



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CONCEPÇÃO, CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE
FOTORREACTORES CATALISADOS NA DEGRADAÇÃO DE
CARGA POLUENTE E AMOXICILINA EM EFLUENTE
HOSPITALAR**

TESE DE DOUTORADO

CARLA DA SILVEIRA FRANK

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**CONCEPÇÃO, CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE FOTORREACTORES
CATALISADOS NA DEGRADAÇÃO DE CARGA POLUENTE E
AMOXICILINA EM EFLUENTE HOSPITALAR**

por

Carla da Silveira Frank

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade
Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do
grau de

DOUTOR EM CIÊNCIAS.

PPGQ

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton F. Martins

Santa Maria, RS, Brasil

2008

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

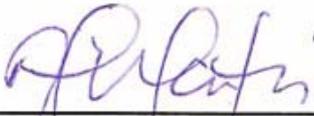
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**CONCEPÇÃO, CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE FOTORREACTORES
CATALISADOS NA DEGRADAÇÃO DE CARGA POLUENTE E
AMOXICILINA EM EFLUENTE HOSPITALAR**

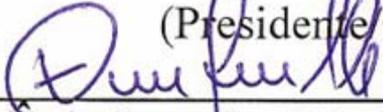
elaborada por
Carla da Silveira Frank

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutora em Ciências

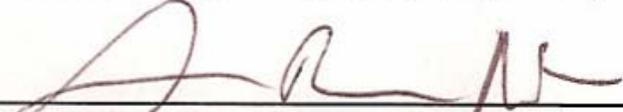
COMISSÃO EXAMINADORA:



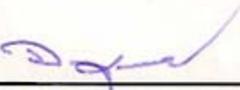
Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
(Presidente Orientador)



Enio Leandro Machado, Dr. (UNISC)



Sérgio Roberto Mortari, Dr. (UNIFRA)



Djalma Dias da Silveira, Dr. (UFSM)



José Neri Gottfried Paniz, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 13 de setembro de 2008.

“Só uma visão sistêmica, unitária e sinfônica
poderá nos aproximar de uma compreensão
do que é nosso maravilhoso planeta vivo.”

José Lutzenberger

**A Deus que me deu força e determinação
na realização deste trabalho,
ao meu marido, aos meus pais,
aos familiares e amigos.”**

Dedicatória

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Espírito Santo de Deus que nos protege estando sempre presente, de alguma forma, em nossas vidas.

Ao Prof. Ayrton pela oportunidade e orientação.

Aos professores Djalma Dias da Silveira, Valderi Dressler e José Neri Paniz pelas sugestões prestadas no exame de qualificação.

Aos professores Ênio Leandro Machado, Sérgio Roberto Mortari, Djalma Dias da Silveira e José Neri Paniz pela participação na banca examinadora e sugestões.

Ao prof. Érico Flores pela disponibilidade e cessão de equipamentos como o espectrofotômetro UV-Vis.

Ao prof. José Neri Paniz pela produção da vidraria usada nos reatores e pelas sugestões durante a construção dos mesmos.

Aos professores Aleir De Paris e Luiz Fernando Schelp pela cessão dos equipamentos difratômetro de raios-X e microscópio eletrônico de varredura.

Aos demais professores que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

Aos amigos do LATER: Luciane, André, Franciele, Marcelo, Carla, Daniel, Danielle, Daiane, Magali, Paulo e Tiele pelo convívio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Às amigas Juraci Diniz e Eliza Confortin pelo apoio durante a realização da tese.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, financiador desta tese.

Ao funcionário eletrotécnico Paulino pelas colaborações na construção dos fotorreatores.

Aos funcionários do serviço de manutenção do HUSM e do setor de Hidráulica da Universidade.

Aos meus pais, irmãos e demais familiares pelo apoio e apreço.

Ao Márcio pelo amor e companheirismo.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Fármacos no meio ambiente	4
2.1.1. Antibióticos	4
2.1.2. Amoxicilina	5
2.2. Processos avançados de oxidação.....	6
2.2.1. Processo de fotocatalise heterogênea	7
2.2.2. Processo foto-Fenton	8
2.3. Processo de fotólise	10
2.4. Fotorreatores.....	10
2.5. Planejamento fatorial.....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1. Construção de fotorreatores.....	15
3.1.1. Fotorreator frasco de Dewar	15
3.1.2. Fotorreator de discos rotativos	16
3.1.2.1. TiO ₂ suportado em discos.....	17
3.1.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	18
3.1.2.1.2. Difração de raios-X	18
3.1.3. Actinometria dos fotorreatores	18
3.2. Reagentes.....	19
3.2.1. Coleta do efluente hospitalar	19
3.3. Influência do pH na estabilidade da amoxicilina.....	21
3.4. Planejamento composto central	21
3.5. Processo de fotocatalise heterogênea	21
3.6. Processo foto-Fenton	22
3.6.1. Determinação da concentração do peróxido residual	22
3.7. Avaliação da eficiência do tratamento.....	22

3.7.1. Demanda química de oxigênio	22
3.7.2. Bioensaio para avaliação da toxicidade.....	22
3.7.3. Cromatografia a líquido.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1. Caracterização do TiO ₂ suportado.....	25
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura	25
4.1.2. Difração de raios-X	26
4.2. Actinometria dos fotorreatores	27
4.2.1. Fatores que influenciam na eficiência fotônica	28
4.3. Consumo de energia elétrica nos fotorreatores.....	29
4.4. Determinação da amoxicilina no efluente hospitalar	30
4.4.1. Determinação da amoxicilina por HPLC.....	31
4.4.2. Influência do pH na estabilidade da amoxicilina.....	31
4.5. Fotocatálise heterogênea do efluente no fotorreator frasco de Dewar	32
4.5.1. Influência das variáveis	32
4.5.1.1. Efeito do pH	34
4.5.1.2. Efeito da quantidade de TiO ₂	35
4.5.1.3. Efeito da temperatura	36
4.5.2. Efeito interação entre variáveis	36
4.5.3. Degradação da amoxicilina no efluente.....	37
4.6. Fotocatálise heterogênea do efluente no fotorreator de discos rotativos.....	38
4.6.1. Efeito do pH	40
4.6.2. Efeito da rotação dos discos	41
4.6.3. Efeito interação entre pH e rotação dos discos.....	42
4.6.4. Degradação de amoxicilina no efluente.....	43
4.6.5. Fotólise no fotorreator de discos rotativos	43
4.7. Foto-Fenton do efluente no fotorreator frasco de Dewar	44
4.7.1. Influência das variáveis	45
4.7.1.1. Efeito do pH	46
4.7.1.2. Efeito da concentração de Fe ²⁺	47
4.7.1.3. Efeito da concentração de H ₂ O ₂	48
4.7.2. Efeito interação entre pH e concentração de Fe ²⁺	49
4.7.3. Efeito interação entre pH e concentração de H ₂ O ₂	50
4.7.4. Efeito interação entre concentração de Fe ²⁺ e concentração de H ₂ O ₂	50

4.7.5. Degradação da amoxicilina no efluente.....	51
4.8. Bioensaio para avaliação da toxicidade.....	52
4.9. Eficiência dos processos fotocatalise heterogênea e foto-Fenton	53
4.10. Desempenho dos fotorreatores frasco de Dewar e de discos rotativos.....	55
5. CONCLUSÃO.....	58
6. PERSPECTIVAS	60
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Consumo médio de antibióticos no Hospital Universitário.....	2
Tabela 2. Caracterização físico-química do efluente do Hospital Universitário.....	20
Tabela 3. Condições cromatográficas.....	24
Tabela 4. Caracterização actinométrica dos fotorreatores e processos.	29
Tabela 5. Parâmetros da curva analítica obtidos para a amoxicilina.....	31
Tabela 6. Planejamento para fotocatalise em fotorreator frasco de Dewar.....	32
Tabela 7. Análise de variância para fotocatalise em fotorreator frasco de Dewar.....	34
Tabela 8. Planejamento em estrela para fotocatalise em fotorreator de discos rotativos.....	39
Tabela 9. Análise de variância para fotocatalise em fotorreator de discos rotativos.....	40
Tabela 10. Planejamento para foto-Fenton em fotorreator frasco de Dewar.....	44
Tabela 11. Análise de variância para foto-Fenton em fotorreator frasco de Dewar.....	45
Tabela 12. Resultados dos tratamentos nos fotorreatores frasco de Dewar e de discos.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da amoxicilina.....	5
Figura 2. Gráfico demonstrativo planejamento fatorial.....	13
Figura 3. Fotorreator frasco de Dewar e representação esquemática.....	16
Figura 4. Fotorreator de discos rotativos e representação esquemática.....	17
Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura do filme de TiO ₂	25
Figura 6. Difratoograma de raios-X do filme de TiO ₂	26
Figura 7. Difratoograma de raios-X do TiO ₂	27
Figura 8. Diagrama de Pareto para fotocatalise no fotorreator frasco de Dewar.....	33
Figura 9. Diagrama de desejabilidade: fotocatalise no fotorreator frasco de Dewar.....	35
Figura 10. Superfície de resposta para fotocatalise no fotorreator frasco de Dewar.....	37
Figura 11. Cromatogramas amoxicilina tratada por fotocatalise no fotorreator frasco de Dewar.....	38
Figura 12. Diagrama de Pareto - fotocatalise no fotorreator de discos rotativos.....	40
Figura 13. Diagrama de desejabilidade - fotocatalise no fotorreator de discos rotativos.....	41
Figura 14. Superfície de resposta para fotocatalise no fotorreator de discos rotativos.....	42
Figura 15. Cromatogramas amoxicilina tratada no fotorreator de discos rotativos.....	43
Figura 16. Diagrama de Pareto para foto-Fenton no fotorreator frasco de Dewar.....	46
Figura 17. Diagrama de desejabilidade - foto-Fenton no fotorreator frasco de Dewar.....	47
Figura 18. Abatimento da DQO no tratamento por processo foto-Fenton.....	48
Figura 19. Superfície de resposta para foto-Fenton no fotorreator frasco de Dewar.....	49
Figura 20. Consumo de H ₂ O ₂ durante o processo foto-Fenton.....	51
Figura 21. Cromatogramas da amoxicilina tratado por foto-Fenton.....	52
Figura 22. Evolução da inibição da toxicidade aguda (LC ₅₀) durante tratamento do efluente hospitalar por fotocatalise (reator frasco de Dewar e de discos) e processo foto-Fenton (reator frasco de Dewar).....	53
Figura 23. Redução da DQO do efluente hospitalar por processo de fotocatalise e foto-Fenton.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a: coeficiente linear;

ANOVA: análise de variância (do inglês “analysis of variance”);

b: coeficiente angular;

BC: banda de condução;

BV: banda de valência;

CCD: planejamento composto central (do inglês “central composite design”);

DQO: demanda química de oxigênio;

Ø: diâmetro;

EC₅₀: concentração que atenua a mobilidade de 50% da população exposta, em um tempo definido (do inglês “effective concentration”);

ETE: estação de tratamento de efluentes;

ETA: estação de tratamento de água;

Fe²⁺/H₂O₂/UV: processo avançado de oxidação foto-Fenton;

GL: graus de liberdade;

h: altura;

η: eficiência de remoção;

HPLC: cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês “high performance liquid chromatography”);

hν: quantum de radiação eletromagnética;

HUSM: Hospital Universitário de Santa Maria;

K: número de variáveis do planejamento;

λ_{máx}: comprimento de onda de máxima absorbância;

LATER: laboratório de pesquisa em tratamento de efluentes e resíduos;

LQ: limite de quantificação;

LD: limite de detecção;

LC₅₀: Concentração de uma substância química que provoca a morte de 50% de um grupo de indivíduos expostos, em um tempo definido (do inglês “median lethal concentration”);

LOEC: concentração mínima, indicando toxicidade (do inglês “lowest observed effect concentration”);

MEV: microscopia eletrônica de varredura;

MQ: média quadrática;

NOEC: concentração onde efeito tóxico não é observado (do inglês “no observed effect concentration”);

PAOs: processos avançados de oxidação;

PCP: coletores parabólicos (do inglês “compound parabolic collectors”);

PEC: concentração ambiental predita (do inglês “predicted environmental concentration”);

PNEC: concentração ambiental predita sem efeito (do inglês “the predicted no-effect concentration”);

pH_{PCZ}: pH no ponto de carga zero, ponto isoelétrico;

r: coeficiente de correlação;

R: coeficiente de determinação;

rpm: rotações por minuto;

RSD: desvio padrão relativo (do inglês “relative standard deviation”);

RSM: metodologia de superfície de resposta (do inglês “response surface methodology”);

SQ: soma quadrática;

SPE: extração em fase sólida (do inglês “solid phase extraction”);

TiO₂/UV: processo avançado de oxidação fotocatalise heterogênea;

UV: radiação eletromagnética ultravioleta;

x₁ e x₂: variáveis de primeira ordem na equação quadrática;

x₁² e x₂²: variáveis de segunda ordem na equação quadrática;

ζ: eficiência fotônica.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

CONCEPÇÃO, CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE FOTORREADORES CATALISADOS NA DEGRADAÇÃO DE CARGA POLUENTE E AMOXICILINA EM EFLUENTE HOSPITALAR

AUTOR: CARLA DA SILVEIRA FRANK
ORIENTADOR: AYRTON FIGUEIREDO MARTINS

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 13 de setembro de 2008. Prédio 18, sala 2132.

No presente estudo o enfoque foi a aplicação dos fotoprocessos avançados de oxidação, fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, na degradação de carga poluente e amoxicilina em efluente do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), avaliando o desempenho dos fotorreatores na eficiência de degradação. No efluente hospitalar existe uma grande variedade de fármacos nocivos ao meio ambiente, sendo necessário o emprego de um tratamento capaz de degradá-los. Uma alternativa para o tratamento desses compostos tóxicos e recalcitrantes é a aplicação de “processos avançados de oxidação” (PAOs), os quais baseiam-se na geração de espécies radicalares, como o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) que oxida de forma não seletiva, termodinâmica e cineticamente favorável uma ampla gama de compostos, incluindo os xenobióticos fármacos. O efluente do HUSM foi tratado por processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, aplicando metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês “response surface methodology”) para adequação da eficiência de redução da demanda química de oxigênio (DQO). Para o tratamento das amostras foram usados o fotorreator frasco de Dewar, com recirculação, e o fotorreator de discos rotativos, tipo batelada e com TiO_2 suportado. Os dois reatores possuem capacidade para 1800 mL e a radiação ultravioleta (UV) é emitida por lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (125 W e intensidade de 401 W m^{-2}). A fim de quantificar a energia luminosa emitida pela lâmpada que é convertida em energia química foi usado o actinômetro ferrioxalato de potássio, medindo o fluxo de fótons ($1,71 \cdot 10^{-5} \pm 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ no fotorreator frasco de Dewar e $9,25 \cdot 10^{-6} \pm 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ no fotorreator de discos rotativos). No fotorreator frasco de

Dewar o abatimento da DQO do efluente hospitalar atingiu 44% no tratamento por fotocatalise heterogênea e 65% por foto-Fenton; no tratamento do efluente hospitalar por fotocatalise heterogênea em fotorreator de discos rotativos foi obtido 36% de redução da DQO. A toxicidade aguda (LC_{50}) do efluente hospitalar foi avaliada por meio do bioindicador *Artemia salina*. A evolução da toxicidade aguda no tratamento do efluente hospitalar por fotocatalise heterogênea (pH 3, 800 mg/L de TiO_2 e 30 °C) atingiu inibição da toxicidade de 46% e, 44%, quando tratado por processo foto-Fenton (pH 3, 528 mg L^{-1} de H_2O_2 e 255 mg L^{-1} de Fe^{2+}). A eficiência de degradação da amoxicilina foi avaliada com auxílio de HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês “high performance liquid chromatography”), $\lambda_{m\acute{a}x} = 238$ nm, a fase móvel usada foi MeOH:H₂O:0,01 mol L^{-1} KH_2PO_4 (20:70:10, v/v) em pH 4. A amoxicilina adicionada ao efluente hospitalar (0,1 mg L^{-1}), quando tratada em fotorreator frasco de Dewar, atingiu 100% de degradação depois de 30 min de tratamento por processo de fotocatalise heterogênea e 85% de degradação em 60 min tratamento por processo foto-Fenton. E, quando usado o fotorreator de discos rotativos, 100% da amoxicilina foi degradada depois de 60 min de tratamento. A eficiência fotônica foi menor no fotorreator de discos rotativos ($3,77 \pm 0,19\%$) que no fotorreator frasco de Dewar ($30,00 \pm 0,67\%$ para o processo foto-Fenton e para o processo de fotocatalise heterogênea $19,02 \pm 0,88\%$). O desenho do fotorreator frasco de Dewar tornou possível a obtenção de bons resultados; o formato cilíndrico e a parede espelhada diminuem as perdas da radiação, raios paralelos quando incidem à parede côncava espelhada do reator retornam de forma convergente sobre as partículas de TiO_2 ou de reagente Fenton, permitindo que a radiação emitida atinja outros pontos do reator. Quando o TiO_2 está imobilizado, ocorre um pouco de resistência à transferência de massa entre radicais hidroxila e os compostos orgânicos em solução. No entanto, existem vantagens em se trabalhar com o catalisador na forma imobilizada, em vez de em suspensão, porque evita a etapa de separação posterior ao tratamento, o que torna possível seu reaproveitamento; além disso, permite operação contínua. O desempenho dos fotorreatores de discos rotativos e frasco de Dewar no tratamento do efluente hospitalar e da solução de amoxicilina por processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton foram satisfatórios.

