferentes tratamentos. Pode-se observar que o fármaco PCT é mais suscetível a biodegradação do que o fármaco DPN e que para ambos os processos a solução final mais susceptível a degradação é a originado do processo de ozonização.



**Figura 4.54.** Avaliação da biodegradabilidade das soluções finais dos diferentes tratamentos utilizados na degradação dos fármacos PCT e DPN.  $[O_3] = 1,0 \text{ g h}^{-1}$ .  $\text{pH} = 12$ .  $[H_2O_2] = 200 \text{ ppm}$ .  $[PCT]_0 = 50 \text{ ppm}$ ;  $[DPN]_0 = 50 \text{ ppm}$

Observando os resultados, apresentados nas Figuras 4.50 a 4.54, conclui-se que a combinação da ozonização com outros oxidantes (radiação UV,  $H_2O_2$ ) favoreceu a degradação/mineralização dos fármacos PCT e DPN. Sendo assim, pode-se atribuir esse aumento da eficiência da mineralização aos radicais  $\bullet OH$  gerados durante os tratamentos. A maior remoção observada foi no tratamento com  $O_3/UV/H_2O_2$ .

#### 4.5. Análise do consumo de energia para a degradação dos fármacos baseado no parâmetro Energia Elétrica por Ordem.

De acordo com o relato técnico apresentado pela IUPAC em 2001 (BOLTON, et al., 2001), as figuras de mérito para o desenvolvimento técnico e aplicação de tecnologias de oxidação avançada é recomendado com base no consumo de energia elétrica em dois regimes cinéticos: ordem zero e primeira ordem (SOUZA, et al., 2014)

Embora a remoção de poluentes orgânicos através de processo de oxidação avançada possa ser complexa, a cinética total ou a taxa de remoção de um contaminante específico pode muitas vezes ser descrita fenomenologicamente por expressões cinéticas simples que

apresentam ordem zero ou primeira ordem em relação ao contaminante orgânico (SOUZA, et al., 2014).

Para o caso específico onde a degradação de poluentes segue um modelo de pseudo-primeira ordem, a quantidade de energia elétrica para provocar uma redução de uma ordem de magnitude na concentração do poluente é independente da concentração inicial. Portanto, a figura de mérito definida como energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ), expressa em  $W h m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ , pode ser calculada para uma operação em batelada através da seguinte relação (BOLTON, et al., 2001; SOUSA et al., 2014):

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t_d}{V \cdot \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (4.15)$$

onde  $P$  é a potência (W) dissipada pelo reator fotoquímico e, ou eletroquímico e  $V$  é o volume de solução tratada ( $m^3$ ),  $t_d$  é o tempo de degradação, enquanto  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações inicial e final do poluente respectivamente.

A Tabela 4.11 apresenta os valores de  $E_{EO}$  obtidos para o processo de degradação dos fármacos com  $V = 0,003 m^3$ .

**Tabela 4.11.** Valores de  $E_{EO}$  para o processo de degradação em função do pH e da concentração de peróxido para os fármacos PCT e DPN .  $[H_2O_2] = 200 \text{ ppm}$  e  $pH = 12$

FÁRMACO/ TRATAMENTO	$E_{EO} / kW \text{ min}^{-1} m^{-3} \text{ ordem}^{-1}$	
	PCT	DPN
$O_3$	239,65	300
$O_3/UV$	160,75	300
$H_2O_2/UV$	494,02	300
$H_2O_2/UV/O_3$	474,20	300

Com base nos dados apresentados na Tabela acima, verifica-se que o consumo de energia elétrica por ordem para o processo de degradação dos fármacos DPN é o mesmo independente do tratamento, isso ocorre devido a mineralização total do mesmo em 45 min de degradação. Já para o fármaco PCT o melhor valor para o processo de consumo de energia elétrica por ordem para o processo de degradação foi para o tratamento com  $O_3/UV$ , pH 12 , já que a mineralização ocorreu em um tempo menor, cerca de 30 min, ou seja este parâmetro é totalmente dependente do tempo gasto para a degradação.

De acordo com os dados apresentados acima é inviável a degradação do PCT usando a combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ , comparado com o tratamento usando apenas  $\text{O}_3$   $\text{O}_3/\text{UV}$ . No entanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados, pois em determinadas condições (por exemplo, se estiver em grande excesso), o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode agir como um capturador do radical hidroxila, como mostram as equações 4.8 4 4.11. Assim, para a aplicação dessa técnica, é recomendado que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  seja injetado no sistema em pequenas quantidades (denominado multi-estágios) evitando dessa forma uma concentração excessiva do peróxido de hidrogênio (KOSAKA, et al., 2001).

