



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE PROPRANOLOL E AVALIAÇÃO DE SUA TOXICIDADE**

Abraão Augusto da Silva Fernandes

João Pessoa - PB

28/08/2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
DEGRADAÇÃO DE PROPRANOLOL E AVALIAÇÃO DE SUA TOXICIDADE**

Abraão Augusto da Silva Fernandes

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cláudia de Oliveira Cunha

**Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Liliana de Fátima Bezerra de Lira
Pontes**

João Pessoa - PB

28/08/2015

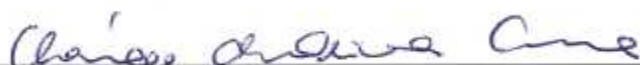
F363a Fernandes, Abraão Augusto da Silva.
Aplicação de processos oxidativos avançados na
degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade /
Abraão Augusto da Silva Fernandes.- João Pessoa, 2015.
80f. : il.
Orientadora: Cláudia de Oliveira Cunha
Coorientadora: Liliana de Fátima Bezerra de Lira Pontes
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Propranolol. 3. Fotodegradação.
4. Planejamento fatorial e toxicidade.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de propaniol e avaliação de sua toxicidade.

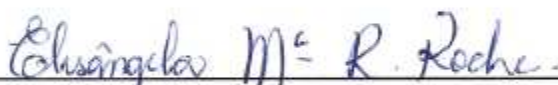
Dissertação de Mestrado apresentada pela aluno Abraão Augusto da Silva Fernandes e aprovada pela banca examinadora em 28 de agosto de 2015.



Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Orientadora/Presidente



Profa. Dra. Liliiana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
2ª. Orientadora



Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Examinadora



Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Examinadora

A vida é um caminho,
horizonte sem explicação,
mas onde há fé, Deus nos
mostrará uma direção.

(Abraão Augusto)

Dedico aos meus pais,
irmão, esposa que me
apoiaram e ao meu
filho Arthur Augusto.

AGRADECIMENTOS

- ✓ A minha orientadora, Prof^a. Cláudia de Oliveira Cunha por toda atenção, paciência e apoio nos momentos difíceis, soube me orientar para poder concluir este trabalho. Por isso sou imensamente agradecido.
- ✓ A minha co-orientadora, professora Prof^a. Liliana Lira, pela orientação no trabalho, pelo apoio, atenção e compreensão desde o início do meu mestrado.
- ✓ A Prof^a. Ilda Antonieta Salata Toscano, pela atenção e auxílio no laboratório.
- ✓ Aos amigos do LEQA Dayvison Ribeiro, Ivson de Carvalho, Elizeu Cordeiro e Cleilson Lucena pela força e ajudar neste trabalho.
- ✓ Aos amigos do LACOM Arnayra Sonayra, Laís Chantelle, Suelen Alves e Alex Meireles.
- ✓ Ao Programa de Pós-Graduação em Química UFPB.
- ✓ Ao Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco (LAFEPE) pelas amostras concedidas.
- ✓ A Capes pelo apoio financeiro através da bolsa.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	x
Lista de tabelas.....	xii
Lista de siglas e abreviações.....	xiv
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Geral.....	3
2.2 Específicos.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 Contaminantes emergentes.....	4
3.2 Fármacos e suas rotas de exposição.....	6
3.3 Efluente da indústria farmacêutica.....	8
3.4 Efeitos de resíduos de fármacos.....	10
3.5 Remoções de fármacos em estação de tratamento de efluentes.....	10
3.6 Propranolol.....	14
3.7 Processos Oxidativos Avançados.....	16

3.8 Sistema homogêneo.....	21
3.8.1 Fotólise.....	21
3.8.2 Ultravioleta/Peróxido (UV/H ₂ O ₂).....	22
3.8.3 Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺) e foto/Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	23
3.9 Sistema heterogêneo.....	24
3.9.1 Catálise heterogênea (UV/TiO ₂) e (ZnO).....	24
3.10 Planejamento experimental.....	28
3.11 Determinação de demanda química de oxigênio.....	29
3.12 Fitotoxicidade.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Preparo das amostras.....	31
4.2 Procedimento experimental.....	32
4.3 Degradação em sistema homogêneo.....	34
4.3.1 Fotólise.....	34
4.3.2 Ultravioleta/Peróxido.....	34
4.3.3 Fenton e foto/Fenton.....	35
4.4 Degradação em sistema heterogêneo.....	36
4.4.1 Ultravioleta/TiO ₂ e Ultravioleta ZnO.....	36
4.5 Determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	37
4.6 Testes de fitotoxicidade.....	37

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Degradação do sistema homogêneo.....	39
5.1.1 Fotólise.....	39
5.1.2 Ultravioleta/Peróxido.....	41
5.1.3 Fenton e foto/Fenton.....	43
5.2 Degradação em sistema heterogêneo.....	46
5.2.1 Ultravioleta/TiO ₂	46
5.2.2 Ultravioleta/ZnO.....	48
5.3 Fitotoxicidade.....	50
6. CONCLUSÕES.....	52
7. PERSPECTIVAS.....	53
REFERÊNCIAS.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de entrada e percurso dos contaminantes no ambiente quático.....	6
Figura 2 - Fases importantes da ação de fármacos no organismo.....	7
Figura 3 - Rotas de exposição, disposição e efeito dos fármacos no meio ambiente.....	8
Figura 4 - Destino final dos produtos farmacêuticos no ambiente.....	11
Figura 5 - Estrutura e fórmula molecular do cloridrato de propranolol.....	14
Figura 6 – Principais processos oxidativos avançados.....	17
Figura 7 - Utilização dos POAs para degradação de fármacos.....	19
Figura 8 - Aplicação de POAs no tratamento de águas residuais como: (A) tratamento avançado e (B) pré-oxidante.....	19
Figura 9 - Possíveis mecanismos de geração das espécies oxidantes no método Fenton/foto-Fenton.....	24
Figura 10 - Mecanismo geral de fotocatalise..	26
Figura 11 - Etapas da preparação do efluente real.....	31
Figura 12 - Reator fotoquímico UVC.....	32

Figura 13 - Curva analítica empregada para quantificação do fármaco propranolol.....	33
Figura 14 - Acompanhamento do ensaio de toxicidade das sementes <i>Lactuca sativa</i> antes e após a germinação.....	38
Figura 15 - Taxa de degradação relativa em função do tempo de fotólise empregando a luz solar e o reator fotoquímico UVC de 60 W.....	39
Figura 16 - Espectros de UV-Vis do efluente sintético PRO durante a fotodegradação por UVC.....	40
Figura 17 - Mecanismo de formação de 1,4-naftoquinona.....	41
Figura 18 - Estrutura química do 1-Naftol.....	41
Figura 19 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2 ² para degradação do PRO usando UV/H ₂ O ₂	42
Figura 20 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2 ² para degradação do PRO usando Fenton.....	44
Figura 21 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2 ³ para degradação de PRO empregando UV/TiO ₂	47
Figura 22 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2 ³ para degradação de PRO empregando UV/ZnO.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Contaminantes emergentes e suas classes químicas.....	5
Tabela 2 - Métodos convencionais de tratamento de água.....	12
Tabela 3 - Concentrações médias de propranolol encontradas em diversos meios aquáticos.....	15
Tabela 4 - Potencial de oxidação de alguns dos oxidantes mais fortes.....	17
Tabela 5 - Sub-produtos mais comuns decorrentes do uso de oxidantes.....	18
Tabela 6 - Principais vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.....	20
Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o processo UV/H ₂ O ₂	35
Tabela 8 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o processo Fenton e foto-Fenton.....	35
Tabela 9 - Matriz do planejamento fatorial para o processo UV/TiO ₂ e UV/ZnO.....	37
Tabela 10 - Matriz de resposta para o planejamento 2^2 para o processo UV/H ₂ O ₂	42
Tabela 11 - Matriz de resposta para o planejamento 2^2 para o processo Fenton.....	43

Tabela 12 – Resultados de degradação e DQO dos POAs nos efluentes sintético (ES) e real (ER) utilizando sistema homogêneo.	45
Tabela 13 – Matriz de resposta para o planejamento 2^3 para catálise heterogênea, empregando TiO_2	46
Tabela 14 – Matriz de resposta para o planejamento 2^3 para catálise heterogênea, empregando ZnO	48
Tabela 15 – Resultados de degradação e DQO dos POAs nos efluentes sintético (ES) e real (ER) utilizando sistema heterogêneo.....	50
Tabela 16 – Valores do índice de germinação (IG) para os efluentes sintético (ES) e real (ER) nos sistemas homogêneo e heterogêneo.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de vigilância Sanitária
ASTM - American Society for Testing and Materials
CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
CL50 - Concentração letal mediana
DBO - Demanda Biouímica de Oxigênio
DQO - Demanda Química de Oxigênio
ETA - Estação de Tratamento de Água
ETE - Estação de Tratamento de Esgoto
IG - Índice de Germinação
IR - Infravermelho
LAFEPE - Laboratório Farmacêutico de Pernambuco
POA - Processo Oxidativo Avançado
PRO - Propranolol

RESUMO

Fernandes, A A. S. **Aplicação de processos oxidativos na degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade.**

Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2015.

A presença de resíduos de fármacos vem sendo encontrados em ambientes aquáticos, tais como; lagos e rios, e na maioria dos casos esse tipo de contaminante é encontrado em esgotos. Este tipo de efluentes das indústrias farmacêuticas pode conter uma classe de fármaco antihipertensivos, e um de seus principais representantes é o propranolol (PRO). Em vista disso, o presente trabalho visou aplicar processos oxidativos avançados (POAs) como alternativa na remoção desse fármaco em efluente sintético (ES) e real (ER). Nesse estudo foram empregados, em um reator fotoquímico, sistemas homogêneos do tipo fotólise, UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton, bem como TiO₂ e ZnO, como semicondutores para a catálise heterogênea. Os parâmetros para otimização desses métodos foram avaliados com o auxílio de planejamentos fatoriais completos. A avaliação dos métodos otimizados foi realizada com base nos valores da taxa de degradação, DQO e índice de germinação. Os melhores resultados de taxa de degradação (98,3 e 88,6%), redução de DQO (47 e 29,4%) e índice de germinação (62,2 e 47,0%) foram alcançados com o método foto-Fenton empregando lâmpada UVC com 60W de potência, concentração de H₂O₂ 4 mmolL⁻¹ e concentração de Fe²⁺ 0,12 mmolL⁻¹, para o efluente sintético e real.

Palavras-chave: Propranolol, fotodegradação, planejamento fatorial e toxicidade.

ABSTRACT

Fernandes, A. A. S. **Application of oxidative processes in the propranolol degradation and evaluation of its toxicity.**

Dissertation (Master in Chemistry) - Graduate in Chemistry Program, Federal University of Paraíba, João Pessoa, Brazil, 2015.

The presence of drug residues has been found in aquatic environments, such as; lakes and rivers and in most cases this type contaminant is found in sewers. This type of pharmaceutical waste may contain an antihypertensive drug class, and one of its main representatives is propranolol (PRO). As a result, this study aimed to apply the advanced oxidation processes (AOPs) as an alternative to removal of this drug in synthetic effluent (SE) and real (RE). This study employed in a photochemical reactor, homogeneous systems of type photolysis, UV/H₂O₂, Fenton, photo-Fenton, like that TiO₂ and ZnO as methods based on heterogeneous catalysis. The parameters for optimization of these methods were evaluated with the assistance of full factorial design. The evaluation of the optimal methods was performed based on the values of the rate of degradation, chemical oxygen demand (COD) and the germination index (GI). The results of better rate degradation (98,3 and 88.6%), reduction of COD (47 and 29.4%) and germination rate (62,2 and 47.2%), were achieved employing a UVC lamp 60W in the method photo-Fenton with a H₂O₂ concentration of 6 mmol L⁻¹ and a Fe²⁺ concentration of 0.2 mmol L⁻¹ for the synthetic and real effluent.

Keywords: Propranolol, photobleaching, factorial design and toxicity.

1 INTRODUÇÃO

Todas as formas de vida na Terra dependem da água, e cada ser humano necessita consumir vários litros de água para sobreviver. Quantidades enormes por pessoa são usadas por indústrias e especialmente para irrigação da agricultura (BIRD e CANN, 2011).

O desenvolvimento industrial trouxe como consequência a contaminação do solo e da atmosfera. Porém, o ambiente aquático é o mais afetado por essa atividade tendo em vista que grande parte dos contaminantes presentes nos ambientes são lixiviados até as águas, isso, quando estes contaminantes não são lançados diretamente nas mesmas (CETESB, 2015).

Os tipos de contaminantes mais estudados recentemente são aqueles chamados de emergentes. Estes são definidos como um grupo de compostos biologicamente ativos e amplamente difundidos no ambiente aquáticos. São contaminantes presentes em pequenas quantidades e seus estudos são recentes (LINDSEY *et al.*, 2001; PETROVIC e BARCELÓ, 2006). Entre os contaminantes emergentes estão os produtos de higiene pessoal e os fármacos. Os fármacos têm recebido destaque no cenário ambiental como um dos grandes causadores da poluição aquática.

A enorme preocupação ambiental não é a quantidade de fármaco lançado nas águas, mas os efeitos promovidos por esses contaminantes nos organismos presentes nestes ambientes, como por exemplo, a toxicidade e desregulação endócrina. O problema pode ser ainda maior quando estes fármacos também apresentam uma alta resistência a degradação biológica, sendo dificilmente removidos do ambiente. O caso contrário também é um problema, pois mesmo que o fármaco não interfira diretamente no metabolismo dos seres presentes no ambiente, ele pode servir de alimento, principalmente, quando sua molécula é facilmente degradada. Esse fato pode ainda contribuir com o crescimento

exagerado de algumas espécies, favorecendo um desbalanceamento no ecossistema (CHRISTENSEN, 1998).

Os efeitos de diversos fármacos sobre o meio ambiente vêm sendo investigados no mundo inteiro, sendo o PRO um dos fármacos mais estudados dentro da classe dos anti-hipertensivos (HOFFMAN e LEFKOWITZ, 1991; ANDREOZZI e MAROTTA, 2003; VIENO, et al., 2007). Este composto é conhecido por atuar biologicamente como beta bloqueador, e quimicamente, apresentar fotossensibilidade e alta refratariedade (UWAI *et al.*, 2005).

O interesse para o desenvolvimento de metodologias que venham quantificar e remover compostos como o PRO em meios aquáticos e, de forma geral, antibióticos, antidepressivos, anti-inflamatórios, hormônios, anestésicos entre outros, em esgotos domésticos, sedimentos e águas superficiais tem crescido fortemente. (BEAUSSE, 2004; FENT *et al.*, 2006; HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

Diversos estudos demonstram que os métodos convencionais tais como físicos, químicos e biológicos de tratamento não apresentam total eficiência para a remoção de compostos presentes no meio aquático (COLMENAR, 2015; UTRILLA *et al.*, 2013; ZORITA *et al.*, 2009; PETROVIC, *et al.* 2003) e uma forma alternativa para remoção destes contaminantes é a aplicação de processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs são processos de oxidação que empregam os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), gerando na mineralização de matéria orgânica o dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (JARDIM e TEIXEIRA, 2004).

Neste trabalho está descrito um estudo empregando seis POAs na remoção do PRO de águas residuais contaminadas. Nesse contexto, este trabalho visou avaliar os processos fotólise (UV), UV com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂), UV com dióxido de titânio (UV/TiO₂) e óxido de zinco (UV/ZnO), para a degradação do PRO em efluentes sintético e real.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados na degradação de PRO em efluente sintético e real.