ABSTRACT

The focus of this study was the application of advanced oxidation photoprocesses, heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton, in the degradation of pollutant load and amoxicillin in wastewater from the University Hospital of Santa Maria (HUSM), evaluating the photoreactors performance in the degradation efficiency. In the hospital wastewater there is a wide variety of harmful pharmaceuticals to the environment, consequently, it is necessary to use efficient treatment to degrade them. An alternative for the treatment of these toxic compounds and recalcitrant is the application of advanced oxidation processes (AOPs), which are based on the generation of radical species, such as the hydroxyl radical ($\text{HO}\cdot$), which act as strong oxidizing agents, which have emerged as a promising technology for the degradation a wide range of compounds, including xenobiotic pharmaceuticals, pollutants to convert them in to innocuous end products such as CO_2 and H_2O . The wastewater from the University Hospital of Santa Maria (HUSM) was treated by heterogeneous photocatalytic process and photo-Fenton process using the Response Surface Methodology (RSM) for the optimization of the removal efficiency of the chemical oxygen demand (COD). For the sample treatment, the photoreactor type Dewar-like, with recirculation, and rotating disc photoreactor, type batch and with TiO_2 supported, were used. The two reactors have capacity for 1800 mL and the ultraviolet (UV) radiation is emitted by medium pressure mercury vapor lamp (125 W and intensity of 401 W m^{-2}). In order to quantify the luminous energy emitted by the lamps that is converted in chemical energy a potassium ferrioxalate actinometry solutions was used, measuring the photon flux ($q = 1.71 \cdot 10^{-5} \pm 1.25 \cdot 10^{-7}$ in Dewar-like photoreactor and $q = 9.25 \cdot 10^{-6} \pm 1.86 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ in rotating disc photoreactor). In the Dewar-like photoreactor, the abatement COD of hospital wastewater has reached 44% in the treatment by heterogeneous photocatalysis and 65% by photo-Fenton; in the hospital wastewater treatment by heterogeneous photocatalysis in rotating disc photoreactor, a COD reduction of 36% was obtained. The toxicity (LC_{50} values, median lethal concentration) of the hospital wastewater pre- and post-treatment was determined by means of the bioassay *Artemia salina*. The evolution of acute toxicity in the hospital wastewater treatment attained a 46% toxicity inhibition by heterogeneous photocatalysis (pH 3, 800 mg L^{-1} of TiO_2 and 30°C) and 44% by photo-Fenton process (pH 3, 528 mg L^{-1} of H_2O_2 e 255 mg L^{-1} of Fe^{2+}). The amoxicillin degradation efficiency was evaluated through HPLC-UV (high performance liquid chromatography), $\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$, using the mobile phase methanol: water: 0.01 mol L^{-1}

KH_2PO_4 (20:70:10, v/v) at pH 4. Employing the Dewar-like photoreactor, a 100% of amoxicillin degradation in hospital wastewater was attained after 30 min by heterogeneous photocatalysis treatment and 85% of amoxicillin degradation was attained after 60 min by photo-Fenton treatment. When the rotating disc photoreactor was used, 100% of amoxicillin degradation in hospital wastewater was attained after 60 min of treatment. The photonic efficiency was lower in the rotating disc photoreactor ($3.77 \pm 0.19\%$) than in the Dewar-like photoreactor ($30.00 \pm 0.67\%$ for the photo-Fenton process and $19.02 \pm 0.88\%$ for the heterogeneous photocatalysis process). The Dewar-like photoreactor design has made it possible to achieve good results; the cylindrical shape and the wall mirror decrease the radiation losses, when the parallel rays focus the concave mirror on the reactor wall, they in return converged on the particles of TiO_2 or Fenton reagent, allowing the radiation to reach other reactor parts. When the TiO_2 is immobilized, there is a little resistance to the mass transfer between hydroxyl radicals and organic compounds in solution. However, there are advantages in working with the catalyst in the immobilized form, instead of in suspension, because it avoids the separation stage after the treatment, what makes their reuse possible; in addition, it allows continuous operation. The rotating disc and Dewar-like photoreactors performance in the treatment of hospital wastewater and of amoxicillin solution by heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes were satisfactory.

1. INTRODUÇÃO

Juntamente com o grande crescimento populacional adveio o aumento no consumo de fármacos e, adicionalmente, há a necessidade de prescrever os medicamentos em concentrações acima da dose necessária, para que, ingeridos atinjam o efeito terapêutico desejado. Portanto, a preocupação com o lançamento de fármacos no meio ambiente está aumentando devido aos sérios efeitos que causam ao meio aquático e terrestre. Os antibióticos constituem uma classe de fármacos especialmente problemática porque podem causar efeitos agudos e crônicos, bem como o aparecimento de resistência bacteriana em ecossistemas^{1,2,3,4}.

No Brasil, de maneira geral, o efluente hospitalar não recebe o tratamento adequado e, assim, atinge cursos de água que compõem importantes recursos hídricos que abastecem cidades, indústrias e a produção primária. Os medicamentos, por exemplo, não metabolizados por pacientes, alcançam águas de superfície e, portanto, o ambiente de entorno. Estudos mostram que hospitais, clínicas e estabelecimentos afins, geram efluentes com grande potencial genotóxico, em virtude das espécies químicas farmacêuticas presentes nestes^{5,1}.

No Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), a situação não é diferente da maioria dos estabelecimentos de saúde pública brasileiros. Uma parte do resíduo líquido gerado no HUSM – ala sul do hospital - passa por tratamento em fossa séptica e filtro anaeróbio e, juntando-se a outros efluentes sem qualquer tratamento, são lançados em um córrego, ainda dentro do Campus da Universidade e, por fim, deságuam em um arroio pertencente à sub-bacia hidrográfica do rio Vacacaí-Mirim.

A grande atenção que os antibióticos vêm recebendo, há algum tempo, como é de conhecimento público, está relacionada, principalmente, ao seu potencial para o desenvolvimento de bactérias resistentes e por serem usados em grandes quantidades. Esta preocupação não é diferente no HUSM: dados fornecidos pelo Hospital Universitário, referentes ao ano 2007, mostram o grande consumo de antibióticos; a amoxicilina teve um abatimento nos estoques de aproximadamente 9.240 g ano⁻¹. Na Tabela 1 estão citados alguns dos antibióticos mais consumidos no HUSM, informações fornecidas pelo setor de farmácia do HUSM.

No presente estudo, a concentração média de amoxicilina encontrada no efluente gerado pela ala sul do HUSM, após tratamento em filtro anaeróbio, foi $27 \pm 11 \mu\text{g L}^{-1}$ (n = 3). A presença de amoxicilina em cursos d'água é preocupante, uma vez que se trata de um antibiótico de amplo espectro, podendo causar resistência a muitas espécies. A detecção,

medida e monitoramento de medicamentos e seus metabólitos em efluentes oriundo de clínicas e de hospitais permitem dimensionar o problema e propor soluções que minimizem ou sanem o problema.

Tabela 1. Consumo médio de antibióticos no Hospital Universitário (2007).

Consumo de antibióticos no HUSM	
Sulfametoxazol	1.586 g
Ciprofloxacina	5.397 g
Cefazolina sódica	15.333 g
Amoxicilina	9.240 g
Ceftazidima	2.786 g

Fármacos, em geral, são excretados através da urina e das fezes como mistura complexa do próprio composto inalterado, com seus metabólitos, tendo como destino principal a rede de efluentes⁶. O fato de serem compostos pseudo-persistentes, que mantêm suas propriedades químicas pelo tempo necessário a sua finalidade terapêutica, sob contínua administração, possibilita a eles permanecerem no ambiente por período considerável, com características de ubiquidade, porque a taxa de reposição é maior do que a taxa de transformação⁷. Alguns estudos sugerem que seu tempo de meio-vida seja curto, comparado a outros contaminantes químicos. Entretanto, sua baixa persistência no meio ambiente é contrabalançada pela contínua reposição, resultando em exposição crônica para os organismos aquáticos⁸.

De acordo com as características nocivas atribuídas ao efluente hospitalar e com o tratamento inadequado que o efluente do HUSM recebe, é necessária a aplicação de tratamento eficiente para degradar os fármacos presentes no efluente até espécies biodegradáveis.

A busca por tecnologias que minimizem o potencial poluidor de efluentes gerados nos mais diversos segmentos da saúde, sem gerar novos poluentes, é de grande interesse público, governamental e industrial. Processos avançados de oxidação (PAOs), como fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, são tecnologias capazes de sanar estes problemas⁹.

O uso de PAOs para o tratamento de efluentes, transformando os compostos presentes no efluente em estruturas menos tóxicas e biodegradáveis, apresenta-se menos viável economicamente, quando comparado a tratamentos convencionais. Para reduzir custos é

necessário um estudo minucioso de reatores, como por exemplo, o desenho e a sua eficiência fotônica.

Considerando o exposto, este trabalho tem como objetivos:

- Desenvolver e empregar os fotorreatores frasco de Dewar e de discos rotativos no tratamento do efluente hospitalar por meio dos processos de fotólise, fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, avaliando o desempenho dos reatores a partir de suas configurações;
- Avaliar a aplicabilidade dos processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, pela redução da DQO no tratamento do efluente hospitalar através de adequação com auxílio de metodologia de superfície de resposta (RSM);
- Acompanhar a degradação da amoxicilina nos processos e fotorreatores estudados;
- Avaliar a variação de toxicidade do efluente hospitalar antes e após o tratamento por processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fármacos no meio ambiente

Um alto percentual de fármacos é eliminado em efluentes domésticos e hospitalares através da urina e das fezes, sem nenhuma modificação, ou ainda, é transformado em estruturas mais nocivas ao meio ambiente. Estes medicamentos podem chegar aos sistemas de tratamento de águas, que estão despreparados para tratar este tipo de contaminação⁷.

Estudos mostram a relação entre a presença de antibióticos em efluentes, ou o seu despejo em cursos d'água, sem tratamento prévio, com o aumento da resistência de microorganismos^{10,11}. Em alguns casos, a concentração encontrada no efluente supera a concentração máxima em plasma de pacientes em tratamento, atingindo valores superiores a concentração letal média (LC₅₀) de vários microorganismos e plantas¹².

Apesar de várias formas de tratamento serem sugeridas, estudos têm demonstrado claramente que a eliminação na estação de tratamento de efluente (ETE), é muitas vezes incompleta. Assim, pode ser dito que há três destinos possíveis para qualquer fármaco individual nas ETes: (1) pode ser biodegradado; (2) pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente, e (3) pode ser persistente^{13,14,15}. A ausência de tratamentos eficientes do efluente acarreta alteração dos corpos receptores, capaz de criar resistência a antibióticos em microorganismos, através da modificação da estrutura genética de bactérias por parte desses fármacos¹⁶.

O tratamento inadequado de efluentes pode não somente ser ineficaz, como também trazer malefícios. Um exemplo é o processo de desinfecção com hipoclorito de sódio, muito usado devido ao fácil manuseio e baixo custo. Estudos com efluentes hospitalares, que usam este processo, acusam a formação de espécies halogenadas e uma correlação linear com a LC₅₀¹⁷.

2.1.1. Antibióticos

Antibióticos constituem a classe de fármacos considerada uma das mais problemáticas para o ambiente. Isto decorre de sua baixa biodegradabilidade e efeito tóxico sobre bactérias^{1,18} além da potencialidade de promover o desenvolvimento de espécies mais resistentes¹⁹.

O aumento da produção e do uso de antibióticos durante as últimas cinco décadas tem causado uma seleção genética de bactérias mais prejudiciais, provocando mudanças no código

genético das mesmas e efeitos irreversíveis. Um peixe pode ser novamente introduzido em um riacho onde fora exterminado em consequência da poluição, mas não se pode restabelecer o mesmo código genético de populações de microrganismos. Assim, o efeito dos antibióticos é irreversível e ocorre até mesmo em baixas concentrações e para vários tipos de antibióticos²⁰.

2.1.2. Amoxicilina

A amoxicilina é uma penicilina semi-sintética do tipo β -lactama que possui um espectro de atividade antibacteriana superior a de outras penicilinas. A amoxicilina possui anel β -lactâmico, responsável pela atividade antibacteriana, e preso a ele o anel tiazolidínico⁷. A estrutura da amoxicilina pode ser vista na Figura 1.

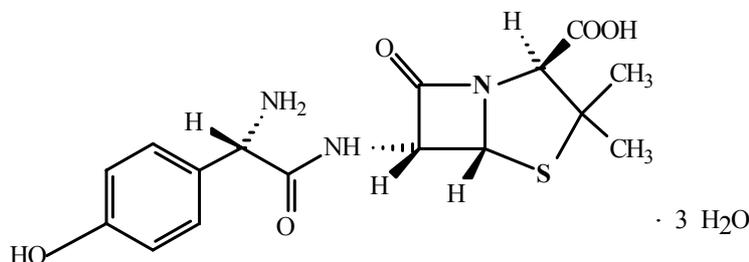


Figura 1. Estrutura da amoxicilina.

A amoxicilina é estável no pH ácido do estômago, sendo bastante consumida por humanos, assim como, em práticas veterinárias²¹. Na urina humana, $86 \pm 8\%$ da amoxicilina é excretada nas primeiras duas horas após a administração oral de 500 mg⁸. Em ETEs de grandes hospitais na Alemanha, a concentração de amoxicilina é de 28,0 - 82,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ ²². Em amostras de águas superficiais dos Estados Unidos foi encontrada amoxicilina na concentração de 10 ng L^{-1} ²³ e 150 ng L^{-1} em estação de tratamento no Texas²⁴. Em estação de tratamento de efluentes na Itália foi detectado 120 ng L^{-1} de amoxicilina²⁵. Em análise feita em águas servidas nos Estados Unidos a concentração de amoxicilina foi de 200 ng L^{-1} ²⁶.

Cunningham e colaboradores²⁷ avaliaram o potencial de impacto causado por fármacos de várias classes, como antibióticos, antiinflamatórios, hormônios, cardiovasculares, e outros, expostos ao meio aquático, considerando a concentração em que os mesmos ali se encontravam. Para isto, dois conceitos foram empregados: a concentração ambiental predita (PEC) e a predição da concentração ambiental sem efeito (PNEC). Concluíram que a amoxicilina encontra-se entre os fármacos com potencial de dano para organismos aquáticos.

Andreozzi e colaboradores²⁵ estudaram a toxicidade da amoxicilina em algas para avaliar os riscos ambientais deste antibiótico. Testes com soluções de amoxicilina (50 ng L⁻¹ - 50 mg L⁻¹) na presença de uma *Cyanophyta* indicaram toxicidade (NOEC = 0,78 µg L⁻¹; LOEC = 1,56 µg L⁻¹; EC₅₀ = 2,22 µg L⁻¹, sendo NOEC a concentração onde o efeito tóxico não é observado, LOEC a concentração mínima, indicando toxicidade e EC₅₀ a concentração que atenua a mobilidade de 50% da população exposta).

A importância do estudo do antibiótico amoxicilina surge de problemas emergentes a partir da presença de produtos farmacêuticos, em especial antibióticos, em diferentes compartimentos ambientais, podendo causar resistência bacteriana e potencializar a toxicidade deste tipo de substância em organismos vivos. A eliminação de antibióticos não metabolizados, como a amoxicilina, em ambientes aquáticos é, particularmente, relevante. Estudos mostram que a remoção de fármacos em estações de tratamento de água e efluentes é muitas vezes incompleta, para que sejam lançados em águas superficiais ou para consumo humano^{28,29,30,31,32}.

2.2. Processos avançados de oxidação

Com a finalidade de tratar adequadamente efluentes hospitalares, degradando fármacos residuais como antibióticos e estrogênios, aplicam-se os PAOs, muitas vezes, usados para transformar um contaminante em outro mais biodegradável, visando um posterior tratamento biológico.

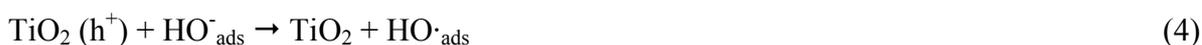
O LATER, laboratório de pesquisa em tratamento de efluentes e resíduos, localizado no departamento de Química da UFSM, desenvolve linha de pesquisa de tratamento de efluentes com aplicação de processos avançados de oxidação, tendo produzido vários trabalhos^{33,34,35,36,37,38,39}. Atualmente a pesquisa do laboratório está voltada para o tratamento do efluente hospitalar gerado no HUSM.

De modo geral, os PAOs baseiam-se na geração de espécies radicalares como o radical hidroxila (HO·) que oxida de forma não seletiva, termodinâmica e cineticamente favorável, espécies orgânicas, incluindo xenobióticos e micropoluentes³⁰. Os PAOs podem gerar HO· utilizando oxidantes fortes como O₃ e H₂O₂, semicondutores como TiO₂ e radiação UV^{40,41,42,43}.

2.2.1. Processo de fotocatalise heterogênea

Entre os PAOs, uma das tecnologias que vem merecendo grande atenção é a fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV). Nos últimos anos, a fotocatalise heterogênea tem-se mostrado uma tecnologia promissora para tratamento de efluentes^{42,43}. Na maioria das vezes, a degradação de poluentes é feita com catalisador TiO₂. O TiO₂ é um reagente barato, não tóxico, que pode ser ativado por radiação solar ou artificial, é estável quimicamente sob uma ampla faixa de pH⁴⁴.