Contudo, o uso do processo  $\text{O}_3/\text{UV}$  para a degradação do fármaco PCT mostrou-se bastante promissor, pois o valor de  $E_{\text{EO}} = 160,75 \text{ Kw min}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  uma vez que há a mineralização quase que completa do fármaco.



## 5. CONCLUSÃO

A revisão bibliográfica, juntamente com os resultados dos estudos de degradação de efluentes sintéticos contendo os fármacos PCT e DPN mostram que a utilização dos processos Oxidativos Avançados (POA)  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  é uma tecnologia com elevado potencial para a degradação e o aumento da biodegradabilidade dos efluentes.

Os resultados experimentais do estudo de degradação por oxidação direta ( $O_3$ ) e indireta ( $HO^\bullet$ ) revelaram que a remoção dos fármacos presentes em efluentes sintéticos é dependente do pH, da natureza química e do tipo de tratamento para cada fármaco. Os valores de degradação para o fármaco DPN, tanto em meio básico quanto em neutro, são sempre superiores ao fármaco PCT indicando assim uma influência da natureza do fármaco sobre o processo de destruição dos mesmos. Já para o tratamento dos fármacos com  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$  é observado que a porcentagem de degradação são dependentes da quantidade de peróxido, do tipo de fármaco e do tratamento, observou-se que a degradação dos fármacos é mais eficiente para o fármaco DPN independente do tratamento e observa-se que, remoção acima de 80% após 45 minutos para tratamento  $H_2O_2/UV$  e 60 minutos para tratamento  $H_2O_2/UV/O_3$ , respectivamente, para todas as concentrações de  $H_2O_2$ . Já para o fármaco PCT observa-se que a dose de peróxido influencia na eficiência de remoção e as maiores remoções foram obtidas com concentração 200 ppm e 1200 ppm tratamento os tratamentos  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/UV/O_3$ , respectivamente.

O estudo dos resultados da cinética, mostrou que tanto o PCT como a DPN seguem o modelo de pseudo-primeira ordem para a cinética de degradação. Além disso, os estudos mostraram que a degradação dos fármacos estão diretamente ligados ao tempo do experimento, assim com longos períodos de reação, a quantidade de fármaco e seus subsequentes subprodutos será mínima.

Os resultados revelaram que para o tratamento dos fármacos com  $O_3$  e  $O_3/UV$  em pH básico a remoção tanto da DQO quanto de COT é mais pronunciada do que em pH neutro e ácido. A diferença observada nestes estudos pode ser atribuída ao fato que em básico há um predomínio da reação indireta dos radicais formados a partir do  $O_3$  e  $O_3/UV$  com as moléculas de PCT e DPN. Este é um processo não seletivo que leva a um ataque simultâneo às diferentes regiões (grupos ou ligações) da molécula dos fármacos e aos subprodutos da oxidação. Estes dados mostram que o processo de oxidação em meio neutro e ácido é eficiente somente para a degradação dos fármacos, já que os valores do TOC permanecem altos para tempos de reação superiores a esta condição.

Com base nas análises do TOC e do DQO, para o tratamento dos fármacos com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ , podemos perceber que a degradação dos fármacos não é proporcional a quantidade de peróxido, onde para o DQO, os melhores resultados foram de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{ppm}$  tanto para o PCT quanto para a DPN. Já no TOC, os melhores resultados foram de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 800\text{ mg L}^{-1}$  para ambos os fármacos. De um modo geral, também observa-se que os valores de DQO e COT para os processos foram relativamente próximos, indicando que o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  seria mais econômico, uma vez que não seria necessário a adição do  $\text{O}_3$ , o que aumenta custos de energia elétrica do processo.

A análise do parâmetro de biodegradabilidade mostra que os resultados apresentados para os tratamentos investigados dos fármacos são promissores já que os valores de  $\gamma$  são baixos, ou seja, o processo de ozonização pode resultar num considerável aumento da susceptibilidade de oxidação da matéria orgânica, tornando assim possível um uso eficiente do processo biológico após o pré-tratamento com ozônio.

A evolução do Nível de Oxidação Médio durante os tratamentos com para os fármacos PCT e DPN estão presente somente um nível de oxidação referente ao primeiro nível (valores menores que zero), ou seja, não houve alteração do nível de oxidação dos fármacos. Este comportamento indica que a reação dos fármacos com o  $\text{O}_3$  e, ou  $\bullet\text{OH}$  é rápida, no entanto esses processos leva à formação de intermediários de alta massa molar, que podem ainda sofrer oxidação.