2.2 Específicos

- Otimizar as condições experimentais para os diferentes processos oxidativos avançados aplicando planejamentos fatoriais;
- Avaliar a eficiência da degradação do fármaco PRO por processos oxidativos, tais como: UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton), UV/Fe²⁺/H₂O₂ (foto-Fenton), catálise heterogênea (UV/TiO₂ e UV/ZnO); além de fotólise por irradiação UVC e solar;
- Avaliar a mineralização após tratamento oxidativo através da determinação Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- Utilizar testes fito-toxicológicos empregando sementes de alface da espécie *Lactuca sativa*, antes e após a degradação dos efluentes sintético e real para avaliação de sua toxicidade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminantes emergentes

A Agência de Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (United States Geological Survey – USGS) define um contaminante emergente 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, 2015). Outra definição é dada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency, USEPA). A mesma define contaminantes emergentes como 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, 2015).

De acordo com as definições de contaminantes emergentes citadas, pode-se afirmar que a maioria dos produtos utilizados na vida cotidiana é potencial candidato. Assim, medicamentos, produtos de higiene pessoal, surfactantes, corantes, inseticidas, defensores agrícolas, plastificantes e vários aditivos industriais pertencem a esta classe (PETROVIC *et al.*, 2003). A Tabela 1 apresenta alguns compostos considerados contaminantes emergentes bastante conhecidos.

Tabela 1 – Contaminantes emergentes e suas classes químicas.

Grupo	Classe	Composto
Farmacêutico	Antibióticos	Eritromicina e clorafenicol
	Analgésicos	Ácido acetilsalicílico
	Antiinflamatórios	Paracetamol
	Drogas psiquiátricas	Diazepam
	Reguladores lipídicos	Carbamazepina, Bezafibrato e etofibrato
	Beta-bloqueadores	Metropolol, PRO e Atenolol
	Contrastes raio-X	Iopromida, iopamidol e diatrizoato
	Hormônios e esteróides	Estradiol, estriol e estrona
Produtos de cuidado pessoal	Drogas psiquiátricas	Atrazina, triclosan e rifuralin
	Fragrâncias, protetor solar, repelentes e antissépticos	Ftalatos, Benzofenona, cânfora N,N-dietiltoluamida triclosan, clorofeno Ftalatos, bisfenol-A e surfactantes

Fonte: Adaptado de RODRIGUES *et al*, 20013.

Uma característica destes contaminantes é que eles não precisam ser persistentes no ambiente para causar efeitos negativos, uma vez que as suas elevadas taxas de transformação e de remoção podem ser compensadas pela sua introdução contínua no ambiente, como sugerido por Petrovic *et al*. (2003) na Figura 1.

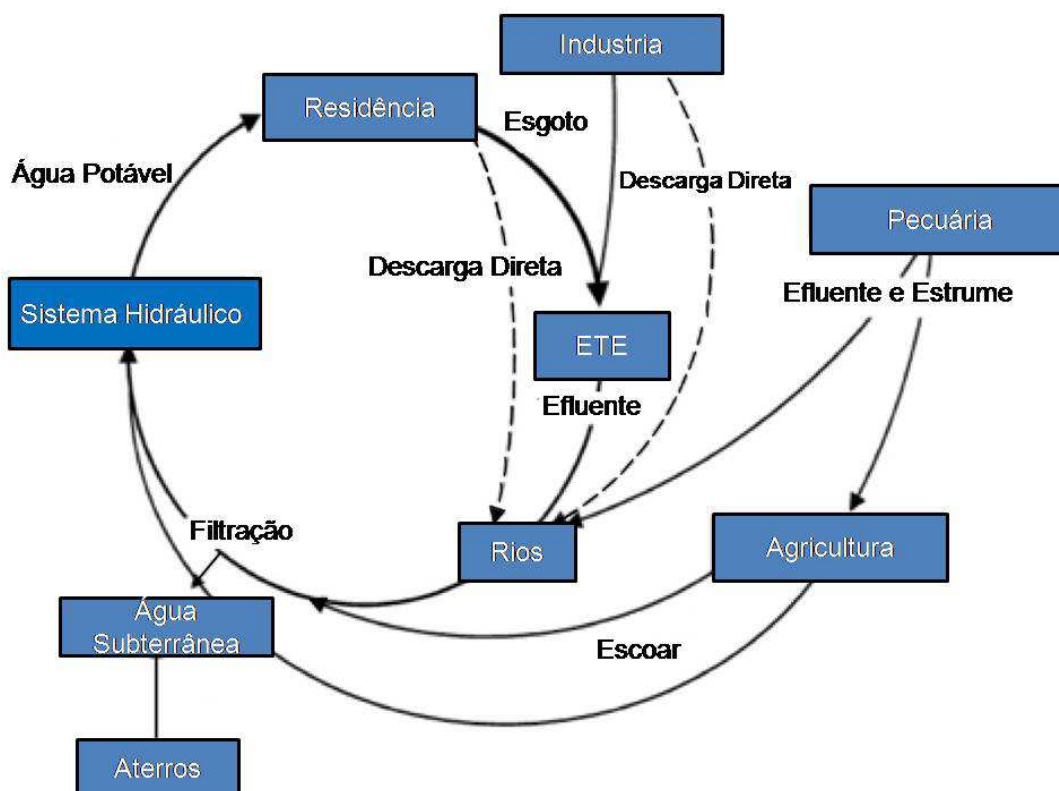


Figura 1 – Rotas de entrada e percurso dos contaminantes no ambiente aquático.

Fonte: Adaptado de PETROVIC *et al.*, 2003.

3.2 Fármacos e suas rotas de exposição

O Fármaco é a substância química que é o princípio ativo do medicamento (Portaria Ministerial, 1998).

A droga passa no organismo por três fases quando é administrada (Figura 2); na primeira fase ocorre a desintegração na forma de dosagem e dissolução da substância ativa; na segunda fase o fármaco é absorvido, distribuído, metabolizado e excretado; e na terceira fase o fármaco interage com o seu alvo produzindo o efeito terapêutico. Esse é o resumo das fases de um fármaco no organismo, onde os mesmos podem ser administrados por vias diferentes (oral, endovenosa, intramuscular, subcutânea, inalação, sublingual, retal, ocular, nasal, tópica e transdérmica), sendo a taxa de aproveitamento do fármaco em um organismo dependente da via administrada. Independentemente da via de

administração, a droga dificilmente é metabolizada completamente, e, por isso, parte dela, juntamente com os seus metabólitos (produtos da metabolização da droga) são excretados pela urina e fezes.

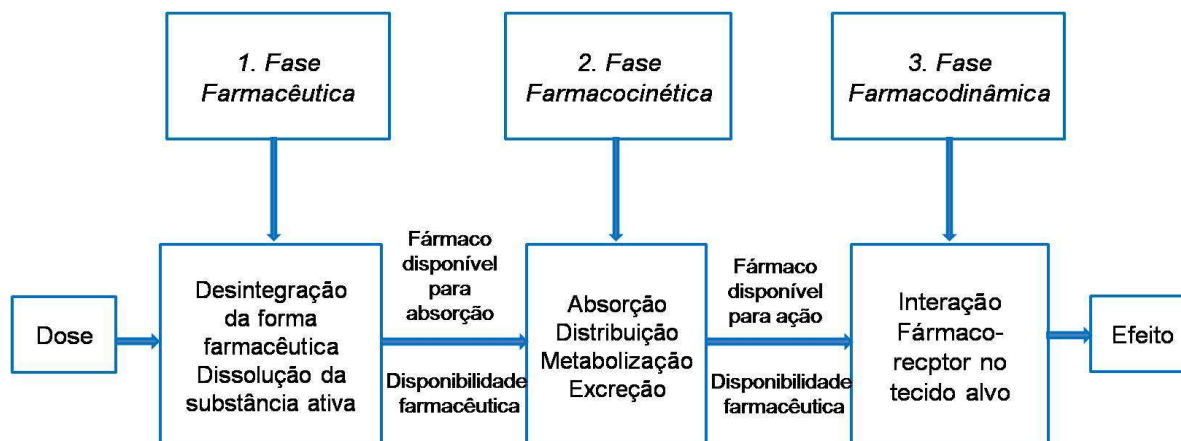


Figura 2 – Fases importantes da ação de fármacos no organismo.

Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.*, 2007.

Outro problema bastante comum é o descarte de drogas e o lixo hospitalar. Apesar de ser uma prática não recomendada pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), é comum aterrar esses resíduos ou jogá-los em lixões, provocando a introdução dos fármacos nos lençóis freáticos ou fontes de água adjacentes (KÜMMERER, 2001; HEBERER, 2002).

Os principais locais de contaminação por fármacos podem ser agrupados em cinco grupos principais: 1) águas de lençóis freáticos, por infiltração de linhas de esgoto ou efluentes; 2) águas de rios, descarte de esgoto doméstico, industrial e ou rural quando transportadas do solo pelas chuvas; 3) águas oceânicas, por descarte de esgoto doméstico ou dos próprios rios contaminados; 4) sedimentos, pela deposição de espécies ativas insolúveis; 5) solo, pelo descarte urbano inadequado ou do uso rural (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998; HEBERER, 2002).

A Figura 3 apresenta as rotas de exposição, disposição e efeitos dos fármacos no meio ambiente, bem como sua persistência nos ambientes aquáticos.

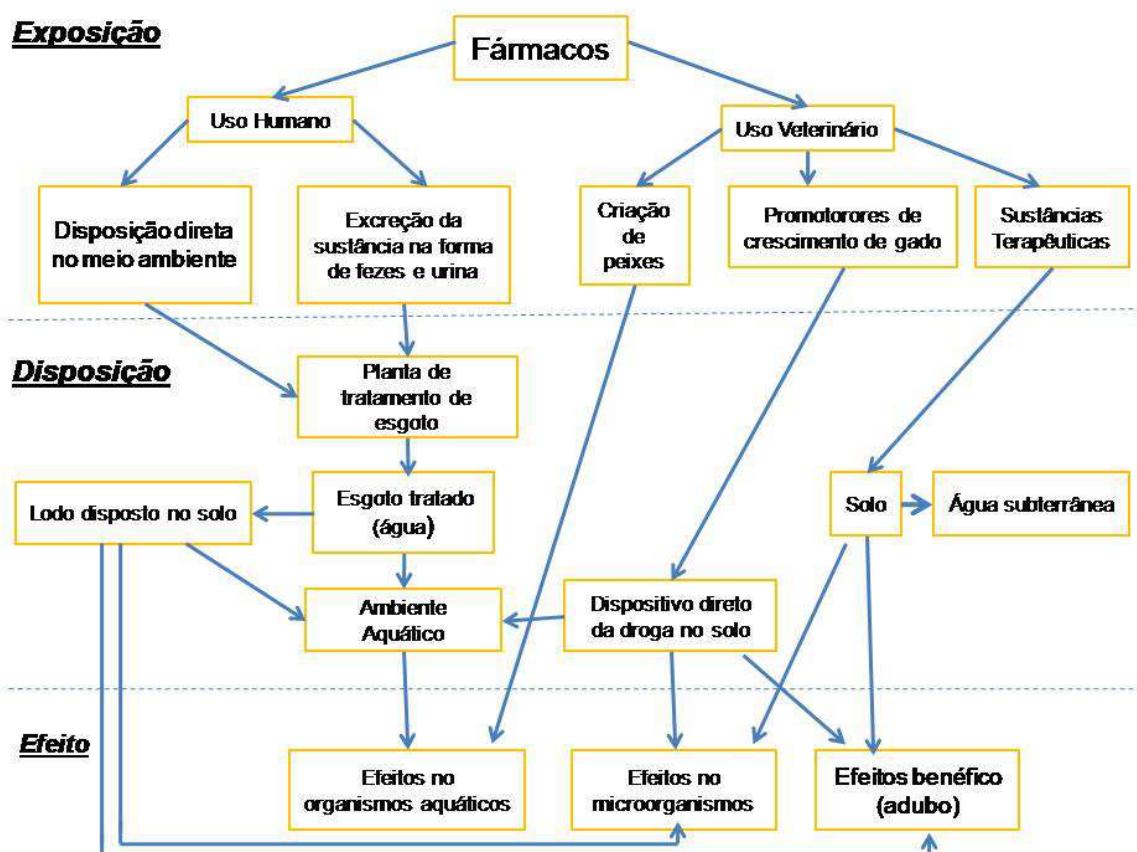


Figura 3 – Rotas de exposição, disposição e efeito dos fármacos no meio ambiente.

Fonte: Adaptado de HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998.

3.3 Efluente na indústria farmacêutica

O aparecimento de fármacos em ambientes aquáticos vem tornando-se mais evidente nos últimos anos (ANDREOZZI *et al.*, 2003; FENT *et al.*, 2006). Atualmente a indústria farmacêutica é uma das principais fontes poluentes, devido ao descarte de grandes quantidades de águas residuais contendo solventes orgânicos, catalisadores, reagentes, matérias-primas e intermediários de drogas (RODAYAN, *et al.*, 2014). A presença destas substâncias tóxicas em efluentes industriais diminuiu consideravelmente a eficiência dos métodos utilizados na remoção da matéria orgânica. Por isso, uma consciência ambiental vem sendo desenvolvida juntamente com a adoção de práticas que controlam a

poluição por imposição de normas rigorosas para o descarte desses poluentes. A escassez de água está sendo um dos maiores incentivos ao tratamento dos efluentes industriais para o reuso da água, pois, além dessa prática ser vantajosa para o meio ambiente, em muitos casos reduz os custos das indústrias (KUNZ, *et al.*, 2002).

A presença de fármacos nos esgotos hospitalares se apresenta como uma das principais rotas de entrada dessas substâncias no ambiente aquático, demonstrando a importância de tratamentos desses resíduos de forma mais eficiente (BEAUSSE, 2004; FENT *et al.*, 2006; TERNES *et al.*, 1998).

Os esgotos domésticos também são uma significativa rota de contaminação, pois neles também estão contidos fármacos não metabolizados e metabólitos de fármacos. Esse problema é ainda mais agravante quando as cidades não possuem uma infraestrutura mínima, e, por isso, comumente, lançam seus efluentes em mananciais, rios e mares (NOGUEIRA *et al.*, 2009). Mesmo quando possuem infraestrutura para a captação, os fármacos não são removidos na estação de tratamento de esgotos (ETE), pois estas não são projetadas para remover tais tipos de contaminação, mas sim, para diminuir, principalmente, o carbono orgânico total (COT), a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda biológica de oxigênio (DBO) nas águas residuais dos efluentes finais.

Outra preocupação é a presença desses poluentes nas estações de tratamento de água (ETA) e em diversos meios ambientais como sedimento, solo e águas naturais (ROBERTS e THOMAS, 2006; TERNES, 1998). Pesquisas desenvolvidas no estado de Pernambuco, em uma ETA localizada na região metropolitana do Recife, identificaram a presença de fármacos, tais como, agrotóxicos, medicamentos, cosméticos e material de limpeza (SILVA e SILVA, 2012).

3.4 Efeitos de resíduos de fármacos

Vários estudos eco-toxicológicos demonstraram efeitos em diversos níveis de organização biológica (célula, órgãos, organismos, populações e ecossistemas) provocados pela presença de fármacos (BEAUSSE, 2004; FENT *et al.*, 2006; HALLING-SORENSEN *et al.*, 1998).

A utilização de fármacos sem controle pode causar efeitos indesejáveis, pois os subprodutos provenientes da metabolização do fármaco podem proporcionar várias doenças, tais como, redução da fertilidade masculina, câncer no testículo, próstata, mama e ovários. Como os efeitos resultantes da atuação dos resíduos sobre os organismos ainda não são claramente conhecidos, torna-se difícil estabelecer um valor máximo permissível para os ambientes aquáticos. Esse é um dos motivos de ainda não existir uma legislação que estabeleça a concentração máxima destes poluentes nos diversos ambientes (BILA e DEZOTTI, 2007; CASTRO, 2002).