A fotocatalise heterogênea baseia-se na irradiação de um fotocatalisador, geralmente semicondutores inorgânicos tais como ZnO, CdS ou TiO₂, sendo que este último, é praticamente o único catalisador disponível para uso industrial atualmente⁴⁵. O TiO₂ permite a promoção de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), formando pares elétron/lacuna (e⁻/h⁺), sítios redutores e oxidantes capazes de criar as condições adequadas à degradação de poluentes (reações 1 e 2). Durante o processo, moléculas de água e/ou grupos hidroxila adsorvidos na superfície do fotocatalisador são oxidados pelos sítios deficientes de elétrons (lacunas fotogeradas) havendo produção de HO·, o que, conseqüentemente, potencializa mais uma via de degradação de compostos orgânicos (reações 3 e 4)⁴⁶.



Para que ocorra a promoção dos elétrons da BV para a BC a radiação incidente deve ter fótons com energia suficiente para atingir a energia mínima necessária (“band-gap”). O “band-gap” do TiO₂ é 3,2 eV. Na BC os elétrons estão livres para produzir condutividade elétrica similar aos metais⁴⁵.

Existem vários trabalhos onde foi estudada a degradação de fármacos por processo de fotocatalise^{47,48,49,50,51,52,53,54}. A fotocatalise heterogênea é, sem dúvida, o PAO que vem sendo mais amplamente investigado na degradação de fármacos em solução. Uma série de investigações a respeito da relevância de variáveis, de diferentes tipos de catalisadores, ou simplesmente, a fim de conhecer a resposta de fármacos frente à ação do processo podem ser encontrados na literatura. Estudos envolvendo a degradação fotocatalítica de furosemda, ranitidina, ofloxacina, fenazona, naproxeno, carbamazepina, ácido clofibrico, iomeprazol e iopromida comprovaram a eficiência do processo fotocatalítico e colocam a fotocatalise como um processo adequado para o tratamento de águas contaminadas^{48,49,50,51,53}.

O processo de degradação depende do contato do substrato com a lacuna fotogerada, da zona redutora formada com as espécies ativas decorrentes deste processo. Assim, a fotocatalise heterogênea depende fortemente da adsorção do substrato na superfície do catalisador. Doll e colaboradores⁵⁰ evidenciaram esta tendência durante o tratamento fotocatalítico da carbamazepina, ácido clofibrico e iomeprol, onde o grau de degradação foi, em geral, proporcional à adsorção dos compostos na superfície do catalisador.

A complexidade da matriz pode ser um grande problema durante processos fotocatalíticos, uma vez que a presença de diferentes compostos no meio reacional pode inibir o processo de degradação. Um dos maiores problemas encontrados diz respeito à matéria orgânica natural. Em geral, ela provoca a atenuação da radiação, competição pelos sítios ativos e pelas espécies reativas, além da desativação da superfície do fotocatalisador causada pela sua adsorção⁵¹.

Assim, como todos os outros PAOs, a fotocatalise heterogênea apresenta como uma de suas principais limitações os altos custos. Desta forma, o estado-da-arte desta tecnologia é a busca de alternativas que propiciem a maximização do rendimento do processo. O uso de TiO₂ impregnado a metais de transição aumenta a atividade fotocatalítica. Os íons metálicos atuam como sequestrantes de elétrons, não permitindo a recombinação elétron/lacuna, aumentando a velocidade de formação de radicais hidroxila⁵⁴. Algumas tentativas para minimizar tal recombinação têm sido estudadas, tais como a incorporação de metais à estrutura cristalina ou à superfície do óxido. A adição de espécies como H₂O₂, O₂ e O₃ também vêm sendo investigada^{55,56}. O uso de H₂O₂ provocou aumento na degradação fotocatalítica de sulfametazina, sulfonamida e norfloxacin^{55,56}.

A utilização da TiO₂/UV aliada a nano membranas, os chamados sistemas híbridos, surge como uma boa alternativa uma vez que garante o confinamento do fotocatalisador em nível molecular, das espécies poluentes no ambiente reacional. Além disso, permitem a operação em sistema contínuo sem a necessidade de separação do catalisador do efluente tratado. Alguns destes sistemas já vêm sendo testados para a degradação de fármacos com a obtenção de variados rendimentos^{49,52,57}.

2.2.2. Processo foto-Fenton

A produção de radicais hidroxila com o reagente Fenton pode ser aumentada quando combinada com a radiação UV, pois, além da geração de radicais pela reação entre o Fe²⁺ e o H₂O₂ (reação 5), onde ocorre a inconveniente oxidação do Fe²⁺ pelo HO· (reação 6), há

também a geração de HO· pela fotólise do complexo Fe(OH)²⁺, em pH ácido, conforme as reações 7 e 8^{58,59}. A reação entre o Fe²⁺, formado na reação 8, e H₂O₂ (reação 5) permite uma contínua fonte de HO·, o que torna o processo Fe²⁺/H₂O₂/UV capaz para destruir compostos não biodegradáveis.



Então, a radiação acelera a taxa de degradação dos poluentes no processo foto-Fenton, sendo que, este ocorre, inclusive, em comprimentos de onda maiores do que 300 nm. Estas reações são dependentes do λ da radiação, visto que, o rendimento quântico da produção de HO· e a regeneração de Fe²⁺ diminuem com o aumento do λ . O rendimento quântico da produção de HO· é 0,14, em 313 nm, e 0,017, em 360 nm⁶⁰.

As reações do processo foto-Fenton ocorrem em radiação UV-vis de λ de até 600 nm (35% da radiação solar), sendo viável a aplicação do processo foto-Fenton com radiação solar, quando comparado a outros PAOs. Outra vantagem está em ser um processo homogêneo: a radiação penetra de forma fácil na solução e existe uma boa superfície de contato entre substrato e reagente⁶¹.

Para investigar a degradação de amoxicilina, bezafibrato e paracetamol em água destilada e efluente, Trovó e colaboradores³⁰ usaram radiação solar e artificial. Para a análise cromatográfica da amoxicilina foi utilizado como fase móvel 0,01 M de acetato de sódio, pH 4 e metanol (95:5) em 274 nm. Os resultados demonstraram que o processo foto-Fenton empregando radiação solar é adequado para a degradação dos fármacos estudados, tanto nas soluções sintéticas, como no efluente.

Bautitz e Nogueira⁶² empregaram processo foto-Fenton na degradação de tetraciclina e avaliaram a influência de diferentes fontes de ferro, fontes de radiação e matrizes. Quando usaram ferrioxalato e radiação solar, matrizes do mesmo efluente não influenciaram na eficiência do tratamento.

A precipitação do ferro é a grande limitação do processo foto-Fenton. Durante o tratamento, pH de no máximo 4 deve ser mantido e, ao final do tratamento, a remoção do ferro é necessária⁶³.

2.3. Processo de fotólise

A necessidade do entendimento do destino de fármacos no meio ambiente tem demonstrado que a fotólise está envolvida na remoção de um número muito grande de fármacos de compartimentos ambientais aquáticos^{31,64}. Uma série de estudos relacionados à fotoinstabilidade deste tipo de compostos vêm sendo publicados e qualificam fotoprocessos como uma alternativa no tratamento de efluente contendo fármacos^{31,65,66}. Apesar disso, em geral, reações fotolíticas são processos bastante lentos, o que na maioria dos casos inviabiliza a sua aplicação no tratamento de efluentes. Já o uso de PAOs pode oferecer níveis satisfatórios de degradação de micropoluentes em um menor tempo de tratamento.

A radiação UV é um tratamento bastante estudado, utilizado e de crescente aplicação como alternativa aos oxidantes químicos tradicionais no processo de desinfecção de águas de abastecimento e residuárias. A radiação UV tem ação física atingindo, principalmente, os ácidos nucleicos dos microorganismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam vírus e bactérias. A fotólise, comparada com PAOs, apresenta eficiência bastante inferior⁶⁷.

2.4. Fotorreatores

A eficiência de degradação de compostos não depende apenas das variáveis como concentração de reagentes e produtos, pH e temperatura, mas também das características do reator. Os principais fatores intervenientes no desempenho de fotorreatores são o aproveitamento energético da radiação e, no caso do processo de fotocatalise heterogênea, a disposição do catalisador.

As fontes artificiais de radiação mais comuns para reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão, todas com emissão de radiação UV. Estas lâmpadas são dispostas usualmente de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível. Para isso muitos reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou são construídos de forma cilíndrica e com paredes internas de material refletor. Quando a luz irradia um sistema, ela pode ser absorvida, transmitida e/ou refletida de forma especular ou difusa. A primeira lei da fotoquímica estabelece que somente a luz absorvida por uma molécula é utilizada efetivamente para produzir a ativação química da molécula. Isto implica que deve haver uma sobreposição entre a gama de comprimentos de onda de excitação que é absorvida pela matéria em seu estado inicial. Em conseqüência, para tal fim, o espectro de absorção e a distribuição da energia espectral da fonte luminosa devem ser conhecidos⁶⁸.

A intensidade da radiação medida com radiômetro é pontual e, para obter-se a intensidade de radiação média no reator é preciso determinar, em diferentes pontos, o que pode ser algo complexo em muitos reatores; somando-se a isto, os fótons que atingem o sistema são parcialmente absorvidos e parcialmente refletidos, numa razão que não pode ser teoricamente calculada. Com o uso de soluções actinométricas é possível quantificar a radiação média, diretamente, pela transformação fotoquímica do actinômetro usado.

Para a degradação de fármacos, Doll e colaboradores⁵⁰ usaram uma lâmpada de xenônio de 1000 W para simular o espectro solar. O fluxo de fótons foi determinado com solução actinométrica policromática ácido fenilgloxílico dissolvido em ACN:H₂O (3:1). O fluxo de fótons, em radiação de λ menor que 400 nm, foi de $1,35 \cdot 10^{-4}$ Einstein m⁻² s⁻¹. Os experimentos que foram efetuados na ausência de TiO₂ apresentaram resultados que consideraram desprezíveis.

Nos processos com TiO₂ imobilizado, o catalisador pode ser depositado a materiais como vidro, cerâmicas, polímeros, inclusive alguns metais. As vantagens de se trabalhar com o catalisador na forma imobilizada, em vez de suspensão, são claras: evita-se a separação posterior ao tratamento, permite sua recuperação, além disso, torna possível a operação em sistema contínuo sem a necessidade de separação do catalisador no efluente tratado. Alguns destes sistemas já vêm sendo testados para a degradação de fármacos com a obtenção de variados rendimentos^{49,52,57}.

Nakashima e colaboradores⁶⁹ usaram um fotorreator que possui eixo com várias aletas verticais revestidas de politetrafluoretileno modificado com TiO₂. Este reator, irradiado por duas lâmpadas de radiação UVA (15 W e intensidade de 0,24 mW cm⁻²), foi usado para degradar fármacos considerados disruptores endócrinos; conseguiram degradação de 90% do hormônio 17 β -estradiol em 20 min de tratamento.

Em um reator para processos fotocatalíticos, como TiO₂/UV e Fe²⁺/H₂O₂/UV, é necessária uma grande área superficial do catalisador por unidade de volume do reator e, também, uma exposição eficiente do catalisador à radiação, ou seja, boa distribuição da radiação dentro do reator. Assim, a fotocatalise heterogênea com o catalisador na forma imobilizada apresenta diminuição da superfície ativada, em um determinado volume de reator, em comparação com o mesmo volume onde o catalisador está em suspensão⁷⁰.

A questão envolvendo custos de PAOs é bastante crítica sendo que a sua aplicação em escala real depende de fatores como a natureza e a concentração dos substratos, da composição do efluente a ser tratado, do desenho do reator utilizado e dos objetivos a serem alcançados com o tratamento. Há alguns anos o desafio na pesquisa, envolvendo PAOs, vem

sendo alcançar o desenvolvimento de reatores que, em escala real, propiciem um custo/benefício que viabilize a utilização maciça deste tipo de tecnologia. De qualquer maneira, uma série de empresas já disponibilizam sistemas que utilizam PAOs nas mais diversas aplicações para o tratamento não só de águas e efluentes, mas também de solos e ar. A possibilidade do uso da radiação solar em PAOs se coloca como uma excelente alternativa na tentativa de redução dos custos operacionais, principalmente, em países como o Brasil, onde a incidência solar é grande durante todo ano. Avanços no desenvolvimento de fotorreatores que possibilitem a maximização do uso de energia solar vêm sendo desenvolvidos^{71,72}, sendo que o atual desafio é minimizar problemas relacionados à energia necessária para o “band gap”, energia esta disponível em menor quantidade quando a fonte usada é solar, pois, apenas 4 - 6% do espectro de radiação solar que atinge a terra de forma direta, radiação total que atinge a terra menos a radiação difusa, é radiação UV de comprimento de onda entre 285 e 385 nm, energia necessária para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução no semicondutor TiO_2 ⁷³.

2.5. Planejamento fatorial

Com a aplicação de procedimentos quimiométricos que levam em conta a interação entre as variáveis torna possível a aproximação da melhor resposta real. Para obter um procedimento mais adequado emprega-se um planejamento fatorial multivariado, onde ocorre, simultaneamente, a variação de todos os fatores envolvidos no sistema. Para realizar um planejamento fatorial são escolhidas variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destas variáveis.

A metodologia de superfície de resposta (RSM, do inglês “response surface methodology”) é uma técnica baseada em planejamentos fatoriais onde duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, são repetidas quantas vezes forem necessárias até atingir-se uma superfície ótima a ser investigada.

O primeiro passo em RSM é definir os limites experimentais a serem explorados, abrangendo um largo intervalo de modo que possa ser obtida uma resposta clara para o modelo. O número de experimentos é dado por $2^K + 2K + n$, onde n é o número de experimentos do ponto central e K é o número de variáveis.

A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. Dentre as metodologias de superfície de resposta, uma das mais aplicadas é a do chamado planejamento composto central (CCD, do inglês “central composite

design”), que é combinado por uma parte chamada fatorial contendo $2k$, que compreende todas as interações entre os níveis $+1$ e -1 , representada pelos pontos vermelhos; uma parte axial, formada por $2k$, com todas as coordenadas do valor médio, exceto uma que é igual a certo valor de α (ou $-\alpha$), quadrado preto e pontos cinza; e, por fim, por ensaios realizados no ponto central (valor médio)⁷⁴, ponto azul e cinza escuro na Figura 2a) e 2b), respectivamente.

O modelo de primeira ordem, normalmente, é apropriado quando se está interessado na aproximação da superfície de resposta a uma pequena região do espaço experimental. Para o caso de duas variáveis independentes, o modelo de primeira ordem em termos codificados é demonstrado na equação 1.

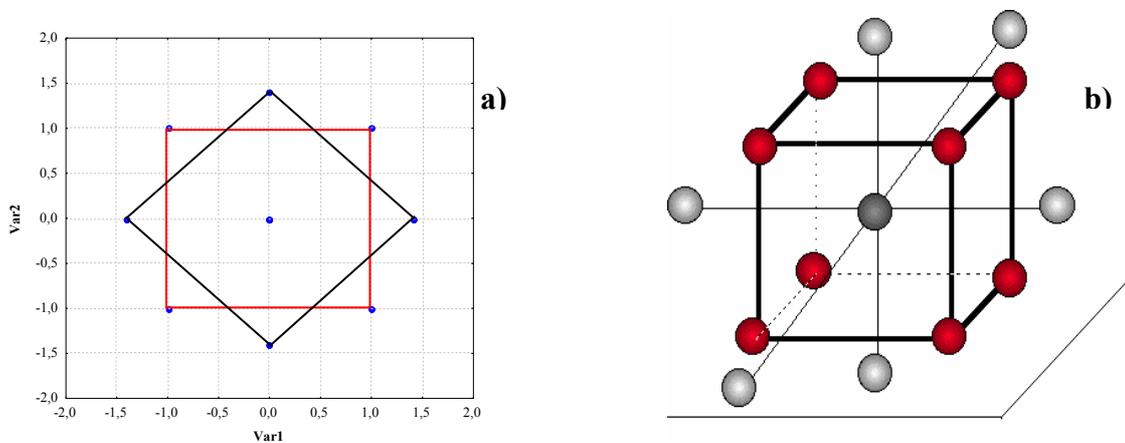


Figura 2. Planejamento em estrela para duas variáveis a) e três variáveis b), baseado na metodologia de superfície de resposta.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (1)$$

Esse modelo considera os efeitos principais, porque inclui somente os efeitos principais das duas variáveis x_1 e x_2 . Há ainda uma interação entre essas variáveis que pode ser adicionada (equação 2), o modelo passa então a ter curvatura na superfície de resposta.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

Muitas vezes essa curvatura na superfície de resposta é forte o suficiente e o modelo se torna inadequado. Para esses casos, o modelo de segunda ordem é comumente requerido. Para o caso de duas variáveis o modelo de segunda ordem é representado na equação 3, este modelo é usado como aproximação da verdadeira superfície de resposta em uma pequena região experimental.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_{12} \quad (3)$$

O modelo de segunda ordem é largamente utilizado devido ao fato de ser mais flexível, abrangendo grande variedade de formas e funções aproximando-se muito bem da verdadeira superfície de resposta. Outra vantagem do método de segunda ordem é que os parâmetros (β 's) são facilmente estimados⁷⁵.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Construção de fotorreatores

Os dois fotorreatores empregados neste estudo foram construídos no laboratório de acordo com as necessidades para o desenvolvimento da pesquisa de tratamento de resíduos líquidos com processos avançados de oxidação, dando ênfase ao tratamento do efluente hospitalar produzido no HUSM.