De acordo com o que foi apresentado acima, a utilização dos processos oxidativos avançados  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ , se mostrou uma tecnologia bastante promissora para tratamento de efluentes contendo os fármacos DPN e PCT. Devido aos bons resultados encontrados neste estudo, considera-se como estudo futuro a utilização deste processo em indústrias farmacêuticas e de efluentes domiciliares e hospitalares onde haveria uma redução considerável dos agentes recalcitrantes elevando assim a eficiência da degradação via processo biológico.

## 6. REFERENCIAS

AL-MOMANI, F. et al. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by UV photolysis. **J. Photoch. Photobio. A**, v. 153, p. 191-197, 2002

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

ALMEIDA, et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, **Quim. Nova**, v. 27, p. 818-824, 2004.

AMAT, A. M. et al. Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study, **Chemosphere**, v. 53, p. 79-86, 2003.

ANDREOZZI, R. et al., Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system. **Water Research**, v. 37, p. 993-1004, 2003.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, F.” Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone, **Water Research**, Vol.38, p.414-422,2004.

ANDREOZZI R., et al. Antibiotics in the environment: Occurrence in Italian STPs, fate, and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 6832-6838, 2004.

ANDREOZZI, R. et al. Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin, **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 243-250, 2005.

ARIS, R. Elementary Chemical Reactor Analysis, **Dover Publications**, New York, 1999.

ARSLAN-ALATON, I. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone, **Journal of Environmental Management**, v. 82, p. 145-154, 2007.

AZAM, A.; HAMID, A. Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C. I. acid orange 7 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, p. 167-171, 2006.

AZEVEDO, E. B. Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

BAIG, S., LIECHTI, P.A. Ozone treatment for biorefractory COD removal, **Water Science and Technology**, v. 43, p. 197-204, 2001.

BAILEY, P.S. Ozone in Water and Wastewater Treatment, **Ann Arbor Science Publishers**, Michigan, 1972.

BELTRAN, F. J., GONZÁLEZ, M.; ÁLVAREZ, P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada (I): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultravioleta. **Ingeniería. Química**, v. 331, p. 161-164, 1997.

BELTRÁN, F. J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, **Lewis Publishers**, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.

BELTRAN-HEREDIA, J. et al. Treatment of black-olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation, **Water Research**, v. 34, p. 3515-3522, 2000.

BENITEZ, F.J. et al. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1149-1156, 2011.

BESSA, E.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 125–134, 2001.

BIJAN, L., MOHSENI, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds, **Water Research**, v. 39, p. 3763-3772, 2005.

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

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure Appl. Chem.** v. 73, n. 4, p. 627, 2001.

CALAMARI, D. et al. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 1241-1248, 2003.

CARLINS, J. J.; Clark, R. G. Handbook of Ozone Technology and Applications. **Science: Michigan**, Vol. 1, p. 41-75, 1982.

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

CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Efluentes Industriais. São Paulo: **Engenho Editora Técnica Ltda**, 2009.

CHU, W.; Ma, C-W. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Wat. Res.**, v.34, p. 3153-3160, 2000.

COELHO, A.D. Degradação dos antiinflamatórios diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno por ozonização, Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

COELHO, A.D. et al. Effects of ozone pré-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 3572-3578, 2009.

COTTON, F. A., WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. **Jonh Wiley & Sons**, New York, vol. 5, 1988.

DA SILVA, L.M.; JARDIM, W.F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Quim. Nova**, v. 29, 310-317, 2006.

DA SILVA, L.M.; SANTANA, M.H.P.; BOODTS, J.F.C. Electrochemistry and Green Chemical Processes: Electrochemical Ozone Production. **Quim. Nova**, v. 26, p. 880-888, 2003.

DA SILVA, O. S. A. Análises Físico-Químicas para Estações de Tratamento de Esgotos. São Paulo: **ABES; CETESB**, 1977.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, p. 907-942. 1999.

ELLIS, J.B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 184 – 189, 2006.

EPA - United States Environmental Protection Agency. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual, EPA 815-R-99-014, **Office of Water**, 1999.

ESPLUGAS S.; YUE P.L.; PEREZ M.I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. **Water Research**, v. 28, p.1323-1328, 1994

FARRÉ, M. First 182 interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples, **Talanta**, v. 76, p. 580-590, 2008.