Uma enorme quantidade de substâncias pode ser biologicamente ativa, afetando organismos aquáticos sensíveis, e mesmo estando presente em baixas concentrações provocar efeitos endócrinos, como perturbação reprodutiva e feminilização de machos observados em população de peixes em rios (ISLAM e TANAKA, 2004; OSACHOFF, *et al.*, 2014). Estes efeitos podem ser atribuídos à liberação de alguns endócrinos ativos, tais como estrógenos em rios e lagos. Esses ambientes são utilizados em muitos lugares como fontes de abastecimento de água potável, significando que essa água será ingerida mais tarde. Os efeitos da exposição a longo período, ainda são desconhecidos, mesmo assim, a liberação dos referidos compostos, tais como o PRO, para o ambiente deve ser evitada (CHÁVES, *et al.*, 2010; GHISELLI e JARDIM, 2007).

3.5 Remoção de fármacos em estação de tratamento de efluentes

O principal meio de entrada de resíduos de fármacos no ambiente é o lançamento de esgotos domésticos em cursos d'água. No entanto, também devem ser considerados os efluentes das indústrias

farmacêuticas, efluentes rurais (presença de fármacos no esterco animal utilizado na adubação de solos) e a disposição inadequada de fármacos após a expiração do prazo de validade (BILA e DEZOTTI, 2007; HALLING-SORENSEN *et al.*; 1998; HEBERER, 2002). Os potenciais impactos ecológicos da introdução desses efluentes contaminados gera uma preocupação com a saúde humana, pois mesmo que estes contaminantes estejam presentes em concentrações inferiores a 1 ng L^{-1} , já é o bastante para provocar alterações que podem ser irreversíveis (CUNNINGHAM *et al.*, 2009).

A Figura 4 apresenta um fluxograma que retrata o destino final dos produtos farmacêuticos no ambiente.

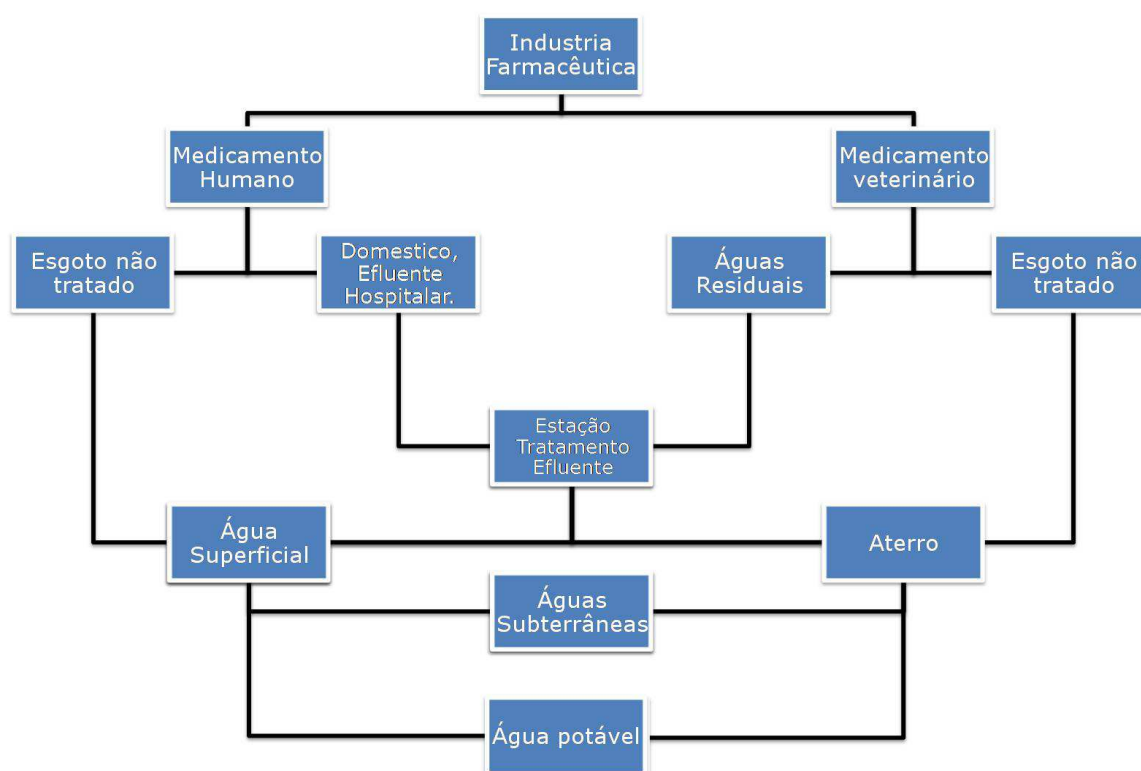


Figura 4 – Destino final dos produtos farmacêuticos no ambiente.

Fonte: Adaptado de JIANG *et al.*, 2013.

As estações de tratamentos de efluentes e indústrias bem projetadas buscam reduzir os valores de parâmetros como DBO, DQO, nitrogênio, fosfato, substâncias patogênicas, materiais particulados e íons metálicos. Entretanto, tais estações não possuem no projeto etapas

específicas para a remoção de outros poluentes, como os resíduos de fármacos.

A maioria das ETEs, de maneira geral, possui apenas processos de tratamento físicos e biológicos que normalmente são ineficazes na remoção destes resíduos (COLMENAR, 2015; ZORITA *et al.*, 2009). Os tratamentos biológicos são os mais utilizados por admitirem grandes quantidades de efluente, obtendo-se taxas elevadas de remoção de matéria orgânica e custos consideravelmente baixos. Porém, certos compostos são recalcitrantes e podem se tornar tóxicos aos microrganismos empregados na remoção da matéria orgânica (DEEGAN, *et al.*, 2011). Os fármacos apresentam um percentual de remoção de aproximadamente 50% ou 60% (BAKER, *et al.*, 2013; RADJENOVIC *et al.*, 2007).

Os métodos convencionais de tratamento de água demonstrados na Tabela 2 são utilizados os seguintes para ETA decantação, flotação, filtração e adsorção e para as ETEs o lodo ativado e a adsorção são os principais mecanismos de remoção de fármacos (FENT *et al.*, 2006).

Tabela 2 – Métodos convencionais de tratamento de água.

Tipos de Tratamento	Tipos de Processos
Tratamentos Físicos	Adsorção por carvão ativado Centrifugação, Destilação, Filtração, Floculação, Sedimentação, Ultracentrifugação, Eletrodialise, Troca iônica, Adsorção em material polimérico, Osmose reversa, Arraste a ar, Extração líquido-líquido
Tratamentos Químicos	Catálise, Hidrólise, Neutralização Oxidação, Redução, Precipitação Fotólise, Ozonólise
Tratamentos Biológicos	Lodo ativado, Lagoa aerada Tratamento enzimático, Digestão anaeróbia

Fonte: Adaptado de GAMA, 2012.

Existe uma maior preocupação com o efluente industrial do que com o afluente em ETEs. Isso ocorre devido à possível inclusão da liberação de partículas durante o tratamento das águas residuais, onde ocorre o desprendimento das lamas ativadas, aumentando a sua concentração durante o processo de tratamento e pode proporcionar também a transformação dos compostos em conjunto com o composto original, durante o tratamento biológico (COLMENAR, 2015).

A fiscalização nas ETEs demonstrou a ineficácia desses sistemas de tratamento para a degradação de resíduos de fármacos, de maneira que, a grande maioria dessas substâncias encontrada nos afluentes é também presente nos efluentes (FENT *et al.*, 2006; GÓMEZ *et al.*, 2007). Essa ineficiência dos tratamentos das ETEs em remover os fármacos persistentes é devida a baixa biodegradabilidade destes compostos em ecossistemas aquáticos, que podem estar relacionado ao tamanho das moléculas que possuem estruturas químicas consideravelmente grandes. Adicionalmente, a baixa volatilidade da maior parte dessas substâncias dificulta a remoção fazendo com que permaneçam no ambiente (ADAMS e KUZHIKANNIL, 2000).

Os resíduos das indústrias farmacêuticas podem permanecer ativos no ambiente aquático por longos períodos e, no caso dos hipertensivos, por exemplo, que são imprescindíveis para a saúde humana, por se apresentarem em concentrações elevadas podem inibir o sistema de lodo ativado e ocasionar efeitos tóxicos (WILDE, *et al.*, 2013). Devido a essa circunstância tem-se impulsionado a investigação de procedimentos que sejam eficientes e apropriados para ocasionar a mineralização desses poluentes, ou diminuir as alterações dos produtos que não proporcionem efeitos desfavoráveis ao ambiente (MANSOUR, *et al.*, 2015; NOGUEIRA, 2009; ALMEIDA, *et al.*, 2004).

3.6 Propranolol

O 1-isopropilamino-3-(1-naftiloxi)-2-propanol, conhecido por propranolol (PRO), é um fármaco que possui a capacidade de bloquear os receptores β da noradrenalina (MAKUNINA, *et al.*, 2015), uma catecolamina endógena secretada pela medula supra-renal que atua redistribuindo o fluxo sanguíneo corporal em resposta ao estresse orgânico (OLIVEIRA *et al.*, 2005). Esse fármaco é muito utilizado como anti-hipertensivo no tratamento e prevenção de doenças cardíacas, tais como: infarto do miocárdio, angina e arritmias cardíacas (UWAI *et al.*, 2005; HOFFMAN e LEFKOWITZ, 1996). A forma comercial mais comumente encontrada é o cloridrato de PRO, como mostra a Figura 5.

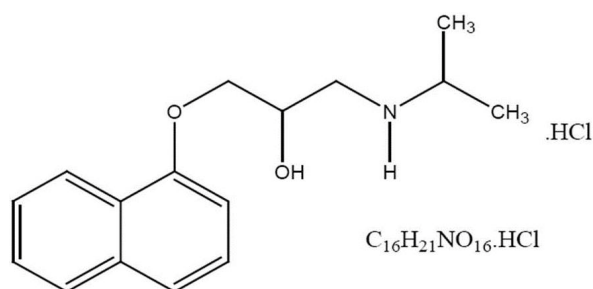


Figura 5 – Estrutura e fórmula molecular do cloridrato de PRO.

O PRO foi o primeiro medicamento utilizado para o tratamento da hipertensão arterial (CRUZ *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2007), mais atualmente já existem outros medicamentos que são comercializados e também distribuídos pela rede pública de saúde, sendo o captopril e a hidroclorotiazida alguns exemplos. Outra característica do PRO é a sua fotossensibilidade a luz ultravioleta e a longos períodos de exposição a radiação solar. Além disso, sua refratariedade é outra característica que torna uma molécula de difícil remoção, e, por isso, não é facilmente degradada pela atuação dos organismos que normalmente estão presentes nos sistemas biológicos das estações de tratamento (ALMEIDA *et al.*, 2004).

Diversas pesquisas pelo mundo têm detectado a presença do PRO nos efluentes de estações de tratamento, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração média de PRO encontradas em diversos meios aquáticos.

Matriz	Concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Esgoto bruto/Suécia	0,05
Efluente ETE/Suécia	0,03
Efluente ETE/França	0,03
Efluente ETE/Grécia	0,01
Efluente ETE/Itália	0,04
Efluente ETE/Alemanha	0,17
Água superficial/Alemanha	0,01

Fonte: Adaptado de NOGUEIRA, 2009.

A presença do PRO na saída da ETE é um indício da ineficiência de remoção deste fármaco pelas vias convencionais. Já no Brasil, especificamente no estado do Paraná. Arimura (2013) detectou a presença de anti-hipertensivos nas águas de quatro rios localizado na Bacia do Alto Iguaçu próximo a capital curitiba. A quantificação revelou que o PRO, metoprolol e o nadolol estavam presentes nas concentrações médias de $0,946 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,65 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Um estudo realizado numa população de pequenos crustáceos, por Almeida (2008), revelou que a concentração letal média (CL50) de PRO necessária para matar 50% dos indivíduos estudados, era em torno de $2,72 \text{ mg L}^{-1}$. Apesar de ser uma concentração relativamente alta, aproximadamente 3000 vezes maior que a encontrada nos rios da Bacia do Paraná, não se pode esquecer que a simples presença desse fármaco pode ser o suficiente para afetar o metabolismo dos organismos presentes.

Uma alternativa bastante promissora para remoção desses tipos de contaminantes, presentes nos meio aquosos é o emprego dos processos oxidativos avançados (POA). Esses processos abrangem uma série de métodos que são caracterizados por empregar o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerado para oxidar a matéria orgânica.

3.7 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos de oxidação que empregam os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) gerados na mineralização de matérias orgânica dióxido de carbono (idealmente), água e íons inorgânicos (JARDIM e TEIXEIRA, 2004). Estes processos têm sido muito estudados devido ao seu grande potencial como alternativa aos processos convencionais de tratamento de efluentes.

Nesses métodos é comum o emprego da luz ultravioleta (UV) para o aumentada eficiência na degradação, além da redução no tempo de processo. Com o grande crescimento da indústria, atualmente, mais variedades de poluentes orgânicos têm sido frequentemente detectado em ambientes aquáticos. Algumas substâncias possuem alta resistência a degradação por métodos de tratamentos convencional, e esse é o fator que mais dificulta a remoção desses compostos. Utilizando-se os processos oxidativos avançados com radiação ultravioleta (UV) foi comprovada uma efetiva degradação de vários poluentes orgânicos presente sem matrizes aquosas. A Figura 6 apresenta os principais processos oxidativos avançados utilizados atualmente (TISA, 2014).

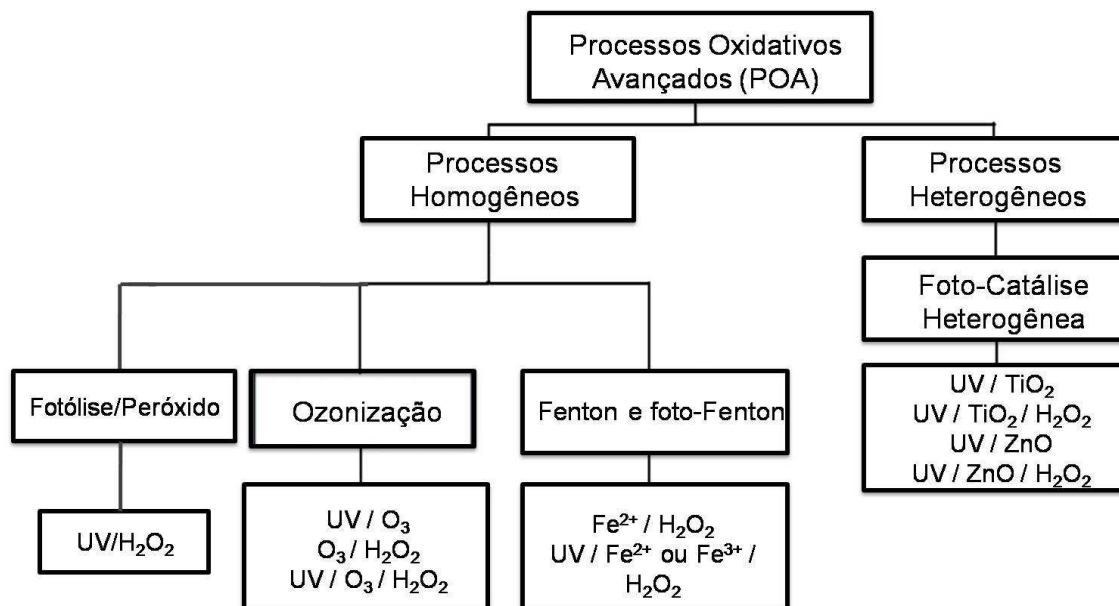


Figura 6 – Principais processos oxidativos avançados.