3.1.1. Fotorreator frasco de Dewar

Para a aplicação dos processos fotoquímicos estudados, fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, foi desenvolvido um fotorreator em escala de bancada para tratamentos oxidativos com recirculação, com capacidade para 1800 mL. O fotorreator “frasco de Dewar” pode ser visto na Figura 3. O fotorreator **(a)** possui 0,0786 m² de área superficial irradiada; é constituído por um corpo de vidro com parede dupla e espelhada.

A radiação ultravioleta é gerada por lâmpada de vapor de mercúrio **(b)** de pressão média, 125 W de potência e intensidade de 401 W m⁻² ⁷⁶. O bulbo de proteção original da lâmpada foi substituído por um poço de quartzo ($\varnothing_e = 24$ mm; $\varnothing_i = 22$ mm; h = 200 mm), que fica imerso na solução em tratamento.

A recirculação da amostra é feita através de bomba peristáltica **(c)** Masterflex L/S modelo 7518-10⁷⁷; a taxa de recirculação foi mantida em 7,7 L h⁻¹. Para monitorar a temperatura está conectado junto à saída do reator um termômetro digital **(d)**. O controle da temperatura é feito por meio de serpentina de resfriamento **(e)** com água e gelo **(f)**; e, para recirculação da água usada para resfriamento é empregada bomba dosadora pulsante **(g)** ProMinent⁷⁸.

Um compressor de ar **(h)** Wisa Model 1000⁷⁹ é usado para oxigenar a solução em tratamento; nos experimentos o fluxo de ar foi mantido em 5,5 L min⁻¹. Uma fonte Intral⁸⁰ de 220V e 60 Hz **(i)** é usada para alimentar a lâmpada de irradiação.

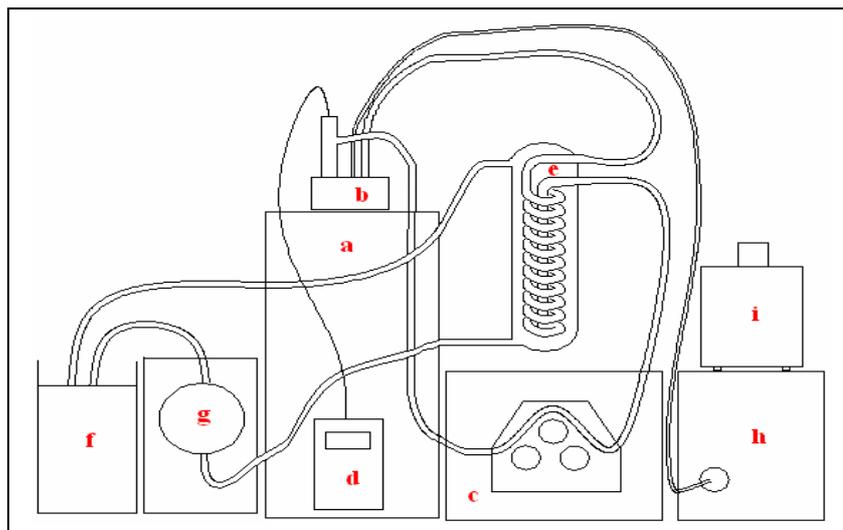


Figura 3. (a) Fotorreator frasco de Dewar (1800 mL, 0,0786 m² de área irradiada); (b) lâmpada de vapor de mercúrio (125 W e intensidade de 401 W m⁻²); (c) bomba peristáltica (taxa de recirculação de 7,7 L h⁻¹); (d) termômetro digital; (e) e (f) sistema de resfriamento; (g) bomba dosadora; (h) bomba de ar (fluxo de 5,5 L min⁻¹) e (i) fonte para lâmpada.

3.1.2. Fotorreator de discos rotativos

Este fotorreator contínuo (Figura 4) foi desenvolvido para tratamento de efluentes por fotocatalise heterogênea. O tanque em aço-inox (a) tem capacidade para 1800 mL.

Acoplados a um eixo rotativo estão dispostos cinco discos de vidro ($\phi = 120$ mm e área de imersão = 43%) com TiO₂ suportado (b); os discos são movidos por um motor de

agitador mecânico (c) marca Heidolph⁸¹, com velocidade variável de 35 a 250 rpm. Entre o motor que aciona os discos e o eixo dos discos, uma redução foi conectada, para diminuir a velocidade de rotação dos discos, atenuando a rotação mínima para 1 rpm.

O fotorreator de discos rotativos tem 0,3588 m² de área irradiada. A radiação UV é produzida por lâmpada de vapor de mercúrio (d) de média pressão, 125 W e intensidade de 401 W m⁻² ⁷⁶. A lâmpada é usada sem o bulbo protetor, ficando disposta emersa a solução.

A temperatura é controlada por circulação de água fria através de duto de vidro (e), posicionado na base do fotorreator. O monitoramento da temperatura é feito com termômetro digital (f). Uma fonte (g) Intral⁸⁰ de 220V e 60 Hz é usada para alimentar a lâmpada de vapor de mercúrio.

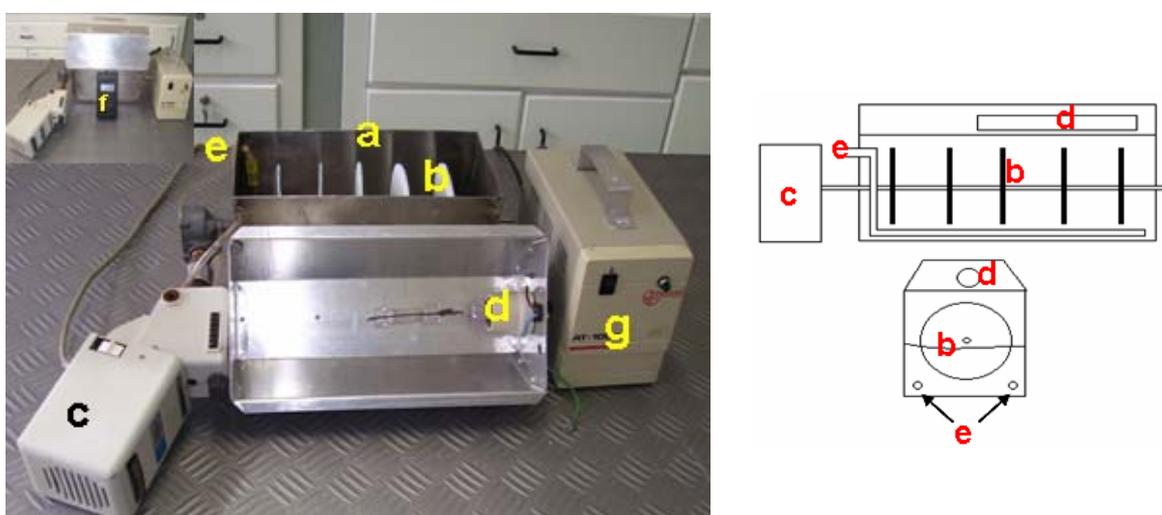


Figura 4. (a) Fotorreator de discos rotativos (1800 mL, 0,3588 m² de área irradiada); (b) discos de vidro com TiO₂ imobilizado; (c) motor para rotação dos discos; (d) lâmpada de vapor de mercúrio (125 W e intensidade de 401 W m⁻²); (e) duto de vidro para controle da temperatura; (f) termômetro digital; (g) fonte para alimentação da lâmpada.

3.1.2.1. TiO₂ suportado em discos

O TiO₂ foi suportado em discos de vidro de acordo com o método descrito por Hachem e colaboradores⁸². A suspensão de TiO₂ foi sonicada em banho de ultrassom Thornton modelo T14, 100 W⁸³. A fixação do TiO₂ aos discos foi feita em mufla Heraeus modelo MR170 E⁸⁴ a 475 °C por 4 h.

Para a caracterização do filme de TiO₂ aderido a superfície dos discos de vidro foram feitas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X.

3.1.2.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

Para caracterizar a homogeneidade do TiO₂ suportado à superfície dos discos de vidro foi utilizada MEV. A amostra de vidro com TiO₂ imobilizado foi preparada através de metalização com ouro, usando aparelho Desk II modelo Denton Vacuum⁸⁵, e as imagens foram geradas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6360⁸⁶.

3.1.2.1.2. Difração de raios-X

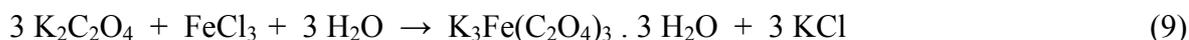
A difração de raios-X foi utilizada para identificar as duas principais formas estruturais presentes no TiO₂ (anatase e rutilo) suportado aos discos do fotorreator de discos rotativos, assim como no reagente em pó, usado nos experimentos que foi empregado o fotorreator frasco de Dewar.

As amostras foram analisadas em difratômetro Shimadzu modelo XD-7A⁸⁷, equipado com goniômetro VG-208R, tubo de cobre, aplicando-se 30 kV e 30 mA.

3.1.3. Actinometria dos fotorreatores

A intensidade da radiação, que promove as reações fotoquímicas, foi medida através de solução actinométrica, quantificando a irradiação média diretamente pela transformação fotoquímica do ferrioxalato de potássio, conhecido como actinômetro de Parker. A medida actinométrica foi determinada com base na metodologia descrita por Murov⁸⁸.

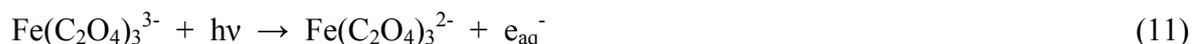
O ferrioxalato de potássio foi sintetizado a partir de cloreto de ferro III e oxalato de potássio (reação 9), que foram misturados sob agitação por 24 h com agitador magnético Velp Científica, modelo Are 2⁸⁹.



As soluções do actinômetro (0,006 M) foram irradiadas no fotorreator frasco de Dewar (Figura 3) e no fotorreator de discos rotativos (Figura 4) por 60 s. O tempo de irradiação deve ser tal, que a quantidade de radiação absorvida pela solução actinométrica seja superior a 99% da radiação recebida, com conversão de aproximadamente 10%⁹⁰.

Quando o ferrioxalato de potássio é exposto à radiação UV, este se decompõe em oxalato de potássio e oxalato de ferro, com redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ (reações 10 e 11), apresentando um rendimento quântico (Φ) de 1,24 moles de Fe²⁺ por Einstein, para o λ de 254 nm⁹¹.





As amostras foram medidas em espectrofotômetro Shimadzu Multispec-1501 UV-Vis com detector de arranjo de diodo⁸⁷, medindo-se a absorvância em 510 nm.

Durante a síntese do actinômetro, pesagem dos reagentes e preparação das soluções a manipulação foi feita em sala escura e dentro de uma caixa preta, impedindo a incidência de luz.

O fluxo de fótons foi medido, com auxílio da solução actinométrica, no fotorreator frasco de Dewar e de discos. Com o intuito de verificar o desempenho dos fotorreatores frasco de Dewar e de discos rotativos quanto ao tipo de processo usado. Foi calculada a eficiência fotônica nas melhores condições de tratamento aplicadas ao efluente hospitalar, através de resultados obtidos nos CCD montados para os processos fotocatalise heterogênea (frasco de Dewar: pH 3, 800 mg L⁻¹ de TiO₂ e 30 °C; fotorreator de discos rotativos: pH 5, velocidade de rotação dos discos de 8 rpm e 30 °C) e foto-Fenton (pH 3, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂, 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 30 °C).

A eficiência fotônica do processo de fotólise aplicado ao efluente foi calculada no fotorreator frasco de Dewar (pH 3 e 30 °C) e no fotorreator de discos rotativos (pH 5, velocidade de rotação dos discos de 8 rpm e 30 °C), com o desígnio de quantificar a porcentagem do abatimento da DQO pelos processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, processos capazes de gerar o radical hidroxila, contribuída apenas pela fotólise, processo onde a radiação UV é a única fonte capaz de degradar compostos.

3.2. Reagentes

Os reagentes utilizados são de grau analítico e as soluções injetadas no cromatógrafo a líquido foram preparadas com água de alta pureza, 18 MΩ cm, usando um aparelho Milli-Q da Millipore⁹². Todos os reagentes usados nas análises cromatográficas são de grau HPLC.

3.2.1. Coleta do efluente hospitalar

A coleta e a estocagem, preservando a amostra de efluente utilizada nos experimentos dos CCD montados, foram realizadas de acordo com as normas recomendadas⁹³. O local de coleta do efluente está situado junto à saída do sistema de tratamento de efluentes na parte sul do hospital universitário, depois da fossa séptica com filtro anaeróbio integrado. A Tabela 2 apresenta a caracterização do efluente hospitalar, sendo que todas as determinações seguiram métodos-padrão⁹³.

O efluente oriundo da ala sul do Hospital Universitário passa primeiramente pela fossa séptica, com capacidade volumétrica de 38,4 m³. Na seqüência, o resíduo é conduzido através de tubulação localizada na parte superior da fossa, por gravidade, para a parte inferior do filtro anaeróbio. O filtro anaeróbio, com capacidade para 7,56 m³, possui uma divisória de lajes pré-moldadas, com orifícios de 3 cm e, à medida que, aumenta o volume, o efluente atravessa os orifícios atingindo uma camada de brita. A parte superior do filtro possui uma calha que conduz o sobrenadante para fora da caixa, encerrando o tratamento. A vazão de saída, no filtro anaeróbio, é da ordem 191 m³ dia⁻¹. Após o tratamento o efluente é despejado no córrego localizado dentro do campus Universitário.

Tabela 2. Caracterização físico-química do efluente do Hospital Universitário.

Parâmetro	Valor
Amoxicilina ($\mu\text{g L}^{-1}$)	27 \pm 11 (n = 3)
DQO (mg L^{-1})	420
Cloreto (mg L^{-1})	132
Potássio (mg L^{-1})	22
Fosfato total (mg L^{-1})	8
Sódio (mg L^{-1})	151
Sólidos totais a 105 °C	484
pH	7
Temperatura	22

Para a determinação da concentração de amoxicilina presente no efluente foram coletadas 6 amostras: as 8:00, 10:00, 12:00, 14:00, 16:00 e 18:00 h.

As amostras coletadas foram filtradas em filtro de porosidade 0,45 μm . Em pH 4, 50 mL de amostra composta foi pré-concentrada em cartuchos de SPE (extração em fase sólida, do inglês “solid phase extraction”), condicionado conforme item 3.7.3. Para determinar a concentração da amoxicilina foi utilizada cromatografia líquida de alta eficiência, com calibração pelo método de adição de padrão. Na escolha da metodologia para determinação de amoxicilina foi considerada a necessidade de condições ácidas para obtenção de maior eficiência de degradação quando são empregados os processos fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, constatação que pode ser confirmada pelos resultados obtidos nos planejamentos montados e discutidos no item 4.

3.3. Influência do pH na estabilidade da amoxicilina

Com a finalidade de se verificar a estabilidade da amoxicilina, ajustou-se à pH 4. A medição das amostras contendo $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de amoxicilina foi efetuada em 238 nm, após 5 min do ajuste do pH e, novamente, depois 24 h, em espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu Multispec-1501, com detector de arranjo de diodo⁸⁷. Durante intervalo de tempo, entre a primeira leitura em espectrofotômetro e a segunda leitura, as amostras foram armazenadas em geladeira.

3.4. Planejamento composto central

Para o tratamento do efluente hospitalar foi usado CCD a fim de adequar as condições de trabalho nos processos de fotocatalise heterogênea e foto-Fenton, nos fotorreatores de discos e frasco de Dewar.

De acordo com a RSM, descrita por Barros Neto⁷⁴, foram elaborados planejamentos 2^3 para os experimentos no fotorreator frasco de Dewar e, planejamento 2^2 em estrela, para os experimentos em fotorreator de discos rotativos, sendo submetidos à análise de variância (ANOVA, do inglês “analysis of variance”) e a verificação do modelo que melhor se adequou a cada planejamento foi interpretada usando o software STATISTICA 6.0. Os processos foram aplicados ao efluente em tratamentos de 60 min e, após, as amostras submetidas a controle por meio da determinação da DQO, variável escolhida como dependente.

3.5. Processo de fotocatalise heterogênea

O tratamento fotocatalítico com TiO_2/UV foi aplicado nos dois fotorreatores estudados. Em todos os processos aplicados ao efluente hospitalar, a lâmpada de mercúrio foi ligada 60 s antes de iniciar o tratamento, para que esta fosse estabilizada.

No tratamento do efluente no fotorreator frasco de Dewar foram escolhidas como variáveis independentes: pH (3, 5, 7, 9 e 11), massa de TiO_2 (400, 600, 800, 1000 e 1200 mg L^{-1}) e temperatura (20, 25, 30, 35 e 40 °C). As condições experimentais das variáveis podem ser vistas na Tabela 6. As amostras tomadas durante os tratamentos foram filtradas em membrana de porosidade $0,45 \mu\text{m}$.

Para os experimentos feitos no fotorreator de discos rotativos, o pH (4, 5, 7, 9 e 10) e a velocidade de rotação dos discos (3, 4, 6, 8 e 9 rpm), foram considerados como variáveis

independentes em planejamento tipo estrela, exposto na Tabela 8. A temperatura foi mantida em 30 °C em todos os experimentos. O ajuste do pH das soluções a serem tratadas foi feito com NaOH e o-H₃PO₄, independente do processo empregado.