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

FRANCO, D.V. Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com ozônio gerado eletroquimicamente. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

FRANÇA, M.D. Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

FUCHS, F.D.; WANNMANCHER, L. Farmacologia Clínica, 2<sup>a</sup> ed., **Guanabara-Koogan**: Rio de Janeiro, 1998.

GEBHARDT, W.; SCHRODER. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography**, v.1160, p.34–43, 2007.

GLAZE, W. H. et al. Drinking-water treatment with ozone, **Environment Science & Technology**, v. 21, p. 224-230, 1987.

GÖBEL, A. et al. Occurrence and Sorption Behavior of Sulfonamides, Macrolides, and Trimethoprim in Activated Sludge Treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 3981-3989, 2005.

GONÇALVES, I.C. Desenvolvimento de eletrodos difusores de fluido para aplicações direcionados ao tratamento de água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, 2012.

GOTTSCHALK, C. et al. Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application, **Wiley-VCH**, Weinheim, 2000.

GRASSI, M. As águas do planeta Terra. **Química Nova na Escola**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Edição Especial), p. 31-40, 2001.

HALFELD, G. Uma análise crítica sobre benefícios e riscos da dipirona. **Revista Paulista de Odontologia**, v. 14, p. 20-32, 1992.

HALLING-SORENSEN, B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review, **Chemosphere**, v. 36, p. 357-393, 1998.

HARTIG, C.; ERNST, M.; JEKEL, M. Membrane Filtration of Two Sulphonamides in Tertiary Effluents and Subsequent Adsorption on Activated Carbon. **Water Res.**, v. 35, p. 3998-4003, 2001.

HEBERER, T.; SCHMIDT-BÄUMLER, K.; SATAN, H.J. Occurrence and Distribution of Organic Contaminants in the Aquatic System in Berlin. Part I: Drug, **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 26, p. 272-278, 1998.

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

HIDAKA, H. et al., Photodegradation of surfactants vs. photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **Photochem. Photobiol. A: Chem**, v.47, p. 103-112, 1989.

HINCAPIÉ, M. et al. Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances. **Catalysis Today**, v. 101, p. 203–210, 2005.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, v. 10, p. 377-386, 1976.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water –I non-dissociating organic compounds, **Water Research**, v. 17, p. 173-183, 1983.

HOIGNÉ, J. The Chemistry of Ozone in Water. In Process Technologies for Water Treatment, S Stuck, Ed. **Plenum Publishin Corp.**: New York, 1988.

HOLLENDER, J. et al. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. **Environ. Sci. Technol**, v. 43, p. 7862-7869, 2009.

HOLM, J.V. et al. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Down gradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). **Environmental Science and Technology**, v. 29, p.1415-1420, 1995.

HUANG, W.J.; CHEN, L.Y.; PENG, H.S. "Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation, **Environment International**, v. 29, p. 1049-1055, 2004.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 1016-1024, 2003.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study, **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 4290-4299, 2005.

HUMBERTO, L. M. J. Eletrodos voltamétricos e amperométricos para a determinação de espécies de interesse farmacêutico (Doutorado). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2011

IKEHATA, K. et al. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Sci. Technol.**, v.28, p.353-414, 2006.

JORGENSEN S.E., HALLING-SORENSEN B. Editorial: drugs in the environment. *Chemosphere*, v.40, p.691-699, 2000

JUNG, J.J. et al. Removal of amoxicillin by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **Science of the Total Environment**. v 420, p.160-167, 2012

KIDD, K.A. et al., **PNAS**, v.104, p.21-88, 2007.

KIM S.D. et al., Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Res.**, v.41, p.1013-1021, 2007.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, v. 178, p.135-140, 2005.

KOROLKOVAS, A; BURCKHALTER, J.H. Química Farmacêutica. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.

KOSAKA, K. et al., Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. **Wat. Res.**, v. 35, p. 3587-3594, 2001.

KUHNE, M. D. et al. Stability of Tetracycline in Water and Liquid Manure, **Vet. Med. A**, v.47, p.379-384, 2000.



KÜMMERER, K. et al. Drugs in environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources a review, **Chemosphere**, v.45, p.957-969, 2001.

LEITZKE, O.; Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase, in Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, 1977, p. 164.

LEVENSPIEL, O.; Chemical Reaction Engineering, Wiley, New York, 1998.

LEVY, M; ZYLBER-KATZ, E.; BERND, R. Clinical pharmacokinetics of dipyrrone and its metabolites. **Clin. Pharmacokinet.**, v. 28, p. 216-234, 1995.