Fonte: Adaptado de GOGATE e PANDIT, 2004.

A utilização de agentes oxidantes fortes é uma das formas de degradação, e a Tabela 4 exibe os valores dos potenciais de oxidação de alguns dos oxidantes mais conhecidos.

Tabela 4 - Potencial de oxidação de alguns dos oxidantes mais fortes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (eV)
Flúor	3,00
Radical Hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozônio	2,10
Peróxido de Hidrogênio	1,80
Permanganato de potássio	1,70
Dióxido de Cloro	1,50
Cloro	1,40

Fonte: Adaptado de JIANG *et al.*, 2013.

Os radicais hidroxila podem ser produzidos mediante reações que envolvem oxidantes extremamente fortes, como ozônio (O_3) e peróxido (H_2O_2), semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), na presença da radiação ultravioleta. Os processos podem ser classificados em heterogêneos, quando fazem uso de catalisadores sólidos, como o TiO_2 e ZnO , e homogêneos, nos quais todos os componentes estão presentes na mesma fase (BOROSKI, *et al.*, 2009; ZIOLLI, e JARDIM, 1998).

A Tabela 5 mostra alguns dos oxidantes mais empregados para degradação de compostos orgânicos. Para este trabalho, foi utilizado H_2O_2 na degradação do PRO produzindo possivelmente sub-produtos quinonas (caracterizados pelos anéis aromáticos).

Tabela 5 – Sub-produtos mais comuns decorrentes do uso de oxidantes.

Oxidante	Sub-produtos
Peróxido de hidrogênio	Ácidos orgânicos (oxálico, fórmico, acético) e quinonas
Ozônio	Ácidos orgânicos
Cloro	Orgânicos clorados
Permanganato de potássio	Dióxido de mangânes

Fonte: JARDIM e TEIXEIRA, 2004.

A maioria dos trabalhos de degradação de fármacos na literatura emprega principalmente a fotocatalise heterogênea e o ozônio, seguida dos métodos fenton, foto-Fenton e UV/peróxido (CHU, *et al.*, 2012). A Figura 7 exhibe com mais detalhes os métodos mais empregados na degradação de fármacos na literatura.

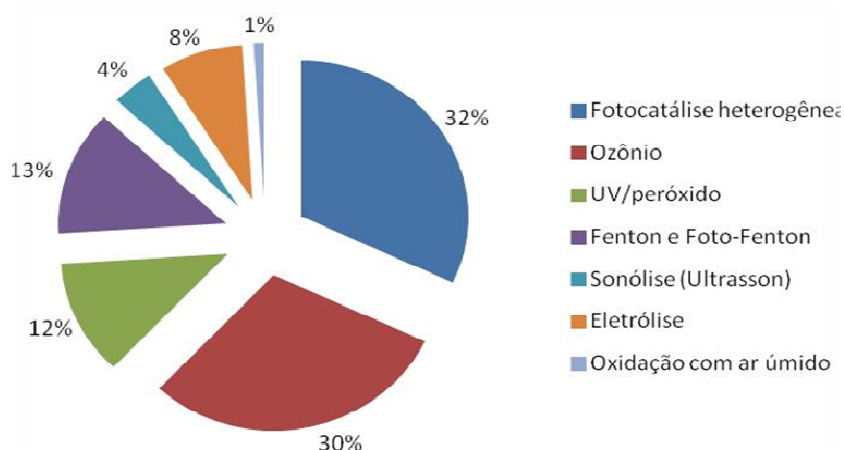


Figura 7 – Utilização dos POAs para degradação de fármacos.

Fonte: KLAVARIOTI *et al.*, 2009.

O emprego dos POAs no tratamento de águas residuais urbanas, podem ser empregados no beneficiamento destes resíduos, obtendo como resultados, a diminuição da toxicidade final; como alternativa aos desinfectantes químicos convencionais (tais como o cloro, dióxido de cloro e ozônio) empregados na desinfecção de águas residuais urbanas; e na remoção ou conversão dos cátions presentes nos efluentes à suas formas não tóxicas. Uma alternativa para a remoção de compostos em águas residuais urbanas não tratadas é apresentada na Figura 8.

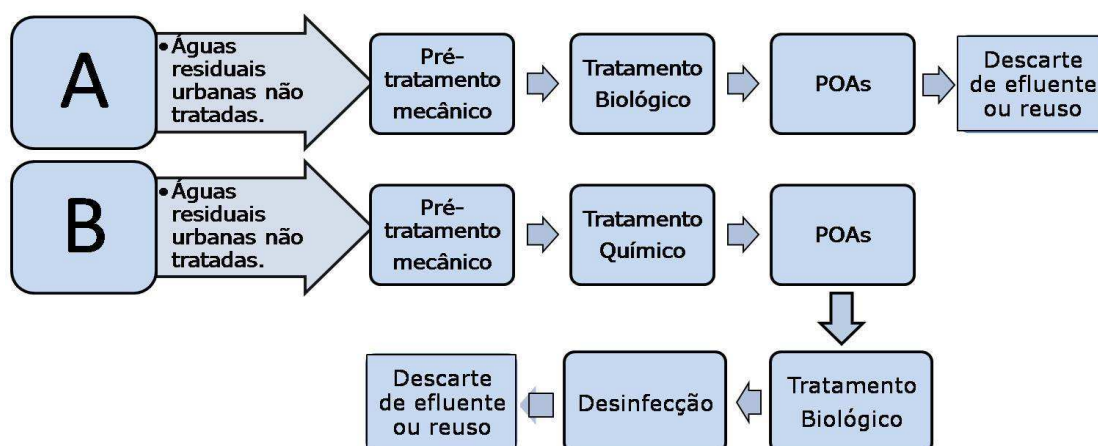


Figura 8 – Aplicação de POAs no tratamento de águas residuais como: (A) tratamento avançado e (B) pré-oxidante.

Fonte: Adaptado de RIZZO *et al.*, 2011.

Os processos oxidativos avançados ainda não são amplamente difundidos como tratamentos convencionais de água, mas as vantagens (Tabela 6) fornecidas por estas técnicas podem melhorar o cenário da poluição ambiental no que tange o tratamento de efluentes (TAMBOSI, 2008).

Tabela 6 – Principais vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.

Vantagens	Desvantagens
Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase.	Controle do pH inicial para alguns métodos.
São utilizados para a degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis.	Custo adicional com fontes de energia quando o sistema de tratamento envolve a luz artificial.
Podem ser combinados com outros processos (pré e pós-tratamento).	Dificuldade na separação de catalisadores, tais como, Fe^{2+} , TiO_2 e ZnO .
Forte poder oxidante com rápida cinética de reação.	
Capacidade de mineralizar contaminantes e não formar subprodutos ao utilizar quantidades adequadas de agente oxidante.	
Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada.	
Em alguns casos, consomem menos energia, acarretando menor custo.	

Fonte: Adaptado de TAMBOSI, 2008.

3.8 Sistema homogêneo

3.8.1 Fotólise

A fotólise é um método que utiliza a energia da luz para romper ligações em compostos levando a sua destruição parcial ou total, dependendo da complexidade do composto, energia emitida. A luz é uma faixa estreita do espectro eletromagnética que é dividida em três, visível (VIS), infravermelho (IR) e ultravioleta (UV). A faixa do infravermelho compreende a energia que interage com as ligações químicas, provocando movimentos de estiramentos e deformações. A faixa do visível possui energia suficiente para promover transições eletrônicas, enquanto a faixa ultravioleta pode provocar rompimento das ligações químicas. Para a absorção de um fóton por uma molécula e ocorrência da fotólise, é necessário que a energia do mesmo seja superior à energia da ligação a ser rompida. Este tipo de reação dificilmente é provocado pela atuação de fótons na região do visível, sendo, portanto, necessária a intermediação de fótons com energias maiores que 3 eV (COLMENAR, *et al*, 2015; NEVES, 2014).

A faixa UV é dividida em três partes, UVA, UVB e UVC, em função dos efeitos provocados pelos fótons das respectivas partes. Na radiação UVA estão compreendidos os fótons que possuem comprimentos de onda que vão de 320 a 400 nm. Esses fótons são essenciais para absorção e síntese da vitamina D, sendo, uma faixa da radiação solar que não é absorvida eficientemente pelos constituintes atmosféricos. Na radiação UVB estão compreendidos os fótons entre 280 a 320 nm. Essa região da luz solar é absorvida fortemente pelo ozônio (O₃), e, por isso, a intensidade dessa radiação na superfície terrestre é menor que a UVA. Por fim, a radiação UVC compreende os fótons que possuem comprimentos de onda que vão de 100 a 280nm. Essa região da luz solar é fortemente absorvida pelo oxigênio (O₂) e ozônio (O₃) da estratosfera, não chegando

a superfície terrestre (NEVES, 2014; MIOLO *et al.*, 2009; TSUNEKAWA, *et al.*, 2000).

3.8.2 Ultravioleta/Peróxido (UV/H₂O₂)

Como já foi dito, o método UV/H₂O₂ é um dos mais empregados na degradação de fármacos e é baseado na fotólise do peróxido de hidrogênio em ácido na presença da radiação UV (COLEMAN *et al.*, 2007). No que diz respeito a fotólise utilizando H₂O₂, o papel da radiação UV é catalisar o processo de oxidação em duas formas: na primeira o poluente é excitado e aumenta a sua reatividade; e na segunda o H₂O₂ sofre ruptura homolítica gerando dois radicais hidroxílas (CHEN, 2011).

A presença da radiação UV é essencial ao bom desempenho do processo, pois quando que não emprega essa radiação, há uma enorme queda na eficiência da degradação dos compostos orgânicos (ANDREOZZI *et al.*, 2000). O mecanismo mais utilizado para descrever a fotólise, por intermédio do peróxido de hidrogênio e radiação UV, baseia-se no rompimento da molécula H₂O₂ em dois radicais •OH (CHEN *et al.*, 2011). O mecanismo do processo de UV/H₂O₂ é descrito pela Equação 1 e outras duas secundárias que ocorrem simultaneamente, como demonstra as Equações 2 e 3 (MÁRQUEZ, 2015).



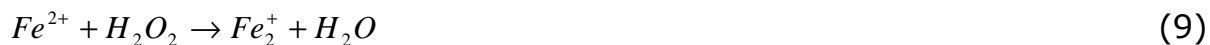
A concentração de peróxido de hidrogênio é um fator muito importante no processo, pois uma quantidade elevada pode prejudicar a eficiência do processo, já que o H₂O₂ pode se transformar em agente redutor. Outros fatores que também são muito importantes para o bom desempenho do processo é o pH do meio, potência e região da radiação

emitida pelas lâmpadas, forma de entrada do peróxido de hidrogênio dose única, periódicas ou contínuas) e modo de operação, seja em batelada, contínuo ou semi-contínuo (FATTA-KASSINOS, *et al.*, 2011).

3.8.3 Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) e foto-Fenton ($UV/Fe^2/H_2O_2$)

O processo Fenton envolve o uso de um agente oxidante, usualmente o H_2O_2 , e um catalisador, um cátion metálico ou óxido, usualmente o Fe^{2+} . O reagente de Fenton (H_2O_2 com os íons Fe^{2+}/Fe^{3+}) na água produz radicais $\bullet OH$ (SILLANPAA e MATILAINEN, 2015) e radicais peroxil $RO\bullet$ gerado a partir da matéria orgânica do meio (SONNTAG, 1991). No processo foto-Fenton, uma fonte de radiação solar ou artificial, é utilizada produzindo uma quantidade superior de radicais e aumentando a taxa de degradação do contaminante ou matéria orgânica (MONCAYO *et al.*, 2009).

Passados 110 anos após o desenvolvimento do método por H.J.H Feton, vários mecanismos que visam descrever a reação deste processo vêm sendo propostos. Venny *et al.* (2012) e BOKARE *et al.*, (2014) utilizaram a reação iniciada com a oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} para provar que o peróxido é que se decompunha formando um íon OH^- e um radical $\bullet OH$. A equação 4 descreve a reação de inicialização, além de formar um ciclo juntamente com as Equações 5 e 6. As Equações 7-10 descrevem as reações responsáveis pela finalização da reação em cadeia.



Outra vertente proposta por BRAY and GORIN (1932) questiona a produção do radical hidroxil e atribui o poder oxidante do método ao íon ferril formado na reação do Fe^{2+} com o peróxido de hidrogênio (equação 4). Independente das propostas, a única certeza é que as espécies responsáveis pela oxidação são extremamente úteis na realização da tarefa. A Figura 9 resume os mecanismos de geração das espécies responsáveis pelo poder oxidante do processo. Com o início da oxidação da matéria orgânica também são gerados os radicais hidroxil, supracitados, que são responsáveis pela manutenção da reação em cadeia.

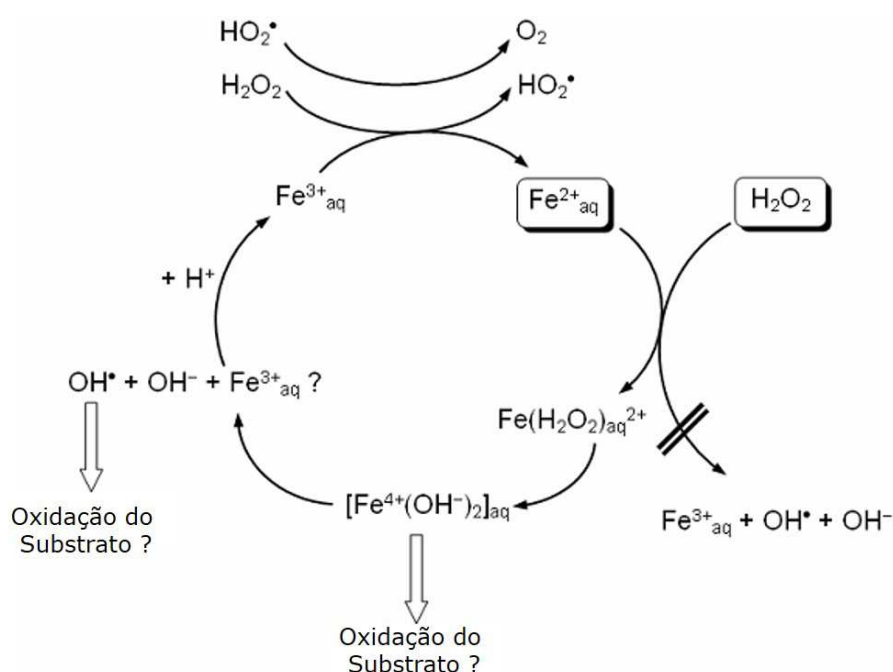


Figura 9 – Possíveis mecanismos de geração das espécies oxidantes no método Fenton/foto-Fenton.

Fonte: Adaptado de BARBUSINSKI, 2009.

3.9 Sistema Heterogêneo

3.9.1 Catálise heterogênea (UV/TiO₂) e (UV/ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) em sua forma natural é conhecido como zincita, um semicondutor misto que apresenta características covalentes

e iônicas.

Os semicondutores empregados como fotocatalisadores necessitam apresentar grande fotoatividade para que ocorra uma rápida transferência de elétrons em sua superfície. Diversos fotocatalisadores estão disponíveis para essa finalidade, dentre eles pode ser citado o TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ZnS , CdS e V_2O_5 . Os óxidos metálicos fazem parte da classe de materiais da fotocatalise, como aplicação nos processos oxidativos avançados. A fotoatividade de um catalisador pode ser afetada pelo tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

O óxido de titânio (TiO_2) é um composto covalente de estrutura cristalina, possui coloração branca, densidade de $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ e se funde a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K é considerado um importante semicondutor intrínseco de *bandgap* (é a energia necessária para que ocorra a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução) de forma direta (LIU *et al.*, 2009). Além dessas características, TiO_2 , possui estabilidade física e química, grande capacidade oxidativa, largura de banda na região do UV ou no visível, baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade (TIO, *et al.*, 2013).