3.6. Processo foto-Fenton

Para o tratamento do efluente hospitalar no fotorreator frasco de Dewar, por processo foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV), foi elaborado CCD 2³ (Tabela 10) com a intenção de investigar a importância do pH (3, 5, 7, 9 e 11) e da concentração dos reagentes Fe²⁺ (140, 198, 255, 313 e 370 mg L⁻¹) e H₂O₂ (290, 409, 528, 647 e 766 mg L⁻¹).

3.6.1. Determinação da concentração do peróxido residual

A determinação da concentração residual de H₂O₂ nos experimentos foto-Fenton foi feita segundo método titrimétrico de permanganimetria, descrito por Jeffery e colaboradores⁹⁴. As amostras foram retiradas em 0, 15, 30, 45 e 60 min de tratamento.

3.7. Avaliação da eficiência do tratamento

Para avaliar a eficiência dos processos aplicados no tratamento do efluente hospitalar foram usados os seguintes parâmetros:

- eficiência de remoção da carga orgânica através de teste de DQO, $\eta_{DQO}(\%)$;
- teste de toxicidade aguda (LC₅₀);
- análise cromatográfica da amoxicilina presente no efluente hospitalar.

3.7.1. Demanda química de oxigênio

A DQO foi medida, em triplicata, de acordo com a metodologia colorimétrica de refluxo fechado padrão⁹³, com auxílio de bloco digestor Licit modelo Dry Block⁹⁵. Para evitar a interferência do peróxido residual na determinação da DQO foi usado catalase bovina.

3.7.2. Bioensaio para avaliação da toxicidade

Para avaliar a toxicidade aguda do efluente (LC₅₀), antes e após o tratamento, foi usado o bioindicador *Artemia salina*. As determinações da toxicidade aguda foram feitas de acordo com Browne e colaboradores⁹⁶.

Os cistos de *Artemia salina* foram colocados em solução salina (previamente aerada) na ausência de luz, em incubadora com controle de temperatura (25 °C). Os cistos eclodidos em 24 h foram imediatamente transferidos para tubos com 2 mL de solução salina e, após, foi adicionado efluente hospitalar em diferentes concentrações (20%, 50% e 100%); os testes foram feitos em triplicata e com branco (0% de efluente). Cada tubo recebeu 10 crustáceos e 24 h depois foi contado o número de mortos. A toxicidade aguda, em termos da LC₅₀, foi calculada no software Spearman usando o método Trimmed Spearman – Karber Method⁹⁷.

3.7.3. Cromatografia a líquido

O sistema de HPLC usado consiste de bomba Shimadzu LC-10AD, detector UV Shimadzu SPD-10AV e interface myPCLab Software Novus myPCLabb versão 1.0.1⁹⁸. A coluna cromatográfica (250 x 4,6 mm, 5 µm) C18 e a pré-coluna (4 x 2 mm) C18 são da Phenomenex⁹⁹. A fase móvel utilizada para eluir a amoxicilina foi MeOH:H₂O:0,01 mol L⁻¹ KH₂PO₄ (20:70:10, v/v) e detecção em 238 nm. O pH da fase móvel foi ajustado para 4 com o-H₃PO₄ concentrado; a vazão foi mantida em 0,8 mL min⁻¹. As condições cromatográficas usadas, conforme Dieder e colaboradores¹⁰⁰, com modificações para melhorar a separação da amoxicilina, podem ser vistas na Tabela 3.

Para pré-concentrar as amostras utilizou-se um sistema Manifold à vácuo para SPE Varian¹⁰¹, cartuchos de C18 contendo 200 mg em tubos de 3 mL, modelo Strata da Phenomenex⁹⁹. Na pré-concentração das amostras foi utilizada bomba de vácuo Weg modelo B481194¹⁰².

Cada cartucho foi condicionado com 5 mL metanol e 50 mL de amostra previamente filtrada em membrana de porosidade 0,45 µm (acetato de celulose, Sartorius¹⁰³), com auxílio de bomba de vácuo Atma Antriebstechnik modelo AEPF80B-4-SO-TF¹⁰⁴. O pH da amostra a ser pré-concentrada foi ajustado para 4 com o-H₃PO₄ concentrado; a velocidade de percolação da amostra foi mantida em 3 mL min⁻¹. Os cartuchos foram lavados com 2 mL de água, eluídos por 2 vezes de 1 mL de metanol e, após, o eluato foi submetido à secagem com corrente de N₂. Posteriormente, as amostras foram redissolvidas em 2 mL de eluente e filtradas novamente (0,2 µm) e, por fim, alíquotas de 20 µL foram injetado no cromatógrafo.

Tabela 3. Condições cromatográficas utilizadas para a separação da amoxicilina.

Condições cromatográficas	
Filtração	0,20 μm
Coluna	Phenomenex C18 (250 x 4,6 mm, 5 μm)
Pré-coluna	Phenomenex C18 (4 x 2 mm)
Fase móvel	MeOH:H ₂ O:0,01 mol L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ (20:70:10), pH 4
Vazão da coluna	0,8 mL min ⁻¹
Detecção	UV-vis, 238 nm
Volume de injeção	20 μL
Tempo de retenção	5 min
Condição para SPE	5 mL MeOH; 50 mL amostra (pH 4)

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do TiO₂ suportado

Com o intuito de reaproveitar o catalisador e evitar a etapa dispendiosa da filtração após o tratamento, construiu-se um reator com o TiO₂ suportado em discos de vidro, condição que reduz o custo do tratamento¹⁰⁵. A fim de verificar a qualidade do filme de TiO₂ suportado à superfície dos discos quanto à composição, porosidade e à aderência do filme na superfície do vidro foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura para visualizar a superfície e a textura do filme de TiO₂ aderido ao vidro, que pode ser vista na micrografia na Figura 5. Pela observação da micrografia se percebe a formação de um filme poroso e, quanto maior a área superficial durante o processo de adsorção na fotocatalise heterogênea mais eficiente é o tratamento do efluente; outra observação que pode ser feita é a deposição de TiO₂ de forma homogênea, favorecido pela forma plana dos discos onde o filme foi suportado.

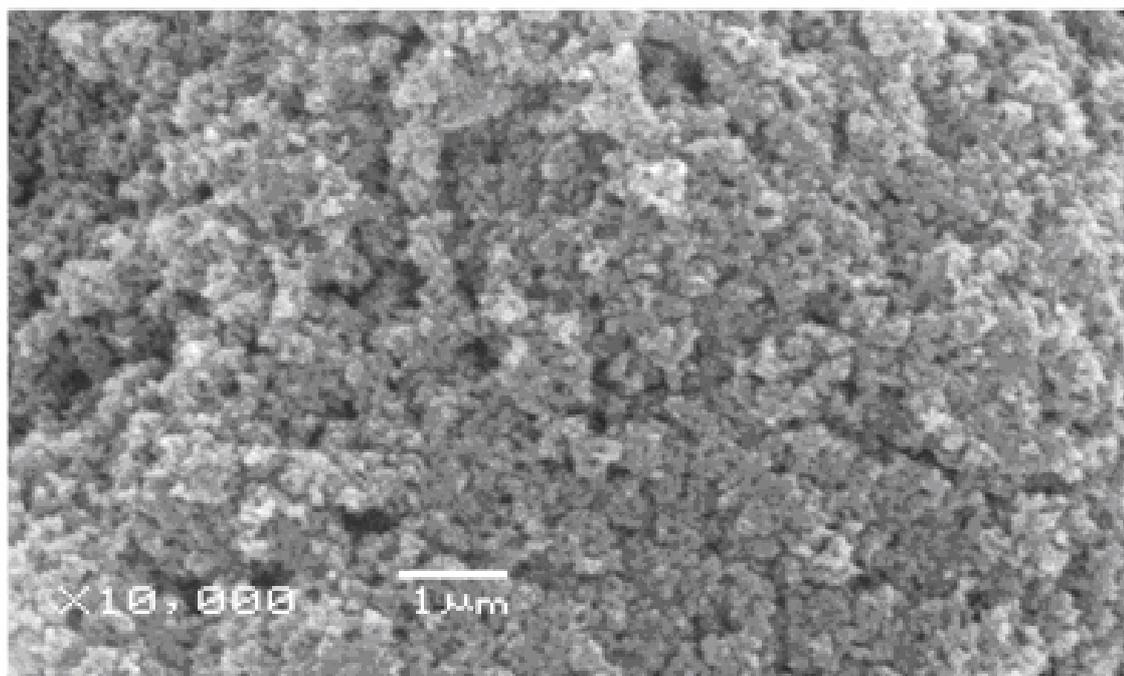


Figura 5. Micrografia do TiO₂ suportado na superfície dos discos de vidro.

4.1.2. Difração de raios-X

Pelo difratograma na Figura 6 é possível identificar que o TiO_2 na forma anatase está em maior proporção, em relação a forma rutilo, estando de acordo com a composição do TiO_2 usado neste trabalho, o TiO_2 P25 (30% da estrutura cristalina rutilo e 70% anatase); a maior proporção de TiO_2 na forma cristalina anatase garante maior eficiência de degradação de compostos presentes no efluente^{106,107}. Comparando os dois difratogramas, nas Figura 6 e 7, observa-se que mesmo depois de ter passado por aquecimento em mufla a 475 °C, a composição não teve alteração significativa, sendo necessárias temperaturas na faixa de 700-1000 °C para ocorrer a conversão anatase-rutilo¹⁰⁸.

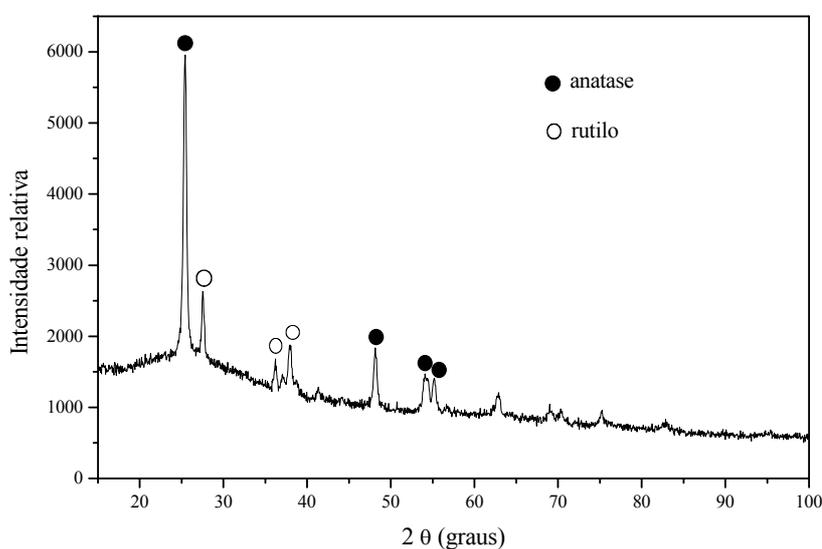


Figura 6. Difratograma de raios-X do filme de TiO_2 suportado aos discos de vidro no fotorreator de discos rotativos.

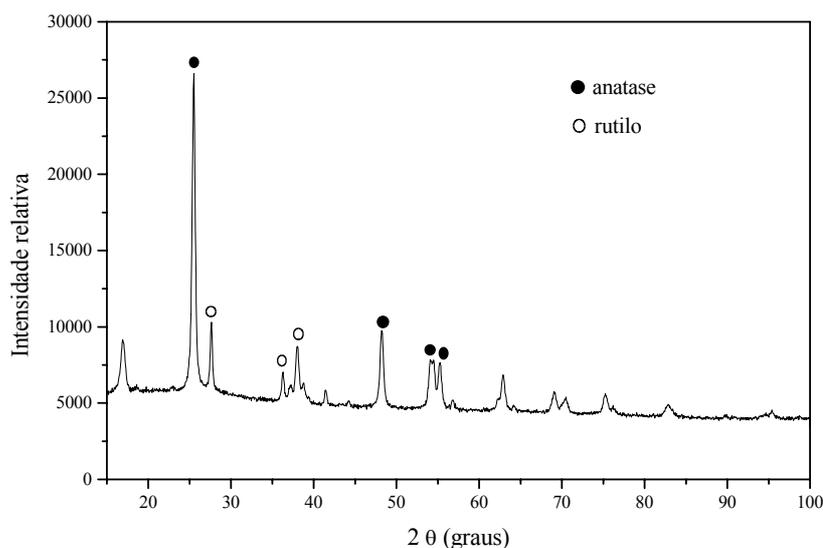


Figura 7. Difratoograma de raios-X do TiO₂ P25 usado no fotorreator frasco de Dewar.

4.2. Actinometria dos fotorreatores

A partir da conversão da energia luminosa emitida pela lâmpada de vapor de mercúrio, 125 W, intensidade de 401,17 W m⁻², em energia química, através do reagente actinométrico, foi calculado o fluxo de fótons (n = 3) em ambos fotorreatores, conforme a equação abaixo⁸⁸:

$$q = \frac{\Delta A \cdot V_1 \cdot V_3}{\Phi(\lambda) \cdot \alpha(510nm) \cdot V_2 \cdot l \cdot t} \quad (4)$$

q = fluxo de fótons (mol s⁻¹)

ΔA = absorvância (510 nm)

V₁ = capacidade volumétrica do reator (L)

V₃ = volume de sol. preparada para ser medida no espectrofotômetro (L)

Φ(λ) = eficiência quântica (254 nm)

V₂ = volume da amostragem (L)

α (510 nm) = absortividade molar

l = caminho ótico (1 cm)

t = tempo (s)

No fotorreator frasco de Dewar o fluxo de fótons foi maior ($q = 1,71 \cdot 10^{-5} \pm 1,25 \cdot 10^{-7}$ mol s⁻¹) quando comparado com o fotorreator de discos rotativos que teve um fluxo de fótons

de $9,25 \cdot 10^{-6} \pm 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$. No primeiro reator a fração de fótons incidentes, efetivamente absorvida, foi maior.

Com o fluxo de fótons determinado para ambos os fotorreatores, foi calculado a eficiência fotônica baseada no abatimento da DQO para os processos aplicados ao efluente hospitalar, como mostra a equação abaixo¹⁰⁹:

$$\zeta(\%) = \frac{\Delta DQO \cdot \Delta t \cdot V \cdot E}{A \cdot I_0} \cdot 100 \quad (5)$$

ΔDQO (conversão de: $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ para: $\text{mol O}_2 \text{ L}^{-1}$)

Δt = tempo de tratamento (s)

V = volume de efluente no reator (L)

E = energia contida em 1 mol de fótons ($\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) = 1 Einstein

A = área total irradiada (m^2)

I_0 = intensidade da radiação incidente (W m^{-2})

4.2.1. Fatores que influenciam na eficiência fotônica

Assim como o fluxo de fótons, a eficiência fotônica também foi maior nos processos efetuados em fotorreator frasco de Dewar. A eficiência fotônica calculada para os dois fotorreatores nos diferentes processos pode ser vista na Tabela 4.

O tratamento do efluente hospitalar por fotocatalise heterogênea no fotorreator de discos rotativos apresentou eficiência fotônica de apenas $3,77 \pm 0,19\%$, comparada com a eficiência fotônica calculada para o fotorreator frasco de Dewar que foi de $19,02 \pm 0,88\%$.

Vários fatores podem ter influenciado a eficiência fotônica dos reatores, como o formato do reator: um possui paredes planas e, o outro, tem formato cilíndrico; a disposição do TiO_2 dentro do reator e o material constituinte do reator.

Inicialmente, deve-se considerar o desenho de cada reator. No fotorreator frasco de Dewar, como pode ser visto na Figura 3, a lâmpada fica submersa na solução e, essa, por sua vez, emite radiação UV ativando os sítios de TiO_2 em suspensão; o TiO_2 P25 possui uma área superficial específica de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ⁴⁹. No reator de discos (Figura 4), a lâmpada fica emersa, para ativar o TiO_2 suportado aos discos de vidro. Quando o TiO_2 está imobilizado ocorre resistência à transferência de massa entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos em solução^{105,110}, situação diferente ocorre quando o catalisador está em suspensão. Além disso, no fotorreator frasco de Dewar o formato cilíndrico espelhado diminui as perdas da radiação, ou seja, permite que a radiação emitida atinja outros pontos do reator.

No fotorreator frasco de Dewar, a fração de fótons incidentes, que efetivamente foi absorvida, assim como a eficiência fotônica, foi maior que no fotorreator de discos rotativos. O melhor resultado no reator frasco de Dewar pode ser atribuído, em parte, ao maior índice de reflexão nas paredes desse fotorreator e, como consequência, maior incidência de fótons. A superfície do reator frasco de Dewar é de vidro espelhado, por outro lado, o reator de discos é constituído em aço inox com baixo polimento.

A adição de ar, para oxigenação, empregada no fotorreator frasco de Dewar pode ser, também, um dos fatores que contribuíram para a maior eficiência fotônica nesse reator. Kaniou e colaboradores⁵⁵ aplicaram oxidação fotocatalítica com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$ para degradação de solução de 50 mg L^{-1} de sulfametazina, usando um reator tipo tanque agitado com lâmpada de vapor de mercúrio 9 W e adição de CO_2 . Com auxílio do actinômetro ferrioxalato de potássio obtiveram o fluxo fotônico de $2,02 \cdot 10^{-4} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ min}^{-1}$. A degradação quantitativa da molécula orgânica ocorreu depois de 4 h de tratamento.