MAGARA, Y.; ITOH, M.; MORIOKA, T. Application of ozone to water treatment and power consumption of ozone generating systems, **Nuclear Energy**, v. 29 (Supplement), p. 175-182, 1995.

MAHMOUD, A. Avaliação de métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante preto remazol B. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2006.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment, **Water Science and Technology**, v. 35, p. 321-327, 1997.

MELO, S.A.G. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v.32, p.188-197, 2009.

MOMENTI, T.J. Processo anaeróbico conjugado com processos oxidativos avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2006

MORALES, J.S. et al. Oxidative and photochemistry processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater. **Water Research**, v. 46, p.4435-4447, 2012.

MUIR, N. et al. Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol following single dose administration of soluble and plain tablets. **Current Medical Research and Opinion**, v.13, p.491-500, 1997.

NAKAJIMA A. et al. Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen”, **Photochem. Photobiol**, v.174, p.89-97, 2005.

NIKOLAU, A. et al. Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. **Anal Bioanal Chem**, v. 387, p. 1225–1234, 2007.

ORTIZ, F.L.R.; WERT, E.C.; SNYDER, S.A. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the b oxidation of pharmaceuticals in wastewater, **Water Research**, v. 44, p. 1440-1448, 2010.

PEREIRA, V.J.; LINDEN, K.G.; WEINBERG, H.S. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. **Water Res.**, v. 41, p. 4413-4423, 2002

PONEZI, A.N., DUARTE, M.C.T., CLAUDINO, M.C. Fármacos em matrizes ambientais – revisão, Campinas: Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas (CPQBA/UNICAMP), 11p. 2006.

QUIN, M. et al. Photochemical characteristics of diclofenac and its photodegradation of inclusion complexes with  $\beta$ -cyclodextrins, **Qui. Nova**, v. 32, n 3, p.559-562, 2012.

QUINTANA, J.B.; WEISS, S.; REEMTSMA, T. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. **Water Res.**, v.39, p.2654-2664, 2005.

RAMALHO, R.S. Tratamiento de aguas residuales, **Ed. Reverté, S.A.**, Barcelona (Espanha), 1991.

RAVIKUMAR, J.X.; GUROL, M.D. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. **Environmental Science and Technology**, n. 28, p. 394–400, 1994.

REAL, F.J. et al. Oxidation of hydrochlorothiazide by UV radiation, hydroxyl radicals and ozone: kinetics and elimination from water systems. **Chemical Engineering Journal**. v. 160, p 72-78, 2010.

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

RODRÍGUEZ, E.V. et al. TiO<sub>2</sub> and Fe(III) photocatalytic ozonation processo f a mixture of emergent contaminants of water. **Water Research**, v. 46, p. 152-166, 2012.

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v.44, p. 578-588, 2010.

SACHER, F.; et al. Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. Pharmaceuticals in groundwaters. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 199 - 210, 2001.

SHISHIDA, K., et al. Comparison of the ozone/hydrogen peroxide process, the ozone/ultraviolet process, and the hydrogen peroxide/ultraviolet process in the treatment of landfill leachate. **J. Jpn. Soc. Waste Manage**, v. 10 , p. 247-256, 1999.

SKOUMAL, M. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 228-240; 2006.

SOLETO, J.L. et al., Ozone decomposition in water: kinetic study, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 39-43, 1987.

SOUZA, L.G. et al., Decolorization, Degradation and Toxicity of Dye Solutions Containing Orange Cassafix® CA-2R after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation under Laminar Flow Conditions. **J. Adv. Oxid. Technol.** v. 17, p. 1-9, 2014.

SMITH, J.M. Chemical Engineering Kinetics, **McGraw-Hill**, New York 1981.

STACKELBERG, P.E. et al, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Sci. Total Environ.** v. 329, p. 99-113, 2004.

STAEHELIN, J.; HOLGNÉ, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, **Environmental Science Technology**, v. 16, p. 676-681, 1982.

STAEHELIN, J.; HOLGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, **Environmental Science Technology**, v. 19, p. 1206-1213, 1985.

STEENSEN, M. Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants, **Water Science and Technology**, v. 35, p. 249–256, 1997.

STORPIRTIS, S. et al. Considerações biofarmacêuticas relevantes na fabricação de medicamentos genéricos: fatores que afetam a dissolução e absorção de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 35, p. 1-12, 1999.

STUMM, W; MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. **Wiley-Interscience**; 3rd edition, 1996.