A utilização do ZnO surgiu como alternativa em relação ao TiO_2 em processos de degradação de vários compostos orgânicos, já que atua com mecanismo semelhante ao do TiO_2 e possui a vantagem de apresentar elevada luminescência, devido a sua enorme eficiência quântica (razão entre a quantidade de fótons absorvidos e emitidos a partir de uma radiação incidente). Em contra partida, o TiO_2 apresenta como vantagens: Alto valor de *band-gap* adequado para utilização com radiação UV, elevada estabilidade química, pode ser empregado a temperatura e pressão ambientes e apresenta custo relativamente baixo. A Figura 10 demonstra como os semicondutores reagem na fotocatalise (BURGER, 2011).

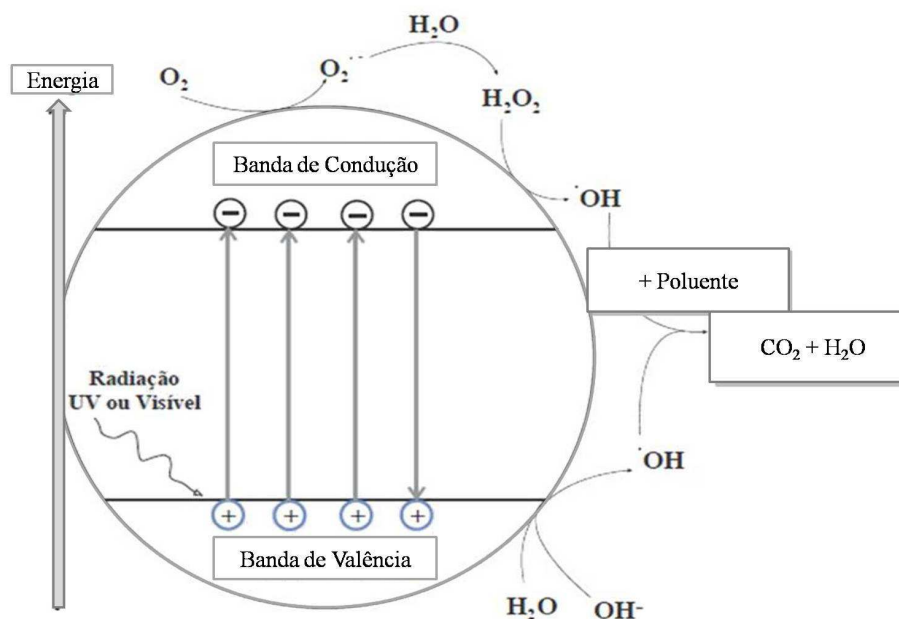


Figura 10 – Mecanismo geral de fotocatalise.

Fonte: Adaptado de BURGER, 2011.

O mecanismo geral de fotocatalise requer a excitação do semicondutor com fótons, seguido pela formação do par elétron-buraco (excitação) na superfície do catalisador, demonstrado nas Equações 11 e 12. As reações ocorrem em duas frentes: na banda de valência (BV) e na banda de oxidação direta da matéria orgânica. O radical hidroxila $\cdot\text{OH}$, pode ser formado pela decomposição da água ou pela reação da lacuna com o ânion OH^- (DANESHVAR, *et al.*, 2004).

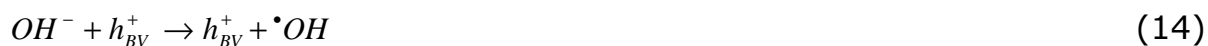
As reações que ocorrem desde a irradiação da partícula do semicondutor com fótons de energia maior do que a energia de *bandgap*, até a formação dos radicais hidroxilas, é mostrada nas equações seguintes (BOROSKI, *et al.*, 2009 :



Reação entre a lacuna da banda (buraco) de valência e a água adsorvida (Equação 13).



Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula do semicondutor (Equação 14).



Formação do íon radical superóxido (Equação 15).



Formação de peróxido de hidrogênio (DANESHVAR, *et al.*, 2004). (Equações 16-19).



O H_2O_2 em solução se decompõe formando dois radicais $\bullet OH$ (Equações 20 e 21), que reagem diretamente com as substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as (Equações 22 e 23) (QUIÑONES, *et al.*, 2015).



3.10 Planejamento experimental

O planejamento de experimentos é usado para coletar dados experimentais que serão importantes no aprimoramento do desempenho de um determinado sistema ou metodologia de análise. O planejamento fatorial (BARROS, 2010) é um dos métodos de planejamento experimental mais indicado quando se deseja estudar a influencia e o efeito de duas ou mais variáveis na resposta de interesse. Após a escolha das variáveis que provavelmente são significativas, os experimentos são executados para melhor esclarecimento sobre a metodologia experimental (FERREIRA *et al.*, 2006).

No planejamento fatorial todas as variáveis são estudadas simultaneamente, sendo possível analisar o efeito das possíveis interações entre elas. Cada efeito principal ou estimativa pode ser calculado a partir dos resultados do planejamento fatorial, usando a seguinte Equação 24.

$$\text{efeito} = \bar{R}_{+,i} - \bar{R}_{-,i} \quad (24)$$

Onde $R_{+,i}$ e $R_{-,i}$ são valores médios da resposta do planejamento para os níveis alto (+) e baixo (-) (CESTARI, 2008).

O erro experimental pode ser obtido realizando os experimentos em duplicata, devendo ser realizados em ordem aleatória. A equação 25 apresenta o cálculo do erro padrão de um efeito (s_{efeito}) corresponde à raiz quadrada da variância do efeito (s^2).

$$s_{\text{efeito}} = \sqrt{s^2} \quad (25)$$

3.11 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Demanda química de oxigênio (DQO) de maneira geral é a carga total de poluição orgânica da maioria das descargas de águas residuais, portanto é utilizado como um parâmetro de avaliação da qualidade da água residual, sendo um método convencional que utiliza um agente oxidante forte, com boa reprodutibilidade e confiabilidade (LI, *et al.*, 2013).

A DQO mostra a quantidade de equivalentes de oxigênio consumido na oxidação de compostos orgânicos. Sais de cromato ou permanganato são utilizados para oxidar matéria orgânica. Por serem compostos que sob fortes condições de temperatura de refluxo ácido levam ao alcance de uma oxidação completa (APHA, 2005).

3.12 Fitotoxicidade

Testes de fitotoxicidade são empregados para avaliar a característica ambiental de um efluente tratado ou não, e assim, verificar de forma qualitativa o impacto dessas substâncias sobre uma espécie ou população escolhida. Os bioensaios utilizados para avaliação de toxicidade, para este estudo foi empregado sementes de alface *Lactuca sativa* são aplicados, principalmente, por ser recomendada pelas agências internacionais. A principal vantagem de empregar essa espécie é a grande variedade de parâmetros de toxicidade para servir de base na avaliação; além do baixo custo, independência de aparelhos modernos para a realização da análise, fácil obtenção das sementes no mercado e possibilidade de ser aplicada a diferentes matrizes (RODRIGUES *et al.*, 2013).

Os parâmetros mais avaliados são a taxa de germinação, ganho de biomassa, alongamento das raízes, além de aspectos bioquímicos. Na avaliação da toxicidade, a semente da alface é colocada em contato com o efluente estudado, ao mesmo tempo em que os efeitos tóxicos que podem surgir são avaliados em dois processos: a germinação e o crescimento da

raiz das sementes durante os primeiros dias do crescimento. A avaliação do comprimento da raiz e da radícula da semente permite analisar a toxicidade dos compostos solúveis presentes na amostra. Os níveis de concentrações dos compostos tóxicos podem não ser suficientes para inibir a germinação, porém, podem estar altos o bastante para comprometer o processo de crescimento da radícula. Desta forma, as duas informações, germinação e alongamento da radícula, resultantes deste teste constituem indicadores que se complementam no que se refere aos efeitos biológicos em organismos vegetais (RIZZO *et al.*, 2011).

A semente de alface *Lactuca sativa* é um dos utilizados entre organismos-teste para avaliar a fitotoxicidade e a citogenotoxicidade de efluentes domésticos e industriais (ANDRADE, *et al.*, 2010) sendo esta espécie sugerida por agências internacionais para este tipo de finalidade.

Os resultados das amostras são comparados com os resultados dos ensaios em branco, realizados nas mesmas condições, porém usando água destilada ao invés do efluente avaliado. Testes estatísticos realizados entre o conjunto das amostras e o conjunto de brancos indicam a eficiência da degradação do fármaco. O ideal é que não haja significância estatística entre estes conjuntos, indicando que a concentração remanescente do fármaco é insignificante para o desenvolvimento da planta (VALÉRIO *et al.*, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo das amostras

Nesse estudo foi utilizado como princípio ativo o fármaco PRO, na forma de cloridrato ($C_{16}H_{21}NO_2 \cdot HCl$), com 99,8% de pureza, cedido pelo Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco – LAFEPE.

Os testes iniciais foram realizados com efluente sintético preparado em laboratório com uma concentração de 25 mg L^{-1} . A água utilizada no preparo de todas as soluções foi tratada em um destilador tipo PILSEN.

O efluente real, também cedido pelo LAFEPE, foi obtido pelo processo de fabricação do fármaco PRO, através da água de lavagem das etapas destacadas em negrito na Figura 11. Sua concentração foi ajustada com água destilada para 25 mg L^{-1} .

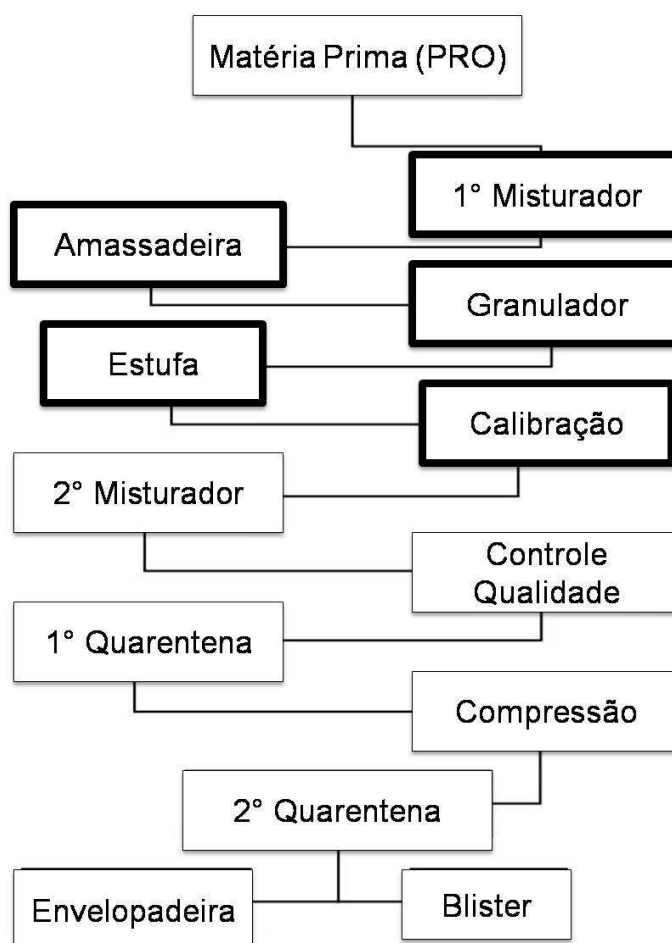


Figura 11 – Etapas da preparação do efluente real.

A matéria prima (PRO) no início do processo era apenas pesada. Após este procedimento o PRO era levado para o 1º MISTURADOR onde foi adicionado amido de milho e manitol. Essa mistura passou por uma AMASSADEIRA com a adição de polivinilpirrolidona (PVP), álcool e água; até sua homogeneização. Em seguida, ocorreu a redução do material em pedaços no GRANULADOR, e secagem na ESTUFA. Por fim, a CALIBRAÇÃO, também conhecido como Tamis, reduziu à grânulos menores.

4.2 Procedimento experimental

Um reator fotoquímico foi empregado neste trabalho, utilizando um processo descontínuo ou de batelada. O mesmo é constituído por três lâmpadas a vapor de mercúrio de baixa pressão UVC (100-280 nm), como mostra a Figura 12. O reator mede 71 cm de comprimento 19,5 cm de altura e 27 cm de largura, e potência nominal de 20 W.

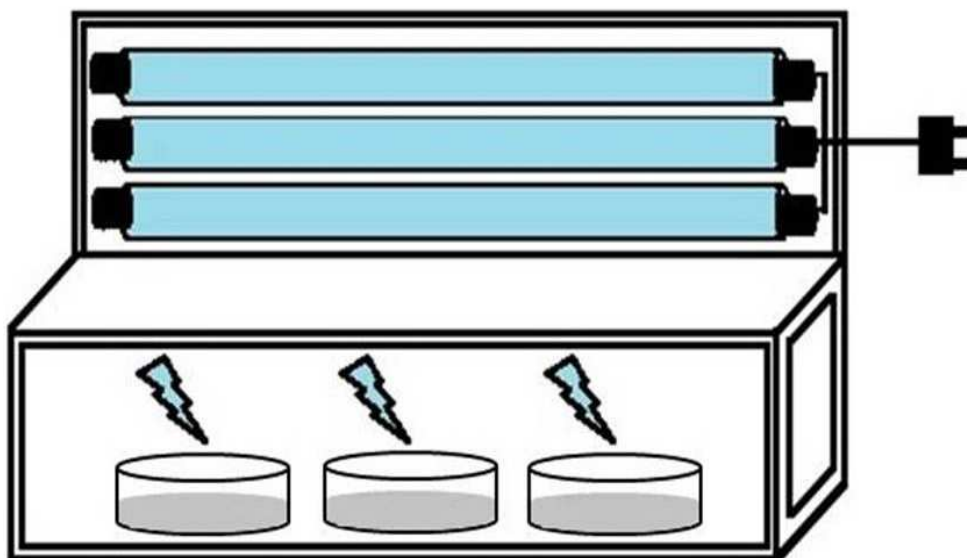


Figura 12 – Reator fotoquímico UVC.

Em todos os procedimentos de degradação foram adicionados 250 mL do efluente sintético ou real em processos descontínuos, com tanques de 400 mL e mantidos sob agitação com o auxílio de um sistema de

borbulhamento por injeção de ar, para homogeneização da amostra e também simular o meio aquático. Antes de iniciar o processo, as lâmpadas do reator fotoquímico eram acesas por 10 minutos para estabilizar a fonte de energia. Para o estudo de luz solar foram utilizados os mesmos tanques e volume de amostra mantidos sob agitação com o auxílio de uma mesa agitadora para homogeneização da amostra e também simulação do meio.

Inicialmente foi construída uma curva analítica para quantificar o PRO antes e após os ensaios. Para isso, os espectros relativos as concentrações de 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ foram registrados, como mostra a Figura 13.