Comparando a eficiência fotônica nos processos de fotocatalise heterogênea, $19,02 \pm 0,88\%$, e foto-Fenton, $30,00 \pm 0,67\%$, observa-se um aumento considerável no segundo tratamento.

Tabela 4. Caracterização actinométrica dos fotorreatores e processos.

Fotorreator	Eficiência fotônica $\zeta(\%)$, (n=3)	Fluxo de fótons (q), (n=3)
frasco de Dewar	Fotólise: $4,75 \pm 0,24\%$	$1,71 \cdot 10^{-5} \pm 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$
	Fotocatálise: $19,02 \pm 0,88\%$	
	Foto-Fenton: $30,00 \pm 0,67\%$	
discos rotativos	Fotólise: $0,66 \pm 0,02\%$	$9,25 \cdot 10^{-6} \pm 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$
	Fotocatálise: $3,77 \pm 0,19\%$	

4.3. Consumo de energia elétrica nos fotorreatores

O tratamento de soluções por processos onde os resultados são aparentemente atrativos, pode não ser viável, se for considerado o custo deste tratamento. Para isso deve ser

levado em conta se ele é viável economicamente e, o conhecimento do consumo energético pode ajudar nesta avaliação.

Para o tratamento de efluentes líquidos envolvendo qualquer tipo de mecanização, como por exemplo, nas operações de recirculação, oxigenação e controle de temperatura, há o inevitável consumo de energia. A energia elétrica consumida, de um modo geral, representa a maior porcentagem de custos para realização de tratamentos, principalmente, no caso de processos fotoquímicos.

O consumo de energia para emissão de radiação UV é o mesmo para os dois reatores ($69,44 \text{ kW h m}^{-3}$), pois a potência da lâmpada (125 W), o tempo de tratamento (60 min) e a capacidade volumétrica (1800 mL) são iguais para ambos.

Para medir o consumo total de energia necessária para o tratamento de soluções nos dois reatores estudados, os equipamentos componentes de cada reator foram ligados juntos, obtendo-se a soma da potência individual de cada aparelho. O consumo de energia para tratar 1 m^3 foi de $181,83 \text{ kW h}$ no fotorreator de discos rotativos e $116,11 \text{ kW h}$ no fotorreator frasco de Dewar. Alguns equipamentos podem ter consumido maior energia que a necessária para o tratamento, sendo possível que, em grande escala a eficiência energética seja maior, diminuindo os custos operacionais.

O custo da energia elétrica consumida para realizar o tratamento no fotorreator de discos rotativos é de aproximadamente R\$ $57,66 \text{ m}^{-3}$ e R\$ $36,82 \text{ m}^{-3}$ quando é empregado o reator frasco de Dewar. Esses valores foram calculados com base na tarifa industrial local de baixa tensão mais ICMS de 17%¹¹¹.

4.4. Determinação da amoxicilina no efluente hospitalar

A concentração de amoxicilina presente no efluente do HUSM, em amostra composta, foi de $27 \mu\text{g L}^{-1}$. A amostra foi pré-concentrada 25 vezes e foi obtido recuperação de 92%. A etapa de “clean-up”/pré-concentração é necessária e de grande importância, uma vez que, substâncias ativas, utilizadas como medicamentos, encontram-se em baixas concentrações. A concentração de amoxicilina no efluente foi determinada segundo metodologia descrita no item 3.7.3.

4.4.1. Determinação da amoxicilina por HPLC

Os valores obtidos para a curva, exposta na Tabela 5, evidenciam linearidade satisfatória na faixa entre 0,05 mg L⁻¹ e 4 mg L⁻¹ de amoxicilina. Os resultados de limite de detecção e quantificação obtidos para a determinação da amoxicilina foram de 0,02 mg L⁻¹ e 0,2 mg L⁻¹, respectivamente. As determinações de LD e LQ foram baseadas nos parâmetros da curva, de acordo com a definição de Ribani e colaboradores¹¹².

Tabela 5. Parâmetros da curva analítica e LD e LQ obtidos para a amoxicilina, detecção em 238 nm.

Faixa linear (mg L ⁻¹)	a	b	r	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
0,05-4	-0,15758	7,8121	0,9998	0,02	0,20

a: coeficiente linear; b: coeficiente angular; r: coeficiente de correlação; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

A partir de resultados obtidos com o método para a determinação de solução de amoxicilina foi determinada a concentração de amoxicilina no efluente com adição de padrão e pré-concentração de 25 vezes. O método apresentou $r^2 = 0,9974$ na faixa de concentração estudada (621-2.656 µg L⁻¹). A recuperação do analito pré-concentrado manteve-se na faixa de 85-113%.

4.4.2. Influência do pH na estabilidade da amoxicilina

Os experimentos foram realizados com a amoxicilina em pH 4 a partir da constatação que tanto o tratamento pelo processo TiO₂/UV, como pelo processo Fe²⁺/H₂O₂/UV, apresentaram melhores resultados em pH ácido. Foi efetuado teste para avaliar a estabilidade da amoxicilina nas condições em que a mesma foi estudada.

As medidas da absorvância ($\lambda_{\text{máx.}} = 238 \text{ nm}$) efetuadas nas soluções em pH 4, após 24 h, apresentaram pouca variação na concentração ($1,30 \pm 0,06\%$), comparadas com as medidas feitas passado 5 min do ajuste do pH. Isto não descarta a possibilidade de terem ocorrido mudanças na estrutura da amoxicilina antes dos 5 min, tempo que foi esperado para fazer a leitura no espectrofotômetro (na primeira leitura).

Em determinados valores de pH, a solução de amoxicilina tem sua estrutura alterada, podendo apresentar formas intermediárias devido à presença de grupos carboxílico e amino em sua estrutura^{22,113}. A amoxicilina possui características de composto anfótero, sendo

considerada um composto catiônico em pH 2,4 e aniônico em 7,2 e, em pH de 3 a 6 ela se apresenta como um ‘zwitterion’, possuindo grupamentos ácidos e básicos.

4.5. Fotocatálise heterogênea do efluente no fotorreator frasco de Dewar

Com o propósito de se testar a eficiência do processo de fotocatálise heterogênea e o desempenho do fotorreator frasco de Dewar, no tratamento do efluente, foi montado CCD, cujo planejamento pode ser visto na Tabela 6. A eficiência de remoção da DQO ($\eta_{DQO}(\%)$) foi considerada a variável dependente. Em todos os experimentos a taxa de recirculação foi mantida em $7,7 \text{ L h}^{-1}$, temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de tratamento estipulado em 60 min. As medidas da DQO do efluente foram feitas em triplicatas, apresentando RSD inferior a 2% nos três planejamentos montados (Tabelas 6, 8 e 10).

Tabela 6. Planejamento composto central para o processo fotocatálise heterogênea em fotorreator frasco de Dewar (1800 mL, 60 min tratamento e lâmpada UV 125 W).

Variáveis		Nível (-2)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (1)	Nível (2)
A	pH	3	5	7	9	11
B	TiO ₂ (mg L ⁻¹)	400	600	800	1000	1200
C	Temperatura (°C)	20	25	30	35	40
Experimentos		A	B	C	$\eta_{DQO}(\%)$	
	1	-1	-1	-1	16	
	2	1	-1	-1	5	
	3	-1	1	-1	20	
	4	1	1	-1	10	
	5	-1	-1	1	25	
	6	1	-1	1	8	
	7	-1	1	1	26	
	8	1	1	1	11	
	9	-2	0	0	44	
	10	2	0	0	12	
	11	0	-2	0	13	
	12	0	2	0	37	
	13	0	0	-2	15	
	14	0	0	2	14	
	15	0	0	0	16	
	16	0	0	0	16	
	17	0	0	0	13	

4.5.1. Influência das variáveis

Através do diagrama de Pareto (Figura 8) pode ser observado o efeito das variáveis independentes na eficiência do tratamento do efluente hospitalar. As variáveis pH e TiO₂ exercem influência significativa na eficiência do processo TiO₂/UV, com 95% de confiança,

tanto pelo modelo quadrático como pelo linear. Os efeitos das variáveis estudadas neste CCD (Tabela 6) serão discutidos nos itens 4.5.1.1., 4.5.1.2. e 4.5.1.3.

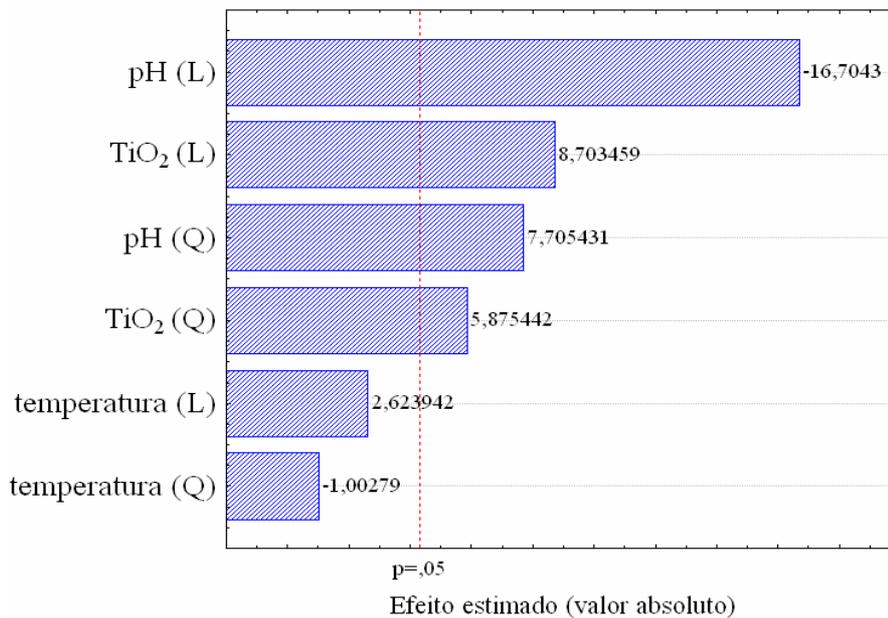


Figura 8. Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento composto central 2^3 montado para tratamento do efluente por fotocatalise heterogênea no reator frasco de Dewar. Q: modelo quadrático e L: modelo linear.

Os resultados obtidos para a eficiência da redução da DQO do efluente por processo fotocatalise heterogênea foram submetidos à análise de variância ANOVA. Os parâmetros ANOVA para o modelo RSM de segunda ordem para a redução da DQO podem ser observados na Tabela 7. A verificação do ajuste do modelo às respostas observadas foi obtida pela determinação do R^2 (coeficiente de determinação do modelo). O valor encontrado para R^2 foi 0,7, indicando que 70% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. O cálculo da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (F calc.), quando comparado com a distribuição F teórica (Dist. F), mostra a significância estatística da regressão. E, neste caso a regressão é estatisticamente significativa (F calc. > Dist. F), existindo relação entre as variáveis.

Tabela 7. Análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para o processo fotocatalise heterogênea em fotorreator frasco de Dewar.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F calc.	Dist. F
Regressão	76,9	6	12,8	4,9	3,2
Resíduos	25,7	10	2,6		
Falta de Ajuste	31,4	8	3,9		
Erro Puro	3,0	2	1,5		
Total	102,6	16			
$R^2 = 0,7$					

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática.

4.5.1.1. Efeito do pH

A interpretação do efeito do pH na eficiência do processo TiO_2/UV do efluente hospitalar não é tarefa fácil, primeiramente por se tratar de um efluente de matriz bastante complexa e, também, devido à possibilidade de três mecanismos de reação de degradação da matéria orgânica: ataque do radical hidroxila gerado no processo pela fotocatalise, oxidação direta pela lacuna positiva fotogerada na superfície do TiO_2 e redução direta por elétrons fotogerados na banda de condução⁴⁹.

No diagrama de valores preditos (Figura 9), na parte referente ao comportamento do pH, podemos observar que em pH ácido, ocorre consideravelmente maior redução da DQO do efluente. O efeito do pH nos tratamentos onde se aplica o processo de fotocatalise heterogênea está intimamente relacionado com o processo de adsorção. O pH do meio tem influência na capacidade de adsorção dos compostos presentes no efluente pelas partículas de TiO_2 e, quanto maior o número de compostos adsorvidos, mais rapidamente ocorrerão as oxirreduções. A dependência da capacidade de adsorção em relação ao pH pode ser explicada pelas propriedades anfotéricas do TiO_2 em meio aquoso, ou seja, em pH básico, acima do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do TiO_2 P25 (6,5)⁵⁶, sua superfície fica negativamente carregada e, em pH ácido, fica com carga positiva (reações 12 e 13).



A melhor eficiência do processo de fotocatalise em pH ácido pode ser atribuída à existência de um maior número de compostos na forma aniônica junto à superfície das partículas de TiO_2 ^{114,115}.

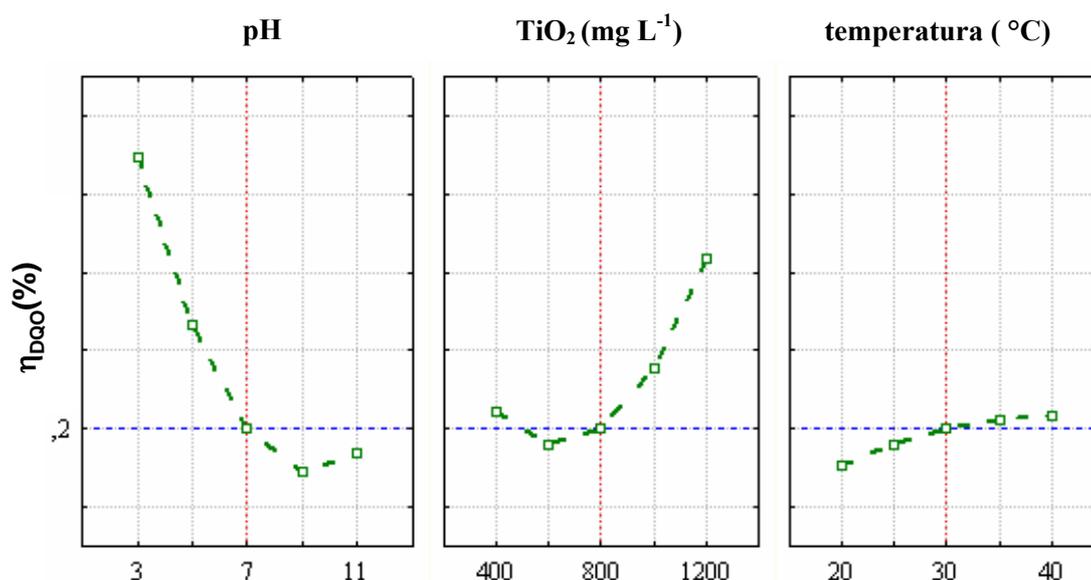


Figura 9. Diagrama de valores preditos da função de desejabilidade para a $\eta_{DQO}(\%)$ para o processo de fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente hospitalar usando fotorreator frasco de Dewar.

4.5.1.2. Efeito da quantidade de TiO₂

Para estudar o efeito da variável TiO₂ na degradação do efluente, os experimentos foram executados com quantidades estipuladas em 400, 600, 800, 1000 e 1200 mg L⁻¹ de TiO₂ adicionado ao efluente (Tabela 6).

Observando-se a variável TiO₂ no diagrama da Figura 9, percebe-se o aumento da degradação com o aumento da massa de TiO₂ usada.

A tendência de melhores resultados nos experimentos realizados com maior quantidade de TiO₂ pode ser atribuída ao fato de que a radiação emitida pela lâmpada incide sobre um maior número de partículas, aumentando o número de sítios ativos, o que é fundamental para o processo de fotocatalise heterogênea^{48,49}.

Méndez-Arriaga e colaboradores⁴⁸ aplicaram fotocatalise usando TiO₂ para degradar diclofenaco, naproxeno e ibuprofeno. O tratamento ocorreu em fotorreator tipo tanque agitado (1,5 L) com lâmpada de xenônio de 1 kW. Os resultados obtidos mostraram que aumentando a massa do catalisador aumenta a degradação, até certo limite, pois a eficiência do tratamento começa a diminuir quando a quantidade de catalisador provoca turbidez no meio, dificultando a incidência da radiação em certos pontos do reator. Conclusões semelhantes obtiveram Martins e colaboradores¹¹⁴ durante estudo da degradação de efluente têxtil e corante vermelho brilhante em fotorreator tubular helicoidal (capacidade volumétrica: 450 mL; lâmpada de

radiação UV, 125 W). Em experimentos empregando 111, 278 e 444 mg L⁻¹ de TiO₂, a oxidação dos compostos foi proporcional ao aumento da concentração de catalisador, atingindo 41% de redução da DQO em 120 min de tratamento. Porém, em experimento que foi adicionado 611 mg L⁻¹ de TiO₂, o abatimento da DQO começou a diminuir (35%).

4.5.1.3. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi pouco significativo no abatimento da DQO do efluente tratado por TiO₂/UV usando fotorreator frasco de Dewar, como mostra a Figura 9, ocorrendo uma leve tendência de aumento na eficiência de degradação em temperaturas mais elevadas. Com isso, confirma-se que a temperatura tem um papel secundário na velocidade de degradação nos processos onde as reações são iniciadas por absorção de fótons, princípio da fotocatalise⁷⁰. A pouca influência da variável temperatura na eficiência do tratamento pode ser confirmada pela observação do diagrama de Pareto na Figura 8.