STUMPF, M. et al., Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, **The Science of the Total Environmental**, v. 225, p. 135-141, 1999.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C; KAUL, S.N. A. Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Wat. Res**, v.35, p. 2129-2136, 2001.

TAMBOSI, J.L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

TAN. et al., Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v.254, p. 229-236, 2014.

TCHOBANOGLIOUS, G.; F.L. BURTON, F.L.; STENSEL, H.D. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, **McGraw-Hill**, New York , 2002.

TEIXEIRA, C.P.B.; JARDIM, W.F. Processos oxidativos avançados, conceitos teóricos. Caderno temático, UNICAMP, LQA, v.3. 2004.

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

TERNES, T.A. et al., Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Research**, v. 37, p. 1976-1982, 2003.

TERNES, T. A.; KRECKEL, P.; MUELLER, J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Sci Total Environ**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TROVÓ, A.G. et al. Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-fenton treatment using different iron species. **Water Research**, v. 46, p. 5374-5380, 2012.

TUSNELDA, E.D.; FRITS, H.F. Fate of pharmaceuticals photodegradation by simulated solar UV-light. **Chemosphere**, v.52, p.1757-1769, 2003.

USEPA. United States Environmental Protection Agency – <http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>, acessada em Outubro de 2011.

USGS United States Geological Survey – <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>, acessada em novembro de 2012.

Valcárcel, Y.; Alonso, S. G.; Gil, J. L. R.; Catalá, M.; *Chemosphere*, 2011, 84, 1336.

Vanderford, B. J.; Pearson, R. A.; Rexing, D. J.; Snyder, S. A. *Anal Chem.*, 2003, 75, 6265.

VASCONCELOS, T.G. et al. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photo processes. **J. Harz. Mat.**, v. 169, p 1154-1158, 2009.

VIEIRA, C.I. et al. Determinação de paracetamol em produtos farmacêuticos usando um biossensor de pasta de carbono modificado com extrato bruto de abobrinha (Cucurbita pepo). **Química Nova**, v.26, p. 39-43. 2003.

VILLANOVA, J.C.O. et al. Estudo comparativo de formas farmacêuticas sólidas contendo dipirona comercializadas no mercado nacional: teste e cinética de dissolução. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 35, p. 87-93, 1999.

VOGNA, D. et al. Advanced oxidation of pharmaceutical drug diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone. **Water Research**, v. 38, p. 414-422, 2004.

VON GUTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Volume 1 de Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, Universidade Federal de Minas Gerais Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Ed.UFMG**, 1996.

WAGGOTT, A., Trace organic substances in the River Lee Great Britain. In: Cooper, W.J. (Ed.), *Chemical Water Reuse*, vol. 2. **Ann Arbor Science**, Ann Arbor, MI, pp. 55–99, 1981

WOODS, S.L. et al. Characterization of Chlorophenol and Chloromethoxybenzene Biodegradation during Anaerobic Treatment. **Environmental Science e Technology**, v. 23, p.62-68, 1989.

YANG, L.; YU, L.E.; RAY, M.B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water Research**, v. 42, p.3480-3488, 2008.

YAO, C. C. D.; HAAG, W. R. Rate Constants for Direct Reactions of Ozone with Several Drinking Water Contaminants. **Water Research**, v. 25, pp. 761-773, 1991.

ZHANG, X.; FENG, W. W. et al. Photodegradation of acetaminophen in TiO<sub>2</sub> suspended solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 300 – 307, 2008

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

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

### **ANEXO 1 – Metodologia para análise de DQO**

Para a aplicação do procedimento descrito acima foram preparadas as seguintes soluções: (i) solução digestora; (ii) solução catalisadora, (iii) solução titulante, (iv) Solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) e (v) Solução de indicador ferroína, cujo procedimento de preparação é descrito a seguir:

- i) A solução digestora [dicromato de potássio ( $0,042 \text{ mol L}^{-1}$ ) e sulfato de mercúrio (II) ( $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ )] foi preparada dissolvendo-se exatamente 6,13g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (qualidade padrão primário, previamente seco a 105 °C por 2 horas), em aproximadamente 240 mL de água destilada. Adiciona-se 16,6g de HgSO<sub>4</sub> e, em seguida, lentamente, 83,6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. O volume da solução é completado para 500 mL.
- ii) A solução catalisadora é preparada dissolvendo-se 22 g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 596 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. A dissolução completa foi observada após 48 h.
- iii) A solução titulante padrão de sulfato ferroso amoniacal  $0,042 \text{ mol L}^{-1}$  é preparada dissolvendo-se 98 g de Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O em água destilada. Em seguida, adiciona-se 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Após o resfriamento da solução o volume é completado a 1000 mL.
- iv) A solução padrão de Bftalato ácido de potássio (KHP) foi preparada dissolvendo-se 0,425 g de Bftalato ácido de potássio de qualidade padrão primário, previamente seco a 120 °C por 2 horas em água destilada. Completou-se o volume para 1000 mL;