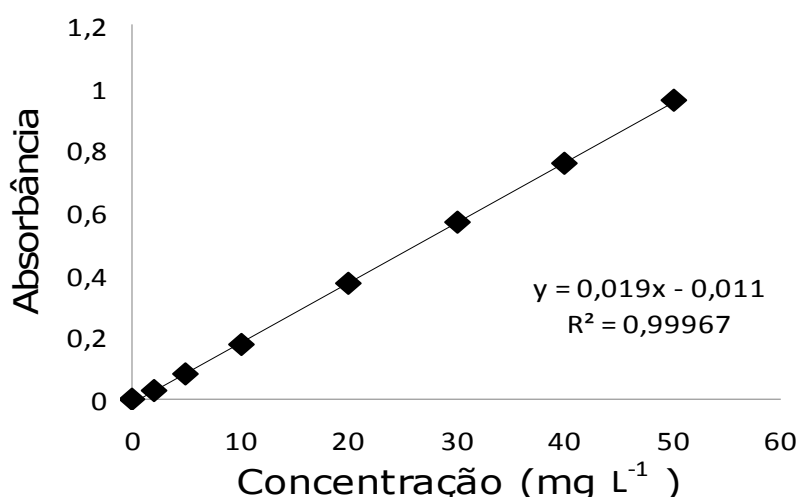


Figura 13 - Curva analítica empregada para quantificação do fármaco PRO.

A curva analítica do PRO foi empregada com a finalidade de quantificar o fármaco remanescente em cada processo oxidativo empregado. Para saber a eficiência do processo, a concentração desse fármaco era determinada antes e após do processo oxidativo e o resultado expresso em termos da porcentagem de degradação, conforme a Equação 26.

$$\text{Degradação}(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (26)$$

Onde C_0 é a concentração inicial e C_f é a concentração final do PRO.

O registro dos espectros foi realizado num espectrofotômetro HP modelo 8453 equipado com uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 10 mm, utilizando um comprimento de onda de 290 nm. A referência utilizada para as medidas foi água destilada. A incubadora empregada para o acondicionamento das sementes de alface em germinação é da marca Marconi e modelo MA4155. Para o estudo da DQO, foi empregado em um termoreator Merck modelo TR 420.

4.3 Tratamento do PRO empregando sistema homogêneo

4.3.1 Fotólise

Neste processo não são adicionados reagentes, e todos os radicais gerados no meio são provenientes da incidência da luz ultravioleta. Empregando a fotólise artificial, através do reator fotoquímico, foram registrados espectros antes e após o processo oxidativo nos tempos de 120, 240, 360 e 480 minutos sob radiação da lâmpada. Já os experimentos de fotólise utilizando luz solar, foram realizados no período das 08 às 16 horas.

4.3.2 Ultravioleta/Peróxido

As condições para otimização do método UV/H₂O₂ foram avaliadas a partir da aplicação de um planejamento fatorial (2²) completo com ponto central em triplicata. As variáveis estudadas nesta etapa foram concentração de peróxido de hidrogênio e potência da lâmpada (P.L.), de acordo com a Tabela 7.

Um estudo preliminar foi realizado para avaliar a faixa de concentração a ser utilizada no planejamento experimental e indicou o mínimo de 2 mmol e o máximo de 6 mmol.

Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o processo UV/H₂O₂.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
[H ₂ O ₂] (mmol)	2	4	6
P.L. (W)	20	40	60

Em cada ensaio do planejamento, alíquotas foram retiradas nos tempos 5, 10, 15, 30 e 60 minutos e a concentração de PRO determinada. No entanto, antes da quantificação era necessário remover o peróxido residual, adicionando sob agitação, aproximadamente 307 mg de bissulfito de sódio (NaHSO₃). A remoção do peróxido era confirmada por meio de fita indicadora Merckoquant[®] Peroxide Test, na faixa 0,5 - 25 mg L⁻¹ H₂O₂.

4.3.3 Fenton e foto-Fenton

O processo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) foi avaliado aplicando-se um planejamento fatorial (2^2) completo com ponto central em triplicata. As duas variáveis estudadas foram a concentração de H₂O₂ e do catalisador Fe²⁺. A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento fatorial 2^2 para o processo Fenton.

Tabela 8 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 para o processo Fenton e foto-Fenton.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	2	4	6
[Fe ²⁺] (mmol L ⁻¹)	0,05	0,12	0,2

O sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como fonte de íons Fe^{2+} , e o pH ajustado para 3,0 com HCl, para auxiliar na reação. A concentração de Fe^{2+} foi escolhida dentro das condições e padrões de lançamento de efluentes exigido pela Resolução 430/2011 do CONAMA. O tempo máximo de degradação empregado foi de 60 minutos, assim como nos demais métodos.

O H_2O_2 foi removido pela adição 204 mg bissulfito de sódio, como descrito anteriormente, e o pH elevado com NaOH promoveria a precipitação de Fe. Por fim, as amostras eram filtradas como auxílio de uma membrana Millipore (47 μm) e uma bomba a vácuo.

A avaliação do processo foto-Fenton foi realizada a partir da melhor condição do processo Fenton.

4.4 Tratamento do PRO empregando sistema heterogêneo

4.4.1 Ultravioleta/ TiO_2 e Ultravioleta/ ZnO

Um estudo preliminar para encontrar a concentração ótima de TiO_2 e ZnO foi realizado de forma univariada. Assim, as variáveis pH, tempo de degradação e potência da lâmpada foram mantidas fixas nos valores de 9, 30 minutos e 20W, respectivamente. A concentração dos semicondutores variou de 5 a 40 mg L^{-1} , sendo o melhor resultado de degradação alcançado com uma concentração de 10 e 20 mg L^{-1} para TiO_2 e ZnO , respectivamente.

A avaliação do processo oxidativo por catálise heterogênea, utilizando TiO_2 e ZnO , foi realizada por intermédio de um planejamento fatorial completo (2^3) com triplicata no ponto central. As três variáveis analisadas nesta etapa foram pH, potência da lâmpada (P.L.) e tempo de reação, como mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Matriz do planejamento fatorial para o processo UV/TiO₂ e UV/ZnO.

Variáveis	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
pH	3	7	11
P.L. (W)	20	40	60
Tempo (min)	30	75	120

Antes da quantificação da concentração remanescente de PRO no espectrofotômetro, as amostras eram filtradas à vácuo em membranas com 47 µm de abertura.

4.5 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Utilizando as melhores condições obtidas a partir do planejamento experimental para os diferentes POAs, os ensaios de DQO foram realizados, segundo o protocolo 5220 C pelo método titulométrico com refluxo fechado (APHA, 1998).

4.6 Testes de fitotoxicidade

A metodologia deste bioensaio (E 1963-02), recomendado pela ASTM (2003), foi aplicada para as soluções resultantes de cada processo oxidativo utilizando como indicador as sementes de alface da espécie *Lactuca Sativa* comercial. Inicialmente, um papel de filtro era ajustado ao fundo de uma placa de Petri para distribuir uniformemente, 10 sementes de alface. Em seguida, foi adicionado 2 mL da solução resultante de cada experimento e, a água destilada foi utilizada como controle. Esta placa foi tampada e levada à incubadora onde permaneceu por 120h horas a 20 ± 2°C (ANDRADE *et al.*, 2010). A Figura 14 apresenta imagens deste teste de fitotoxicidade.



Figura 14 – Acompanhamento do ensaio de toxicidade das sementes *Lactuca sativa* antes e após a germinação.

As equações 27, 28 e 29 exibem os cálculos do crescimento da raiz (%), germinação (%) e índice de germinação (%), respectivamente.

$$\% \text{ Germinação} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes que germinaram}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes totais}} \times 100 \quad (27)$$

$$\% \text{ Crescimento da raiz} = \frac{\text{Média comprimento da raiz na amostra}}{\text{Média comprimento da raiz no controle}} \times 100 \quad (28)$$

$$\% \text{ IG} = \frac{(\% \text{ Germinação}) \times (\text{Crescimento da raiz})}{100} \quad (29)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Degradação em sistema homogêneo

5.1.1 Fotólise

O estudo inicial visou comparar a eficiência da fotólise na degradação do PRO usando um sistema de lâmpadas com uma potência total de 60 W (reator fotoquímico) e a fotólise com a luz solar (Figura 15).

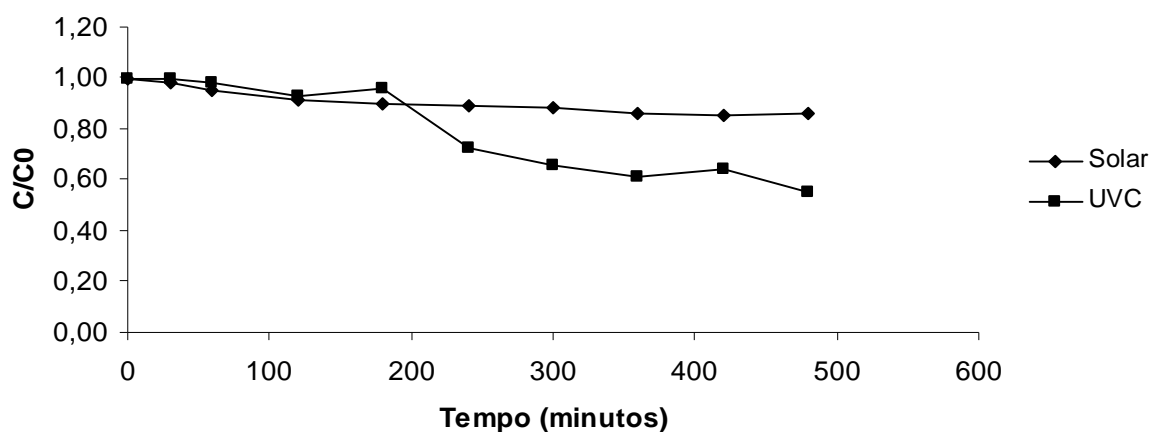


Figura 15 - Taxa de degradação de PRO em função do tempo de fotólise empregando a luz solar e o reator fotoquímico UVC de 60 W.

É possível observar que apenas a partir do tempo de 180 minutos ocorre um significativo aumento na degradação das amostras. As lâmpadas UVC mostraram-se mais eficiente no processo de degradação do PRO, atingindo 31,1% em 480 minutos. Com base nestes resultados, todos os experimentos foram conduzidos usando a radiação UVC. Isso é esperado tendo em vista que na literatura é reportado que a radiação artificial é mais eficiente do que a solar. CRUZ *et al.* (2013) apresenta resultados semelhantes em seu trabalho quando utiliza essa fonte de radiação.

O monitoramento da remoção do PRO, usando a fotólise com lâmpadas UVC, foi conduzido por 480 minutos, conforme a Figura 16. Este tempo é recomendado devido ao fato de que a fotólise direta, em comparação com os processos envolvendo geração de radicais hidroxila tem, geralmente, mais baixa eficiência e, por isso, necessitam de um maior tempo de reação.

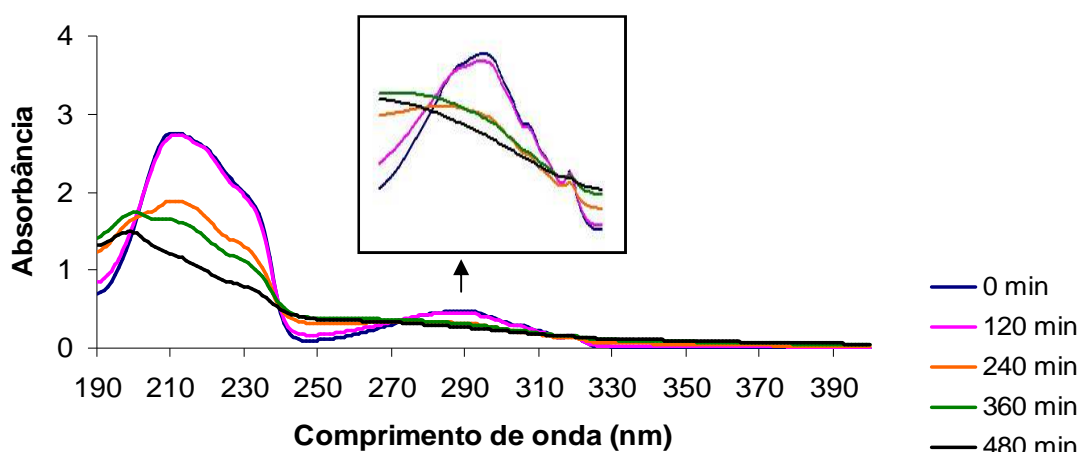


Figura 16 - Espectros de UV-Vis do efluente sintético PRO durante a fotodegradação por UVC.

É possível observar duas bandas de absorção pronunciadas, com máximos em $\lambda = 210$ e 290 nm (MAKUNINA, *et al.*, 2015). A atribuição da banda em 210 não é muito reportada na (MAROTHU, *et al.*, 2014). Assim, a banda em 290 nm é usada como referência para monitoramento da degradação do PRO.

Um dos principais produtos de degradação do PRO é demonstrado através do mecanismo de formação de 1,4-naftoquinona (Figura 17), após a exposição de "propranolol 1" na solução aquosa à luz. Outro provável produto de degradação é 1-Naftol (Figura 18) (UWAI, *et al.*, 2005).

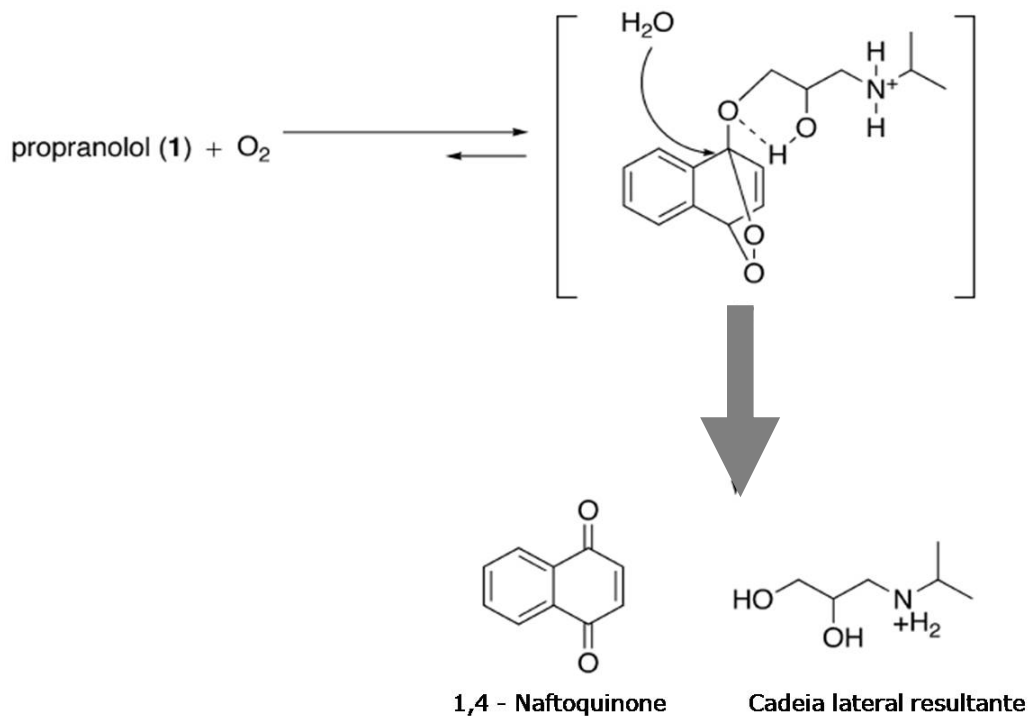


Figura 17 – Mecanismo de formação de 1,4-naftoquinona.

Fonte: Adaptado de (UWAI, *et al.*, 2005).

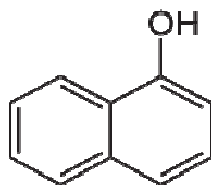


Figura 18 – Estrutura química do 1-Naftol.

Fonte: Adaptado de (UWAI, *et al.*, 2005).

De acordo com o Uwai *et al.* (2005), os produtos de degradação podem ser menos tóxicos em comparação com o “propranolol 1”. Estes resultados podem indicar que os grupos hidroxilo do “propranolol 1”, amino livre e cadeias laterais são importantes para a atividade tóxica.