4.5.2. Efeito interação entre variáveis

Na Figura 10 a), que mostra a superfície de resposta combinando as variáveis pH e TiO₂, observa-se uma tendência de aumento na eficiência do tratamento nos experimentos em pH ácido e com maior quantidade de TiO₂, atingindo a redução máxima da DQO (44%) em pH 3, 800 mg de TiO₂ L⁻¹ e 30 °C. Diminuindo-se o pH aumenta a adsorção do TiO₂ e, com maior quantidade de TiO₂, portanto, melhora a eficiência do tratamento (item 4.5.1.2.).

Na Figura 10 b), pH versus temperatura, observa-se maior abatimento da DQO quando o efluente teve o pH ajustado para as condições mais ácidas (item 4.5.1.1.) e maiores temperaturas de tratamento.

Na interação entre as variáveis temperatura e TiO₂, expostas na Figura 10 c), a variação da temperatura praticamente não exerceu influência na eficiência do tratamento, estando de acordo com a discussão no item 4.5.1.3. E, confirmando o comportamento da variável TiO₂, estudada no item 4.5.1.2., o aumento na quantidade de TiO₂ conduziu ao maior abatimento da DQO.

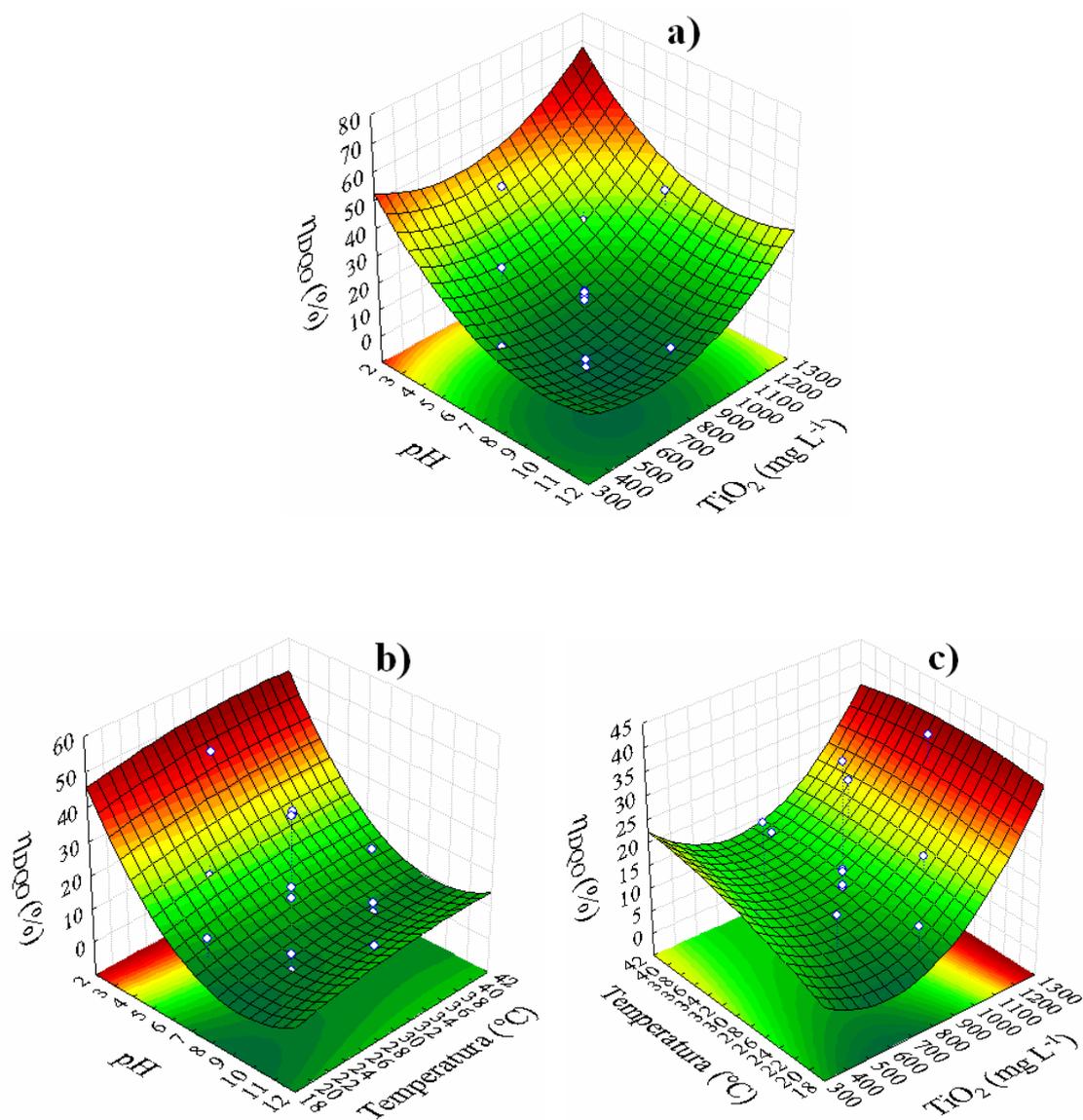


Figura 10. Superfície de resposta segundo modelo quadrático usando como variável dependente a redução da DQO no tratamento do efluente hospitalar por processo de fotocatalise em fotorreator frasco de Dewar. a): efeito combinado entre pH e TiO₂; b) efeito combinado entre pH e temperatura; c): efeito combinado entre temperatura e TiO₂.

4.5.3. Degradação da amoxicilina no efluente

Para medir a concentração da amoxicilina no efluente hospitalar, este foi enriquecido com 0,1 mg L⁻¹ de amoxicilina e, após, aplicado o processo TiO₂/UV no frasco de Dewar. O tratamento por 60 min, taxa de recirculação de 7,7 L h⁻¹, temperatura de 30 °C, lâmpada de vapor de mercúrio 125 W, foi aplicado ao efluente em pH 4 e adicionado 800 mg L⁻¹ de TiO₂. As amostras foram pré-concentradas e injetadas no cromatógrafo de acordo com a

metodologia descrita na seção 3.7.3. Como pode ser visto na Figura 11, em 30 min de tratamento praticamente toda a amoxicilina presente no efluente hospitalar foi degradada. Dessa forma, confirmando o grande potencial da fotocatalise heterogênea na degradação de fármacos como a amoxicilina, citado na revisão bibliográfica.

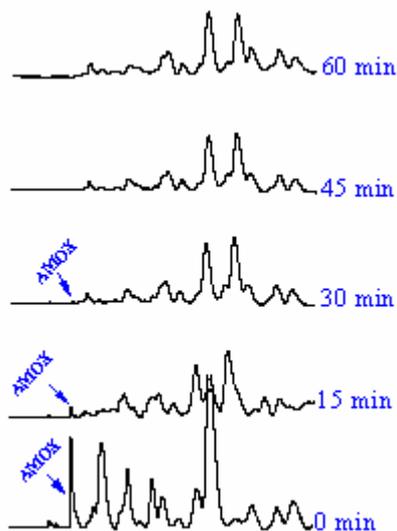


Figura 11. Cromatogramas do acompanhamento da degradação da amoxicilina (tempo de retenção: 5 min) enriquecida ao efluente ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) tratado por fotocatalise heterogênea no fotorreator frasco de Dewar, nas seguintes condições: pH 4, 800 mg L^{-1} de TiO_2 , $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 min de tratamento e taxa de recirculação de $7,7 \text{ L h}^{-1}$.

Em pH 4 o TiO_2 está carregado positivamente em sua superfície, condição que favorece a adsorção das cargas negativas presente no grupamento fenólico (pK_a 9,9) da amoxicilina (Figura 1), acelerando a degradação da amoxicilina. O processo de fotocatalise heterogênea é capaz de degradar a amoxicilina desde o lábil anel β -lactâmico, anel de quatro membros muito tensionado que abre facilmente na presença de reagente nucleofílico, até o fenol, um composto persistente e tóxico^{7,114,115}.

4.6. Fotocatálise heterogênea do efluente no fotorreator de discos rotativos

Na aplicação do processo TiO_2/UV no fotorreator frasco de Dewar, o TiO_2 é adicionado à solução a ser tratada. A desvantagem de usar o TiO_2 em suspensão se deve à necessária e dispendiosa etapa de filtragem para remoção do catalisador após o tratamento. A utilização do TiO_2 na forma suportada acaba com a necessidade da separação física, além do que, permite a sua reutilização^{69,110}.

Para estudar o efeito causado pelas variáveis independentes pH e velocidade de rotação (rpm) dos discos foi montado um planejamento em estrela, que pode ser visto na Tabela 8 e, escolheu-se como variável dependente a $\eta_{DQO}(\%)$.

Tabela 8. Planejamento em estrela para o processo fotocatalise heterogênea no fotorreator de discos rotativos (1800 mL de efluente, 60 min de tratamento e lâmpada UV 125 W).

Variáveis		-1,41	-1	0	1	1,41
(A)	pH	4	5	7	9	10
(B)	rpm	3,2	4	6	8	8,8
Experimentos		A	B	$\eta_{DQO}(\%)$		
	1	-1	-1	27,2		
	2	1	-1	23		
	3	-1	1	36,2		
	4	1	1	30,3		
	5	-1,41	0	22,2		
	6	1,41	0	30,1		
	7	0	-1,41	19,9		
	8	0	1,41	19,5		
	9	0	0	13,2		
	10	0	0	8,1		
	11	0	0	9,2		

Os parâmetros ANOVA, para o modelo RSM, para a redução da DQO do efluente hospitalar, usando o fotorreator de discos rotativos, podem ser observados na Tabela 9. Para o modelo quadrático a verificação do ajuste do modelo às respostas observadas foi obtida pela determinação do R^2 (o coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,8, ou seja, 80% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. O cálculo da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (F calc.), quando comparado com a distribuição F teórica (Dist. F), mostra a significância estatística da regressão. E, neste caso a regressão é estatisticamente significativa (F calc. > Dist. F), existindo relação entre as variáveis.

Tabela 9. Análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para o processo fotocatalise heterogênea no fotorreator de discos rotativos.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F calc.	Dist. F
Regressão	122,2	4	30,6	7,8	4,5
Resíduos	23,2	6	3,9		
Falta de Ajuste	31,3	4	7,8		
Erro Puro	7,2	2	3,6		
Total	145,4	10			
$R^2 = 0,8$					

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática.

Tanto a variável pH como a velocidade de rotação dos discos exerce influência significativa na eficiência do processo de fotocatalise heterogênea, sendo ambas variáveis explicadas pela equação quadrática, como mostra o diagrama de Pareto na Figura 12.

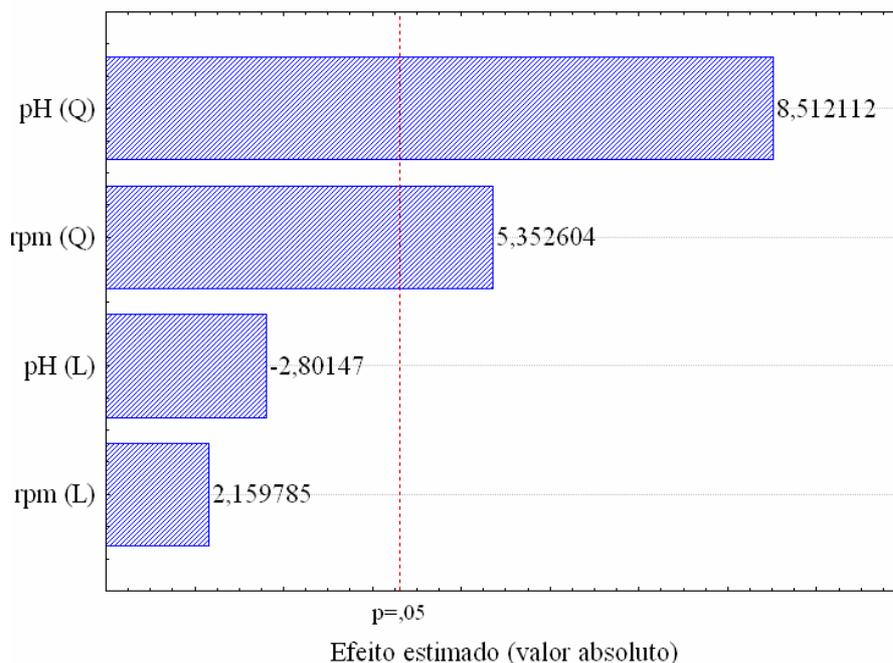


Figura 12. Diagrama de Pareto dos efeitos do planejamento em estrela 2^2 montado para tratamento do efluente por fotocatalise heterogênea no reator de discos. Q: modelo quadrático e L: modelo linear.

4.6.1. Efeito do pH

Através da observação do diagrama de valores preditos, exposto na Figura 13, é possível perceber a tendência de melhoramento da eficiência do tratamento em menor pH. O pH é uma das variáveis mais importantes para o processo de fotocatalise, pois a fotooxidação

é acompanhada pela liberação de prótons, podendo mudar com o pH devido à protonação reversível da superfície de TiO_2 (reações 12 e 13)¹¹⁶. A maior eficiência do processo de fotocatalise em pH ácido reforça os resultados obtidos em fotorreator frasco de Dewar. Essa tendência pode ser atribuída, principalmente, à carga na superfície do TiO_2 ($\text{pH}_{\text{PCZ}} \sim 6,5$) e à constante de dissociação de compostos orgânicos. A alteração no pH modifica a carga superficial do TiO_2 , a carga nas moléculas presentes no efluente e, conseqüentemente, a adsorção destas na superfície do catalisador^{114,115}.

Pela análise da variável pH no diagrama de valores preditos (Figura 13), foram obtidos resultados relativamente bons na remoção da DQO em pH básico. Levando-se em conta apenas o planejamento em estrela montado (Tabela 8), este comportamento em pH básico ocorreu, possivelmente, devido à existência de espécies catiônicas que foram adsorvidas à superfície do catalisador.

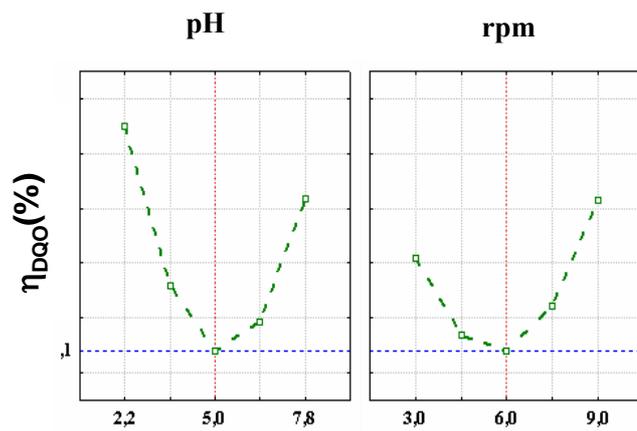


Figura 13. Diagrama de valores preditos da função de desejabilidade para a $\eta_{\text{DQO}}(\%)$ para o processo de fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente hospitalar no fotorreator de discos rotativos.

4.6.2. Efeito da rotação dos discos

Como pode ser visto no diagrama de valores preditos, Figura 13, o aumento da rotação dos discos favorece a eficiência de abatimento da DQO. Com o aumento da rotação ocorre uma maior residência do efluente sobre todas as partes dos discos, favorecendo o processo de adsorção dissociativa, fundamental para a geração de radicais hidroxila no PAO fotocatalise heterogênea. Além disso, a maior rotação dos discos favorece a transferência de massa entre os radicais hidroxila fotogerados e os compostos orgânicos em solução. À medida que a rotação dos discos diminui, o processo de adsorção dissociativa e a transferência de massa,

também, diminuem e, conseqüentemente, diminui a eficiência do tratamento, que pode ser observado na Figura 13.

Até certo limite, atenuando a rotação dos discos diminui o abatimento da DQO, porém, este comportamento se inverte quando menores velocidades de giro são empregadas. A causa desse comportamento, em experimentos com menor rotação dos discos, pode ser devido ao maior número de sítios ativados na superfície do TiO_2 , fotogerando mais lacunas em função do maior tempo de incidência da radiação sobre determinados pontos nos discos, oxidando os compostos presentes no efluente pela ação dos radicais hidroxila e das lacunas redutoras no TiO_2 .

4.6.3. Efeito interação entre pH e rotação dos discos

A Figura 14 mostra a superfície de resposta a partir do planejamento estrela montado, combinando as variáveis pH e velocidade de rotação dos discos no fotorreator. O formato côncavo indica que condições medianas de pH e rpm são menos favoráveis para o tratamento do efluente hospitalar. Uma outra constatação extraída deste diagrama, ainda que sutil, é a tendência de tratamentos eficientes em pH mais ácido e com maior velocidade de rotação dos discos. A redução da DQO foi de 36% em tratamento em que foi empregado pH 5 e velocidade dos discos de 8 rpm.

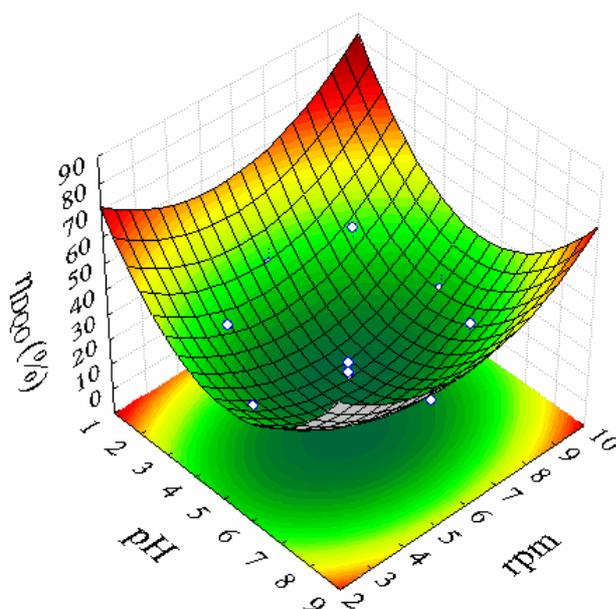


Figura 14. Superfície de resposta segundo modelo quadrático para a redução da DQO no tratamento do efluente hospitalar pelo processo de fotocatalise heterogênea no fotorreator de discos rotativos (1800 mL, 60 min de tratamento, temperatura de 30 °C).