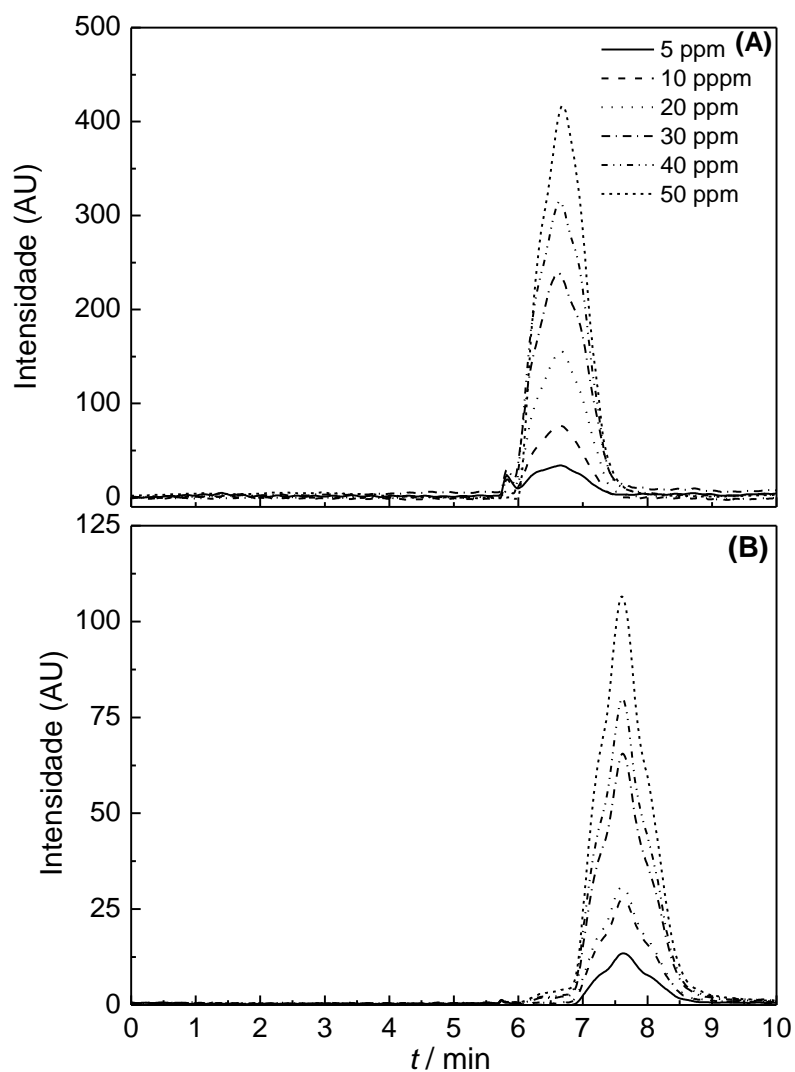
- v) A solução de indicador ferroína foi preparada dissolvendo-se 1,485 g de 1,10-fenantrolina-monohidratada ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ) juntamente com 0,695 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  em água destilada e completando-se o volume a 100 mL.

A mistura reacional contendo as soluções (i) e (ii) e a amostra são misturadas em tubos padrão de 10 mL da HACH. A seqüência da mistura das soluções segue a seguinte ordem: (1) 1,0 mL da solução digestora; (2) 2,0 mL da amostra ozonizada e (3) 2,0 mL da solução catalisadora. Em seguida, os tubos são hermeticamente fechados e homogeneizados e colocados num bloco digestor da HACH a 150 °C por 2 horas. Após o resfriamento, até a temperatura ambiente, as soluções são tituladas volumetricamente com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,042 mol L<sup>-1</sup>, recentemente preparada, usando ferroína como indicador [solução (v)].

Anterior às análises de DQO, o procedimento experimental é feito com volume conhecido da solução de ftalato ácido de potássio (iv) para certificar-se de que o mesmo leve ao valor correto da DQO.