5.1.2 Ultravioleta/Peróxido

A Tabela 10 apresenta a matriz de respostas para os experimentos realizados a partir do planejamento experimental. É possível observar na

Tabela 10 que um percentual 95,9% de degradação foi obtido quando as duas variáveis se encontravam nos seus níveis superiores, 60W para a potência da lâmpada e para a concentração de peróxido de hidrogênio 6 mmol, num tempo de 60 minutos. Ao trabalhar com os níveis inferiores para essas variáveis, a redução de degradação foi de 45%. O erro puro foi estimado a partir da triplicata do ponto central e resultou em 0,8% para um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 10 – Matriz de resposta para o planejamento 2^2 para o processo UV/H₂O₂.

Ensaio	P.L.(W)	[H ₂ O ₂]	Degradação (%)
1	-	-	51,2
2	+	-	94,6
3	-	+	72,9
4	+	+	95,9
5a	0	0	94,7
5b	0	0	90,3
5c	0	0	91,6

A superfície de resposta também foi construída a partir dos dados obtidos pelo planejamento, como mostra a Figura 19.

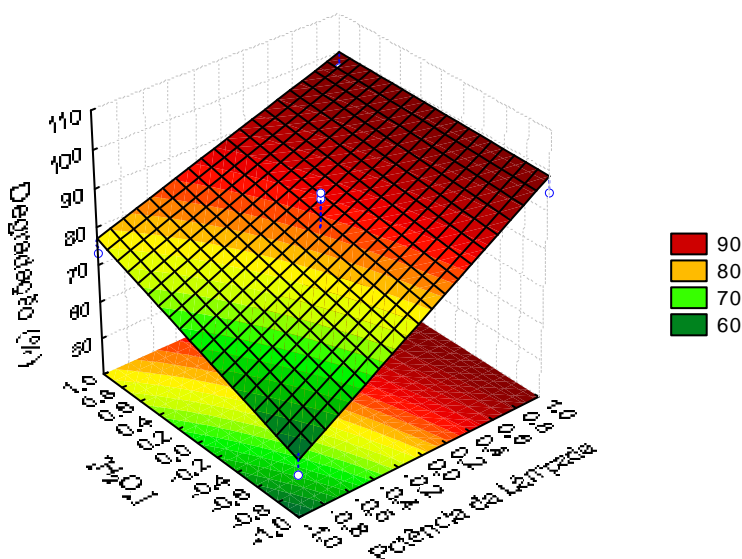


Figura 19 - Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 para degradação do PRO usando UV/H₂O₂.

Observa-se que quando a potência da lâmpada passa do nível inferior para o superior há um aumento na taxa de degradação de 33%. Em relação à concentração de H_2O_2 , o nível superior também elevou o seu percentual da taxa de degradação em 11%.

Os resultados de degradação obtidos empregando UV/ H_2O_2 foram superiores em comparação com BHATTI, *et al.*, (2011) apesar da diferença de matriz utilizada.

5.1.3 Fenton e foto-Fenton

Os resultados mostraram que os níveis superiores das variáveis concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 também favoreceram a degradação. A Tabela 11 apresenta a matriz de resposta para os ensaios realizados usando o processo Fenton.

Tabela 11 – Matriz de resposta para o planejamento 2^2 para o processo Fenton.

Ensaio	[Fe]	[H_2O_2]	% Degradação
1	-	-	17,7
2	+	-	26,0
3	-	+	13,6
4	+	+	26,9
5a	0	0	41,7
5b	0	0	36,9
5c	0	0	40,5

A degradação máxima de 41,7% foi alcançada com a concentração de Fe^{2+} 0,12 mmol L^{-1} e H_2O_2 4 mmol L^{-1} nem um tempo de 60 minutos. A superfície de resposta é apresentada na Figura 20 e mostra que ao utilizar o nível central nos experimentos ocorre um aumento de 28% na taxa de degradação quando comparado ao experimento 3. O erro puro estimado foi de 0,6% para um intervalo de confiança de 95%.

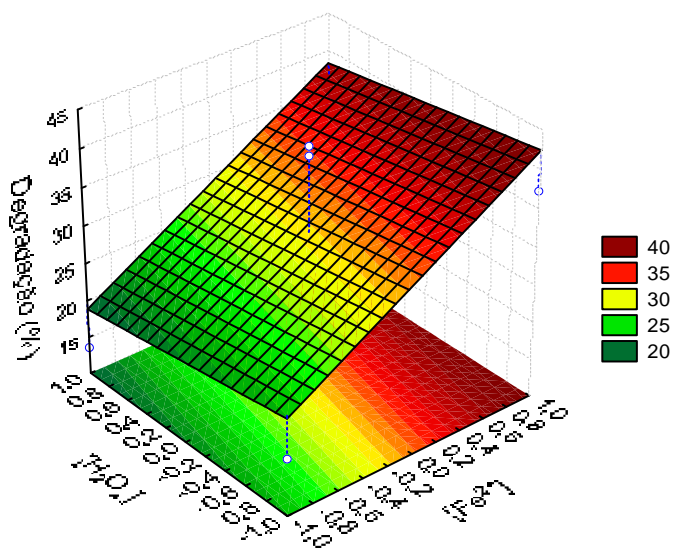


Figura 20 – Superfície de resposta do planejamento fatorial 2^2 para degradação do PRO usando Fenton.

Ao agregar a luz UVC para realizar o método foto-Fenton, utilizando o melhor resultado do processo Fenton e nas condições ácidas de pH igual a 3, o resultado máximo da taxa de degradação foi de 98,3%.

A combinação UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 foi mais eficiente que a soma dos efeitos dos métodos UV/ H_2O_2 e Fe^{2+} / H_2O_2 , indicando a ocorrência de efeito sinérgico entre a ação do reagente de Fenton e da radiação UV (XU, et al., 2004).

O método Fenton apesar de ter obtido uma taxa de degradação menor do que o foto-Fenton, tanto para ES quanto ER, obteve resultados significativos de remoção. Wang *et al.*, (2013) apresentou resultados de degradação semelhantes utilizando o método Fenton, porém, necessitou de um tempo maior de análise.

A Tabela 12 resume os resultados encontrados com a aplicação dos POAs no sistema homogêneo.

Tabela 12 – Resultados de degradação e DQO dos POAs nos efluentes sintético (ES) e real (ER) utilizando sistema homogêneo.

Índices	Amostras	UV/H ₂ O ₂	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
DEG (%)	ES	95,9	41,1	98,3
	ER	74,0	31,0	88,6
DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	ES	32,0	44,0	36,0
	ER	52,0	104,0	96,0

Dado – Valores da DQO antes da degradação: ES 68 mg de O₂ L⁻¹ e ER 136 mg de O₂ L⁻¹.

A alta eficiência do processo foto-Fenton pode ser atribuída a sua grande capacidade de gerar radicais hidroxil. Este processo aumenta significativamente a razão de oxidação, principalmente, pela foto-redução do Fe³⁺ a Fe²⁺, que reage com o H₂O₂ formando um mecanismo cíclico de geração de radical hidroxil adicionais (Equação 4). Todavia, o efeito da irradiação UVC pode ser atribuído a formação direta do radical hidroxil e regeneração do Fe²⁺ da fotólise do complexo Fe(OH)²⁺ em solução (WILDE *et al.*, 2014). Em pH 3, parte do ferro existente na forma de Fe(OH)²⁺, o qual sofre a fotólise UVC, pode diretamente produzir radicais •OH e Fe²⁺ (JIAN *et al.*, 2013).

Apesar do método foto-Fenton oferecer os melhores resultados de degradação para efluentes de PRO sintético e real, o valor da DQO não apresentou resultados que corroborassem com esse comportamento, todavia foi maior que o método UV/H₂O₂. Pode-se sugerir que essa diferença ocorreu devido aos produtos formados durante o processo (CHEN *et al.*, 2011). Dessa forma, é possível que os produtos de degradação do método UV/H₂O₂ sejam mais difíceis de serem oxidados pelo dicromato que os produtos de Fenton e foto-Fenton.

5.2 Degradação em sistema heterogêneo

5.2.1 Ultravioleta/ TiO_2

A Tabela 13 apresenta a matriz de resposta para os ensaios realizados para o processo UV/ TiO_2 .

Tabela 13 – Matriz de resposta para o planejamento 2^3 para catálise heterogênea, empregando TiO_2 .

Ensaio	pH	P.L.	Tempo (h)	Remoção (%)
1	-	-	-	4,5
2	+	-	-	3,0
3	-	+	-	17,9
4	+	+	-	2,3
5	-	-	+	0,9
6	+	-	+	3,3
7	-	+	+	29,9
8	+	+	+	14,2
9a	0	0	0	10,9
9b	0	0	0	13,4
9c	0	0	0	17,4

Observa-se que o melhor resultado obtido foi de uma taxa de degradação de 29,9% que foi alcançado quando o nível inferior do pH (3), além da potência da lâmpada de 20W e 120 minutos. O gráfico de Pareto é apresentado na Figura 21 e foi construído com os dados obtidos da Tabela 13.

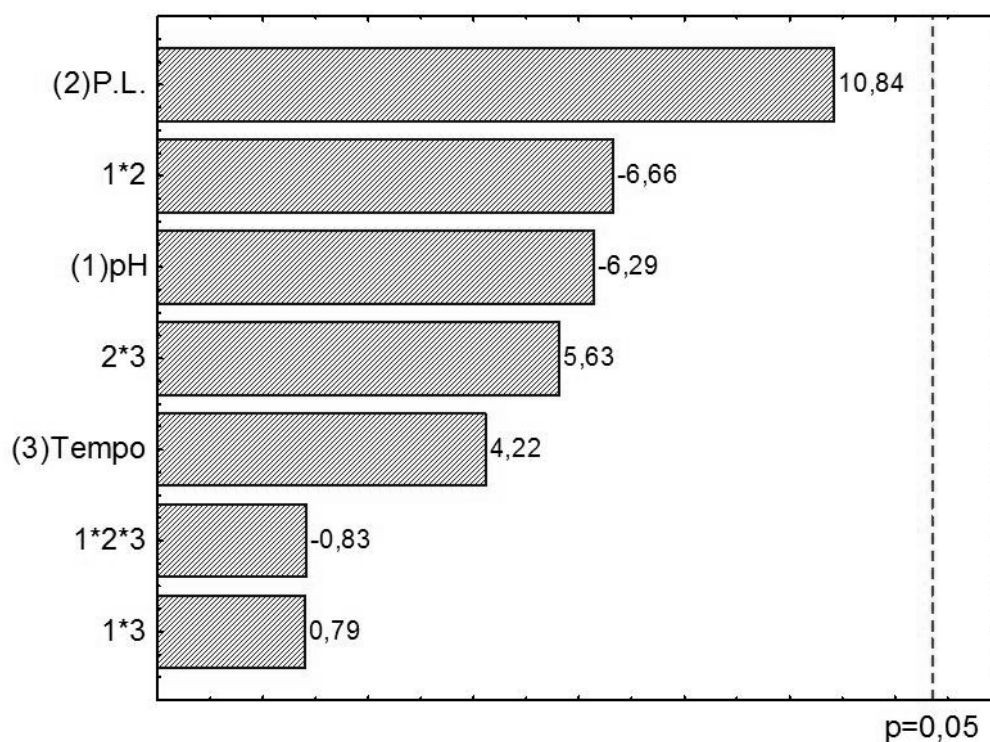


Figura 21 – Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^3 para degradação de PRO empregando UV/TiO₂.

Analisando o gráfico de Pareto da Figura 19, observa-se que nenhuma das variáveis avaliadas dentro dos níveis empregados apresentou efeito significativo sobre a degradação do PRO. Então, isto sugere que os níveis inferiores e superiores escolhidos para o planejamento não foram eficientes na degradação ou as variáveis escolhidas, de fato, não exercem influência na degradação. Todavia, os resultados dos ensaios mostraram que a degradação utilizando UV/TiO₂ variou entre 0,9% a 29,9%. Apesar da baixa taxa de degradação, esse resultado é satisfatório, devido a baixa quantidade de catalisador e o sistema utilizado. BOROSKI, *et al.*, (2009) apresentou resultados semelhantes quando utilizou UV/TiO₂ e um processo de eletrocoagulação para remoção de fármacos e cosméticos de águas residuais.

5.2.2 Ultravioleta/ZnO

A maior taxa de degradação foi obtida quando a variável pH se encontrava no seu nível máximo (11), e as variáveis P.L. (20W) e o tempo de degradação (30 min) nos seus níveis mínimos (Tabela 14).

Tabela 14 – Matriz de resposta para o planejamento 2^3 para catálise heterogênea, empregando ZnO.

Ensaio	pH	P.L.	Tempo (h)	Remoção (%)
1	-	-	-	8,78
2	+	-	-	18,53
3	-	+	-	10,89
4	+	+	-	9,50
5	-	-	+	13,85
6	+	-	+	16,16
7	-	+	+	9,01
8	+	+	+	11,33
9a	0	0	0	14,64
9b	0	0	0	15,09
9c	0	0	0	14,16

A partir dos resultados da Tabela 14, foi construído o gráfico de Pareto (Figura 22).

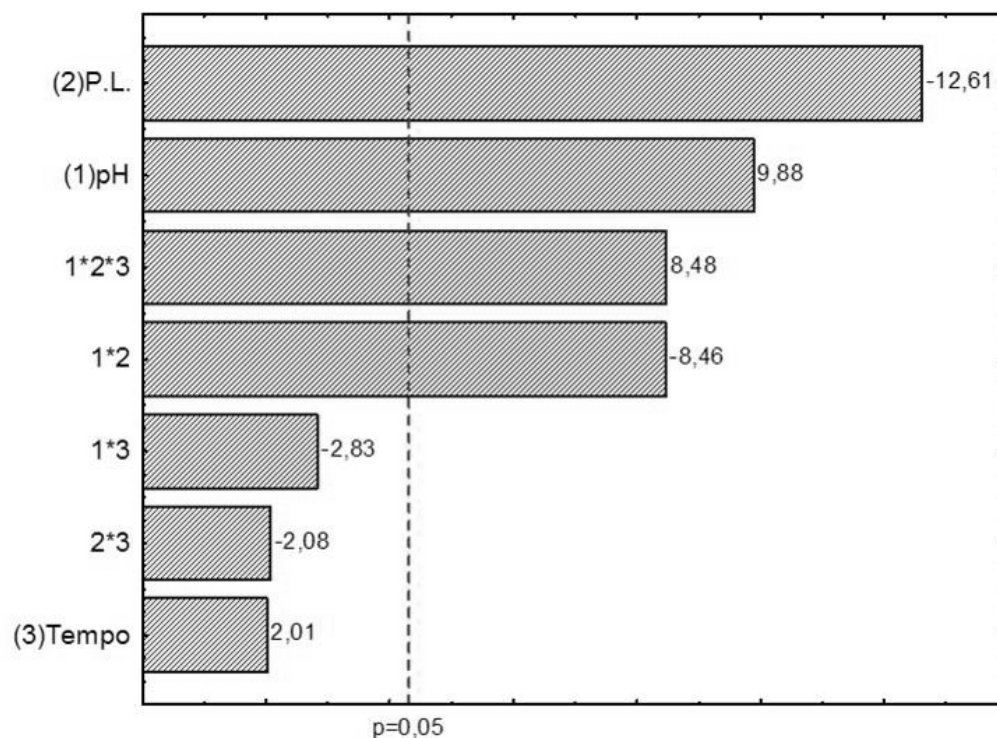


Figura 22 – Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^3 para degradação de PRO empregando UV/ZnO.

Analisando o gráfico de Pareto (Figura 19) observa-se que as variáveis principais PL e pH, dentro dos níveis empregados, apresentaram efeito significativo sobre a degradação do PRO. A potência da lâmpada apresentou efeito negativo o que significa dizer que ao utilizar a potência em seu nível inferior obtém-se uma melhor taxa de degradação. Ao contrário, o pH, deve ser utilizado em seu nível superior para elevar os valores de degradação. A interação das três variáveis também apresentou efeito significativo positivo. Todavia, o tempo não apresentou significância. Os resultados obtidos demonstraram que a degradação utilizando UV/ZnO variou entre 8,9 a 18,5%.

A Tabela 15 apresenta um resumo com os valores de degradação encontrados nos efluente sintético e real, quando os métodos UV/TiO₂ e UV/ZnO foram aplicados.

Tabela 15 – Resultados de degradação e DQO dos POAs nos efluentes sintético (ES) e real (ER) utilizando sistema heterogêneo.

Índices	Amostras	UV/TiO ₂	UV/ZnO
DEG (%)	ES	29,9	18,5
	ER	23	11
DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	ES	48,0	40,0
	ER	76,0	72,0

Dado – Valores da DQO antes da degradação: ES 68 mg de O₂ L⁻¹ e ER 136 mg de O₂ L⁻¹.

Comparando os resultados do efluente sintético (ES) com o efluente real (ER) para o sistema heterogêneo, podemos observar que o ES obteve melhores valores de degradação e DQO, resultados teoricamente esperados, devido a sua composição química.

5.3 Fitotoxicidade

O parâmetro de índice de germinação (IG) compõe indicadores extremamente sensíveis para a avaliação de efeitos tóxicos em vegetais. Os resultados sugerem que os efluentes mesmo passando pelos POAs, podem apresentar uma significativa toxicidade, devido aos valores de IG consideravelmente baixos. A Tabela 16 apresenta os valores do índice de germinação obtidos a partir da Equação 29 com as sementes de alface *Lactuca sativa* em diferentes condições de tratamento do PRO por POAs.

Tabela 16 – Valores do índice de germinação (IG) para os efluentes sintético (ES) e real (ER) nos sistemas homogêneo e heterogêneo.

Índices	Efluentes	UV/H ₂ O ₂	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	UV/TiO ₂	UV/ZnO
IG (%)	ES	10,6	34,4	62,2	51,3	20,3
	ER	9,6	24,1	47,0	39,7	15,4

Analisando a Tabela 16, observar-se que o processo por foto-Fenton apresentou o melhor de índice de germinação para ES e ER. Isso corrobora com os bons resultados de degradação obtidos. Mas, verifica-se que a quantidade restante de PRO ainda é tóxica. O método UV/H₂O₂, mostrou resultados mais baixos, tanto para ES quanto para ER, isso se deve a toxicidade do PRO, aos valores de degradação e a um possível rearranjo dos produtos.

De maneira geral, os resultados de IG são significativos para avaliação da toxicidade.

6 CONCLUSÕES

- O método foto-Fenton mostrou-se mais eficiente no processo de degradação de PRO em efluente sintético (ES) e real (ER).
- A avaliação da mineralização obteve melhor resultado utilizando o método UV/H₂O₂, após tratamento oxidativo, através da determinação DQO.
- Os testes de fitotoxicidade com sementes de alface *Lactuca sativa* permitiram avaliar o efeito tóxico de PRO em solução aquosa. O método foto-Fenton apresentou os melhores resultados para avaliação da toxicidade.
- A partir dessas considerações, pode-se dizer que os POAs são ferramentas promissoras, apresentando-se como novas opções para o tratamento de efluentes farmacêuticos, contribuindo, assim, para a diminuição dos impactos ambientais em corpos receptores.

7 PERSPECTIVAS

As próximas etapas propostas para serem realizadas em trabalhos futuros são:

- Desenvolver um método contínuo de avaliação.
- Aplicar os métodos de tratamento em micro-escala (escala piloto).
- Realizar ensaios cromatográficos para identificação dos produtos de oxidação.
- Propor mecanismos para as reações com base na identificação dos produtos de oxidação.

REFERÊNCIAS

ADAMS, C.; KUZHIKANNIL, J. Effects of UV/H₂O₂ Preoxidation on the Aerobic Biodegradability of Quaternary Amine Surfactants. *Water Research*, v.34, p.668, 2000.

ALMEIDA, G. B. R. Estudo dos efeitos do fármaco propranolol para *Ceriodaphnia silvestre* com ênfase em efeitos nas populações. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, p.162, 2008.

ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., E DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quimica Nova*, v.27, p.818-824, 2004.

ANDRADE, V. T.; ANDRADE, B. G.; COSTA, B. R. S.; PEREIRA Jr, O. A.; DEZOTTI, M. Toxicity assessment of oil field produced water treated by evaporative processes to produce water to irrigation. *Water Science and Technology*, v.62, p.3, 2010.

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

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20^a ed. USA, 1998.

ASTM. E 1963-02. American Society for Testing and Materials, standard guide for conducting terrestrial plant toxicity test. 1^a ed. USA, 2003.

ARIMURA, R.O. Determinação de fármacos anti-hipertensivos na Bacia do Alto Iguaçu. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, p.86, 2013.

BAIRD, C.; CANN, M. Química Ambiental. 4ªed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAKER, D. R., e KASPRZYK, H., B. Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments. *Science of the Total Environment*, 454-455, 442–456, 2013.

BARBUSIŃSKI, K. Fenton reaction controversy concerning chemistry. *Ecological chemistry and engineering*, v.16, p.3, 2009.

BARROS, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. São Paulo: UNICAMP, p.21, 2010.

BEAUSSE, J. Selected drugs in solid matrices: A review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry*, v.23, p.753, 2004.

BHATTI, Z. A., MAHMOOD, Q., RAJA, I. A., MALIK, A. H., RASHID, N., and WU, D. Integrated chemical treatment of municipal wastewater using waste hydrogen peroxide and ultraviolet light. *Physics and Chemistry of the Earth*, v.36, p.459–464, 2011.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v.30, p.651, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília - DF.

BRASIL. Portaria Ministerial Nº 3.916 de 30 de Outubro de 1998, Brasília - DF.

BRAY, W.C. and GORIN, M.H. Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *J. Am. Chem. Soc.*, v.54, p.2124-2125, 1932.

BOKARE, A. D., and CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v.275, p.121–135, 2014.

BOROSKI, M., RODRIGUES, A. C., GARCIA, J. C., SAMPAIO, L. C., NOZAKI, J., AND HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO_2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p.448- 454, 2009.

BURGER, T.S. Desenvolvimento de filmes ZnO para aplicação de fotocatalise. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2011.

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

CESTARI, A.R. The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan—Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design, *J. Hazard. Mater.*, v.566, p.153, 2008.

CETESB Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/informações.asp>. Acesso em 03 de Fevereiro de 2015.

CHÁVES, E. I., RODRIGUEZ, R. M., GARRIDO, J. A., ARIAS, C., CENTELLAS, F., CABOT, P. L., and BRILLAS, E. Degradation of the beta-blocker propranolol by electrochemical advanced oxidation processes based on Fenton's reaction chemistry using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*, v.56, p.215–221, 2010.

CHEN, Y.; LIU, Z.; WANG, Z.; XUE, M.; ZHU, X. Photodegradation of propranolol by Fe (III)–citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect

of environmental media. *Journal of Hazardous Materials*, v.194, p.202, 2011.

CHRISTENSEN, F.M. Pharmaceuticals in the Environment - A Human Risk? *Regulatory toxicology and pharmacology*, v.28, p.212, 1998.

CHU, L.; WANG, J.; DONG, J.; LIU, H.; SUN, X. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v.86, p.409, 2012.

COLMENAR, I.; GONS, S.A.; JIM, E.E.; MARTIN, P.; SALGADO, S.; BEATRIZ CABAÑAS, J.; ALBALEJO, J. UV absorption cross sections between 290 and 380 nm of a series of furanaldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes. *Atmospheric Environment*, v.103, p.1, 2015.

CRUZ, N.; DANTAS, R.F.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.130, p.249, 2013.

CUNNINGHAM, V.L.; BINKS, S.P.; OLSON, M.J. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v.53, p.39, 2009.

DANESHVAR, N., SALARI, D., and KHATAEE, a. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.162, p.317-322, 2004.

DEEGAN, a. M., SHAIK, B., NOLAN, K., URELL, K., OELGEMOLLER, M., TOBIN, J., AND MORRISEY, a. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology*, v.8, p.649-666, 2011.

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

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

FERREIRA, M.M.C.; TEÓFILO, R.F. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, v.29, p.338, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, v.30, p.695, 2007.

GOGATE, P.R.; PANDIT A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v.8, p.553, 2004.

GÓMEZ, R.P.C.; GUEDEZ, A.; ANIA, C.O.; PUTTMAN, W. Upgrading of wastewater treatment plants through the use of unconventional treatment technologies: Removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine and their metabolites. *Water*, v.4, p.650, 2012.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN-LUTZHOFT, H.C.; JORGENSEN, S.E. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere*, v.36, p.357, 1998.

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

HOFFMAN, B.B.; LEFKOWITZ, R.J. Catecolaminas e drogas simpatomiméticas. 8ªed. Rio de Janeiro: Guanabara, p.123-143, 1991.

JARDIM, W.F.; TEIXEIRA, C.P.A.B. Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. *Caderno Temático*, v.3. Campinas, 2004.

ISLAM, M.S.; TANAKA, M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine Pollution Bulletin*, v.48 p.624, 2004.

JIANG, J.Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchemical Journal*, v.110, p.292, 2013.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, v.35, p.402, 2009.

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

KÜMMERER, K. 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.

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

LIU, G.; LI, G.; QIU, X.; LI, L. Synthesis of ZnO/titanate anocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds.*, v.1, p.492, 2009.

MANSOUR, D., FOURCADE, F., SOUTREL, I., HAUCHARD, D., BELLAKHAL, N., AND AMRANE, A. Mineralization of synthetic and industrial pharmaceutical effluent containing trimethoprim by combining electro-Fenton and activated sludge treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.0, p.1–10, 2015.

MAKUNINA, M.P.; POZDNYAKOV, I.P.; CHEN, Y.; GRIVIN, V.P. BAZHIN, N.M.; PLYUSNIN, V.F. Mechanistic study of fulvic acid assisted propranolol photodegradation in aqueous solution. *Chemosphere*, v.119, p.1406, 2015.

MÁRQUEZ, R.J.J.; SILLANPAA, M.; POCOSTALES, P.; ACEVEDO, M.M. Post-treatment of biologically treated wastewater containing organic contaminants using a sequence of H₂O₂ based advanced oxidation processes: Photolysis and catalytic wet oxidation. *Water Research*, v.71, p.85, 2015.

MAROTHU, V. K., GORREPATI, M., IDRIS, N. F., IDRIS, S. A. M., and LELLA, R. K. C. Photocatalysis of β -blockers – An overview. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014.

MELO, A.S.; TROVÓ, A.G.; ROSSI, I.; FERNANDES, R.; NOGUEIRA, P. Degradação de fármacos resíduos por processos oxidativos. *Química Nova*, v.32, p.188, 2009.

MIOLO, G.; GALLOCCHIO, F.; LEVORATO, L.; DALZOPPO, D.; GERRARD M.J.; HENEGOUWEN, B.; CAFFIEI, S. UVB photolysis of betamethasone and its esters: Characterization of photoproducts in solution, in pig skin

and in drug formulations. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.*, v.96, p.75, 2009.

NEVES, T.,S. Estudo da ação danificadora do 2 , 2 ' -Bipyridyl no DNA na presença de radiação UV. Dissertação de mestrado, Nova Lisboa, Lisboa, cap.2, 2014.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C.; Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v.32, p.188, 2009.

OSACHOFF, H. L., MOHAMMADALI, M., SKIRROW, R. C., HALL, E. R., BROWN, L. L. Y., van AGGELEN, G. C., ... HELBING, C. C. Evaluating the treatment of a synthetic wastewater containing a pharmaceutical and personal care product chemical cocktail: Compound removal efficiency and effects on juvenile rainbow trout. *Water Research*, v.62, p.271–280, 2014.

PEREIRA, D.G. Importância do metabolismo no planejamento de fármacos. *Química Nova*, v.30, p.171, 2007.

PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trend in Analytical Chemistry*, v.22, p.10, 2003.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Application of liquid chromatography/quadruple time-offlight mass spectrometry (LC-QqTOF-MS) in the environmental analysis. *Journal of mass spectrometry*, v.41, p.1259, 2006.

QUIÑONES, D. H., ÁLVAREZ, P. M., REY, A., CONTRERAS, S., e BELTRAN, F. J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. *Chemical Engineering Journal*, v.260, p.399–410, 2015.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, v.26, p.1132, 2007.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water research*, v.45, p.4311, 2011.

ROBERTS, P.H.; THOMAS, K.V. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, v.356, p.143, 2006.

RODAYAN, A.; MAJEWSKY, M.; YARGEAU, V. Impact of approach used to determine removal levels of drugs of abuse during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v.487, p.731, 2014.

RODRIGUES, L.C.A; BARBOSA, S.; PAZIN, M.; MASELLI, B.S.; BEIJO, L.A.; KUMMOROW, F. Fitotoxicidade e citotoxicidade da água e sedimento de córrego urbano em bioensaio com *Lactuca sativa*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.17, p.1099, 2013.

SILLANPAA, M.; MATILAINEN, A. Nom removal by advanced oxidation process. *Natura Organic Matter in Water*, p.159, 2015.

SILVA, G.L; SILVA, V.L. UFPE aponta risco em água da COMPESA. *Jornal do Comercio, Cidades*, p. 6, 01 de Julho de 2012.

TAMBOSI, J.L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, Brasil, 2008.

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

TIO, N. D. E., Com, D., LEONARDO, W., e LANSARINE, A. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Química Nova*, v.36, p.382–386, 2013.

TISA, F.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Management*, v.146, p.260, 2014.

TSUNEKAWA, S., FUKUDA, T., and KASUYA, a. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v.87, p.1318, 2000.

USEPA. United States Environmental Protection Agency <http://www2.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>. acessada em Agosto de 2015.

USGS. United States Geological Survey http://toxics.usgs.gov/topics/reconnaissance_studies.html, acessada em Agosto de 2015.

UTRILLA, J.R.; POLO, M.S.; GARCIA, M.A.F.; JOYA, G.P.; PEREZ, R.O.; Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v.93, p.1268, 2013.

VALÉRIO, M.E.; GARCÍA, J.F.; PEINADO, F.M. *Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (Lactuca sativa L.)*. *Science of the Total Environment*, v.378, p.63, 2007.

VENNY, GAN, S.; Ng, H.K. Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*, v.213, p.295, 2012.

VIENO, N., TUKKANEN, T., KRONBERG, L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water RESEARCH*. v.41, p.1001–1012, 2007.

WANG, Z., LIU, Z., YU, F., ZHU, J., CHEN, Y., and TAO, T. Siderophore-modified Fenton-like system for the degradation of propranolol in aqueous solutions at near neutral pH values. *Chemical Engineering Journal*, v.229, p.177–182, 2013.

WILDE, M.L.; MAHAMOUD, W.M.M.; KUMMERER, K.; MARTINS, A.F. Oxidation-coagulation of β -blockers by $K_2Fe^{VI}O_4$ in hospital wastewater: Assessment of degradation products and biodegradability. *Science of the Total Environment*, v.452, p.137, 2013.

ZIOLLI, R.L. e JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . *Química Nova*, v.21, p.319, 1998.

ZORITA, S.; MARTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment*, v.407, p.2760, 2009.