## **ANEXO 2 – Curva de calibração para as análises de HPLC**

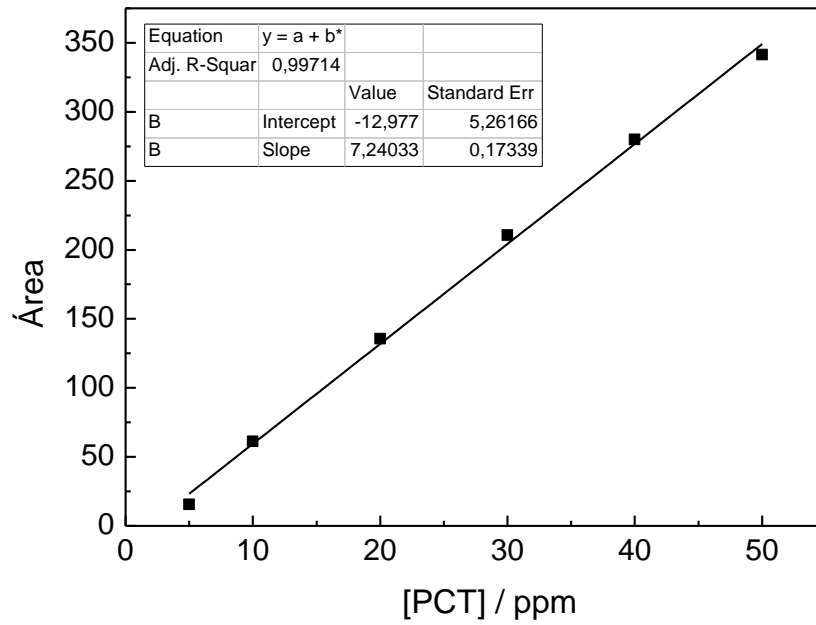
As curvas de calibração para o PCT e DPN utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência foram obtidas registrando-se os cromatogramas de soluções padrões de PCT e DPN nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 ppm. A Figura 1B mostra os cromatogramas obtidos em função da concentração do PCT e DPN.



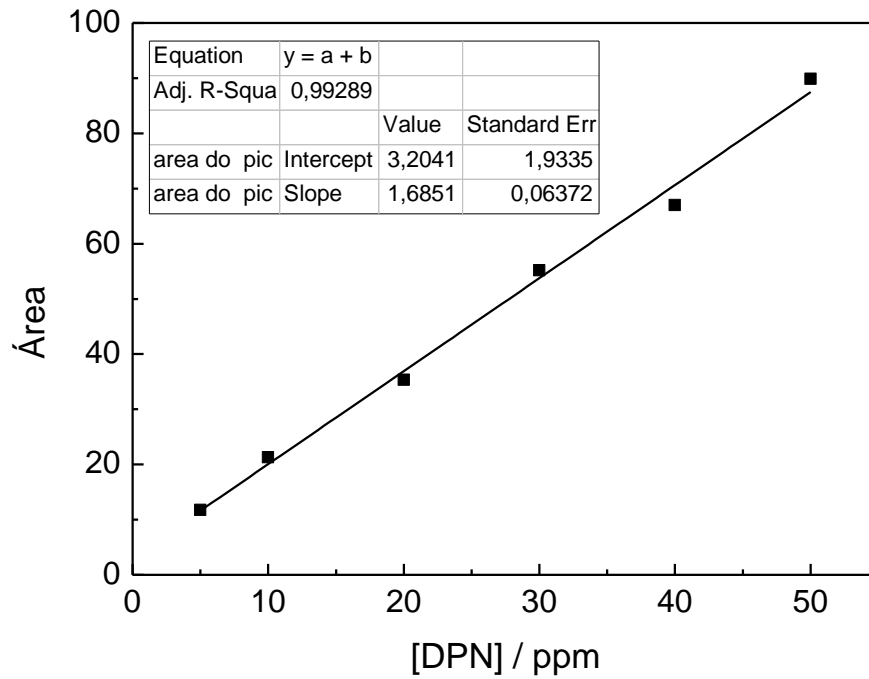
**Figura 1B.** Cromatogramas em função da concentração do (A) PCT e (B) DPN.

A partir dos valores da área integrada localizadas em  $t = 6,6$  min e  $t = 7,8$  min em comprimento de onda de 245 nm para o PCT e DPN, respectivamente, construiu-se a curva de calibração em função da concentração, Área vs.  $[C]$  (ver Figs. 2B e 3B).





**Figura 2B.** Dependência da área, em  $t=6,6\text{min}$  em função da concentração do PCT.



**Figura 3B.** Dependência da área, em  $t=7,8\text{min}$  em função da concentração do PCT.