4.6.4. Degradação de amoxicilina no efluente

Ao efluente hospitalar foi adicionado $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de amoxicilina e após empregado tratamento em fotorreator de discos rotativos nas seguintes condições: pH 4, velocidade dos discos de 8 rpm, $30 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram pré-concentradas e injetadas no cromatógrafo de acordo com a metodologia descrita na seção 3.7.3. Em 60 min de tratamento praticamente toda a amoxicilina foi degradada, como pode ser observado na Figura 15.

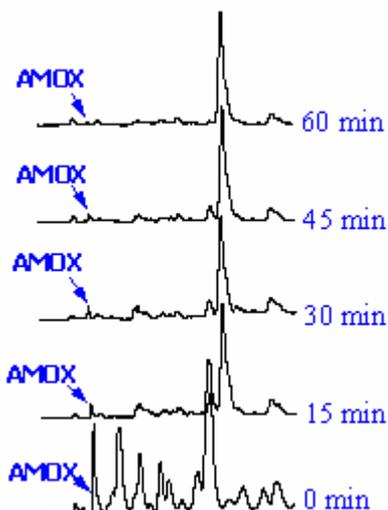


Figura 15. Cromatogramas do acompanhamento da degradação da amoxicilina adicionada ao efluente hospitalar ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) para tratamento no fotorreator de discos rotativos (pH 4, 8 rpm dos discos, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, lâmpada UV 125W).

A degradação mais lenta da amoxicilina no reator de discos, quando comparada com a degradação no reator frasco de Dewar, pode ser devido ao melhor desempenho deste último reator, comprovada pelo cálculo da eficiência fotônica (Tabela 4).

4.6.5. Fotólise no fotorreator de discos rotativos

Para medir quanto da redução da DQO é referente ao efeito da fotocatalise heterogênea e confirmar a capacidade da radiação UV em degradar os compostos, presentes no efluente hospitalar, aplicou-se o processo de fotólise ao efluente no fotorreator de discos rotativos nas mesmas condições (pH 5, velocidade de rotação dos discos de 8 rpm e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) de estudo empregadas no processo TiO_2/UV , obtendo-se abatimento da DQO de 6%, significativamente inferior, comparado aos 36% de redução obtidos no tratamento por TiO_2/UV .

4.7. Foto-Fenton do efluente no fotorreator frasco de Dewar

Além do processo TiO_2/UV , o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi escolhido para ser estudado em função da sua eficiência na degradação de resíduos farmacológicos^{3,30}. Os reagentes que desencadeiam o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são relativamente baratos e considerados inofensivos ao meio ambiente¹¹⁷.

Para adequar o tratamento do efluente hospitalar por processo foto-Fenton foi montado um CCD (Tabela 10). O parâmetro η_{DQO} (%) foi usado para avaliar a eficiência do tratamento e, pH, concentração de H_2O_2 e concentração Fe^{2+} , como variáveis independentes, para tal escolha foi considerado que a produção de radicais hidroxila no processo foto-Fenton pode se dar por três caminhos: **1)** fotólise do H_2O_2 (reação 14), **2)** oxirredução entre o H_2O_2 e Fe^{2+} (reação 15) e **3)** oxirredução da solução de Fe^{2+} pela radiação UV (reação 16)¹¹⁸. A taxa de recirculação foi mantida em $7,7 \text{ L h}^{-1}$, temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de tratamento estipulado em 1 h.



Tabela 10. Planejamento composto central para o processo foto-Fenton usando reator frasco de Dewar (1800 mL, lâmpada UV 125 W, taxa de recirculação de $7,7 \text{ L h}^{-1}$ e $30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Variáveis	Nível (-2)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (1)	Nível (2)
A pH	3	5	7	9	11
B H_2O_2 (mg L ⁻¹)	290	409	528	647	766
C Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	140	198	255	313	370
Experimentos	A	B	C	η_{DQO} (%)	
1	-1	-1	-1	41	
2	1	-1	-1	15	
3	-1	1	-1	49	
4	1	1	-1	13	
5	-1	-1	1	55	
6	1	-1	1	24	
7	-1	1	1	58	
8	1	1	1	28	
9	-2	0	0	65	
10	2	0	0	14	
11	0	-2	0	52	
12	0	2	0	39	
13	0	0	-2	35	
14	0	0	2	50	
15	0	0	0	38	
16	0	0	0	40	
17	0	0	0	37	

Os resultados obtidos para a eficiência de abatimento da DQO do efluente por processo foto-Fenton foram submetidos à análise de variância ANOVA. Os parâmetros ANOVA para o modelo RSM de segunda ordem para a redução da DQO podem ser observados na Tabela 11. A verificação do ajuste do modelo às respostas observadas foi obtida pela determinação do R^2 , o coeficiente de determinação do modelo. O R^2 é 0,8, indicando que 80% da variação total é explicada pela regressão. O cálculo da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática do resíduo (F calc.), quando comparado com a distribuição F teórica (Dist. F), mostra a significância estatística da regressão, indicando que a regressão é estatisticamente significativa, existindo relação entre as variáveis, pois, F calc. > Dist. F .

Tabela 11. Análise de variância para o modelo quadrático do planejamento de superfície de resposta para o processo foto-Fenton usando o fotorreator frasco de Dewar.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F calc.	Dist. F
Regressão	113,2	6	18,9	5,4	3,2
Resíduos	34,5	10	3,5		
Falta de Ajuste	42,4	8	5,3		
Erro Puro	2,7	2	1,35		
Total	147,7	16			
$R^2 = 0,8$					

SQ: soma quadrática; GL: graus de liberdade; MQ: média quadrática.

4.7.1. Influência das variáveis

Interpretando o diagrama de Pareto, na Figura 16, conclui-se que as variáveis pH e concentração de Fe^{2+} exercem grande influência sobre o processo foto-Fenton aplicado ao efluente hospitalar. Obteve-se redução de 65% da DQO no tratamento do efluente hospitalar empregando o processo foto-Fenton. Neste tratamento foram adicionados 528 mg L^{-1} de H_2O_2 e 255 mg L^{-1} de Fe^{2+} ao efluente em pH 3 (Figura 18).

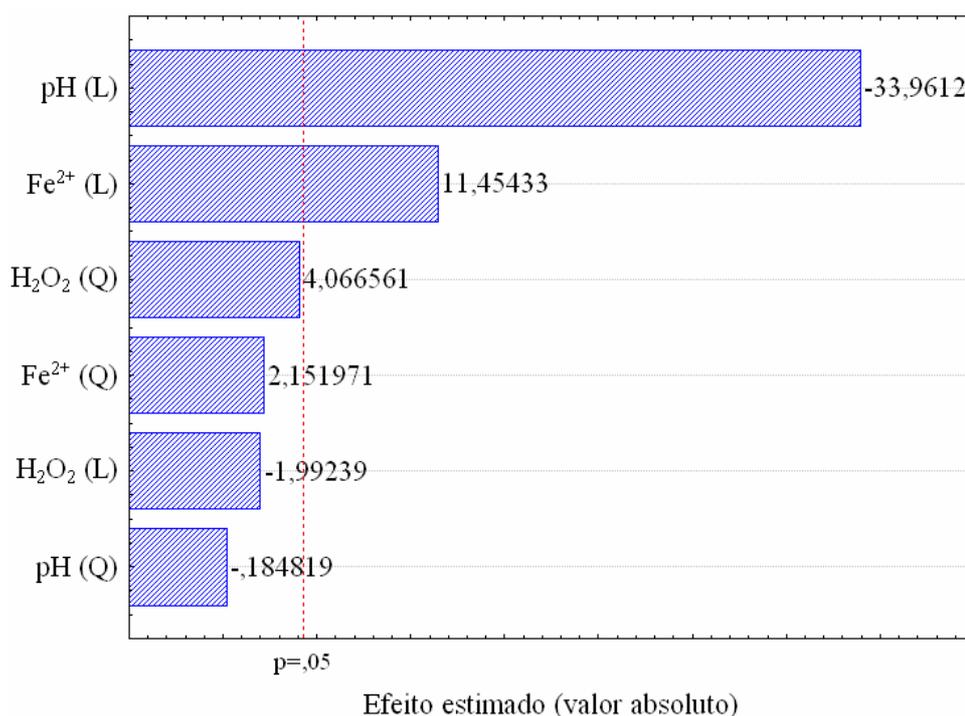


Figura 16. Diagrama de Pareto do CCD 2³ montado para tratamento do efluente por processo foto-Fenton no fotorreator frasco de Dewar. Q: modelo quadrático e L: modelo linear.

4.7.1.1. Efeito do pH

O diagrama de Pareto exposto na Figura 16 mostra que o pH em que o efluente é tratado é determinante na eficiência do processo, pois o pH é uma variável importantíssima nas reações que ocorrem no processo Fe²⁺/H₂O₂/UV, controlando a produção de radical hidroxila e a concentração de ferro¹¹⁹. Além do radical hidroxila gerado nas reações entre Fe²⁺ e H₂O₂ (reações 17, 18), o ferro oxidado forma um complexo (reação 19) que, quando o pH do meio está na faixa de 2,8-3,2, é fotorreduzido gerando mais radical hidroxila⁶³, como mostra a reação 20.



O efeito do pH na degradação do efluente pode ser acompanhado no diagrama de valores preditos da função de desajustabilidade para a eficiência de remoção da DQO, Figura 17. Podemos ver que, quando o pH do efluente a ser tratado é ácido, há um grande aumento na redução da DQO ao final do tratamento, atingindo um abatimento de 65% da DQO em

experimento realizado em pH 3, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺. Existe uma tendência de que quanto maior for o pH do efluente a ser tratado, menor é a eficiência do tratamento, atingindo apenas 14%, um dos menores abatimentos da DQO, no tratamento que teve o pH inicial igual a 11, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺. A causa da baixa redução da DQO em pH básico se deve à diminuição do potencial de oxidação do radical hidroxila, que em pH 14 (HO•/OH⁻) equivale a 1,64 V, contra o potencial de oxidação de 2,59 V em pH 0 (HO•/H₂O)¹²⁰.

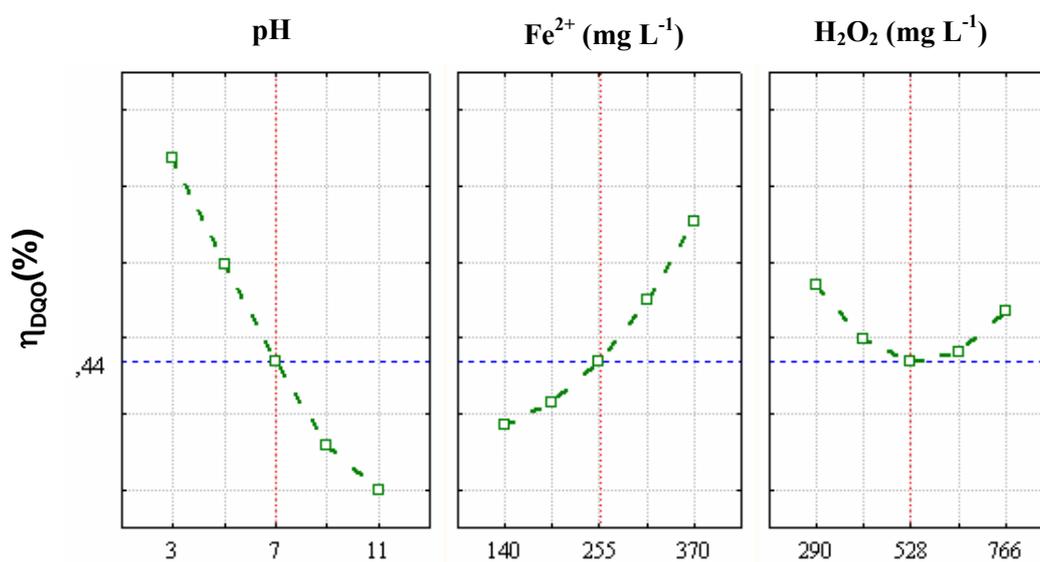


Figura 17. Diagrama de valores preditos da função de desejabilidade para a $\eta_{DQO}(\%)$ do efluente hospitalar por processo foto-Fenton.

4.7.1.2. Efeito da concentração de Fe²⁺

Interpretando no diagrama de valores preditos (Figura 17) a parte referente a variável Fe²⁺ se conclui que melhores resultados são obtidos em tratamentos onde o reagente catalisador foi usado em maior concentração, confirmando o resultado obtido no diagrama de Pareto (Figura 16).

Na Figura 18, que se refere ao experimento 9 do CCD montado para o processo foto-Fenton (pH3, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺), observa-se elevado abatimento da DQO nos primeiros 15 min de tratamento, atingindo-se 40% de redução. No início do tratamento por processo Fe²⁺/H₂O₂/UV, ocorre a formação de radical hidroxila (reação 17) e conseqüente geração de íons Fe³⁺ (reação 18). Nas condições em que o processo é aplicado, solução aquosa e pH 3, os íons Fe³⁺ se encontram predominantemente na forma Fe(OH)²⁺ (reação 19)⁶³, espécie que absorve notavelmente radiação de λ maior que 300 nm¹²¹. A

absorção de radiação leva à fotorredução de íons Fe^{3+} , com formação de íons Fe^{2+} e geração de mais um equivalente de radical hidroxila (reação 20). Este processo fecha um ciclo catalítico que maximiza a eficiência do processo degradativo. Após 15 min de reação a conversão Fe^{2+} - Fe^{3+} desvia do padrão dos primeiros minutos, provavelmente, em razão da diminuição da concentração de H_2O_2 .

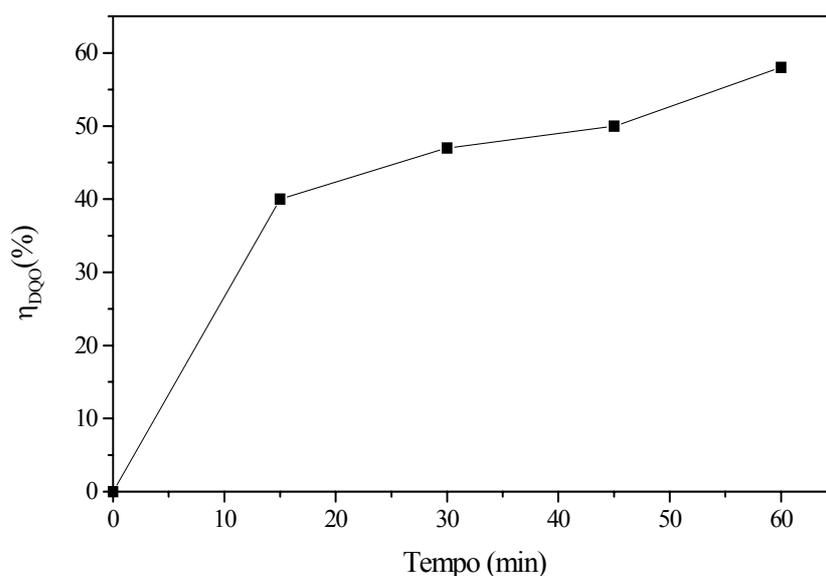


Figura 18. Abatimento da DQO durante o tratamento do efluente hospitalar por processo foto-Fenton: pH 3, 528 mg L^{-1} de H_2O_2 e 255 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

4.7.1.3. Efeito da concentração de H_2O_2

Nos experimentos com concentração menor de H_2O_2 foi observado uma sutil tendência de melhoramento da eficiência no tratamento. Isto pode ser observado no diagrama de valores preditos da função de desejabilidade para o abatimento da DQO, na Figura 17. Este comportamento da variável H_2O_2 pode ter ocorrido em função da possibilidade do H_2O_2 estar em excesso e ter consumido $\text{HO}\cdot$ produzindo $\text{HO}_2\cdot$, com menor poder de oxidação do que o $\text{HO}\cdot$ e, na seqüência, o $\text{HO}_2\cdot$ reduz o íon Fe^{3+} , e, assim, podendo gerar novamente o $\text{HO}\cdot$ ^{122,123}, como pode ser visto nas reações 21 e 22.



4.7.2. Efeito interação entre pH e concentração de Fe^{2+}

O diagrama de superfície de resposta, que pode ser visualizado na Figura 19, refere-se ao efeito combinado das variáveis independentes. Interpretando o diagrama, que relaciona as variáveis pH e Fe^{2+} , exposto na Figura 19 a), observa-se a tendência de melhoramento na eficiência do tratamento à medida que a concentração de Fe^{2+} aumenta e diminui o pH do efluente. Em pH 4 a velocidade de abatimento da DQO começa a diminuir porque há um abatimento das espécies livres de ferro em solução, levando a uma produção menor de radical hidroxila, devido a formação de complexos de hidróxido de Fe^{2+} e Fe^{3+} ¹²⁴.

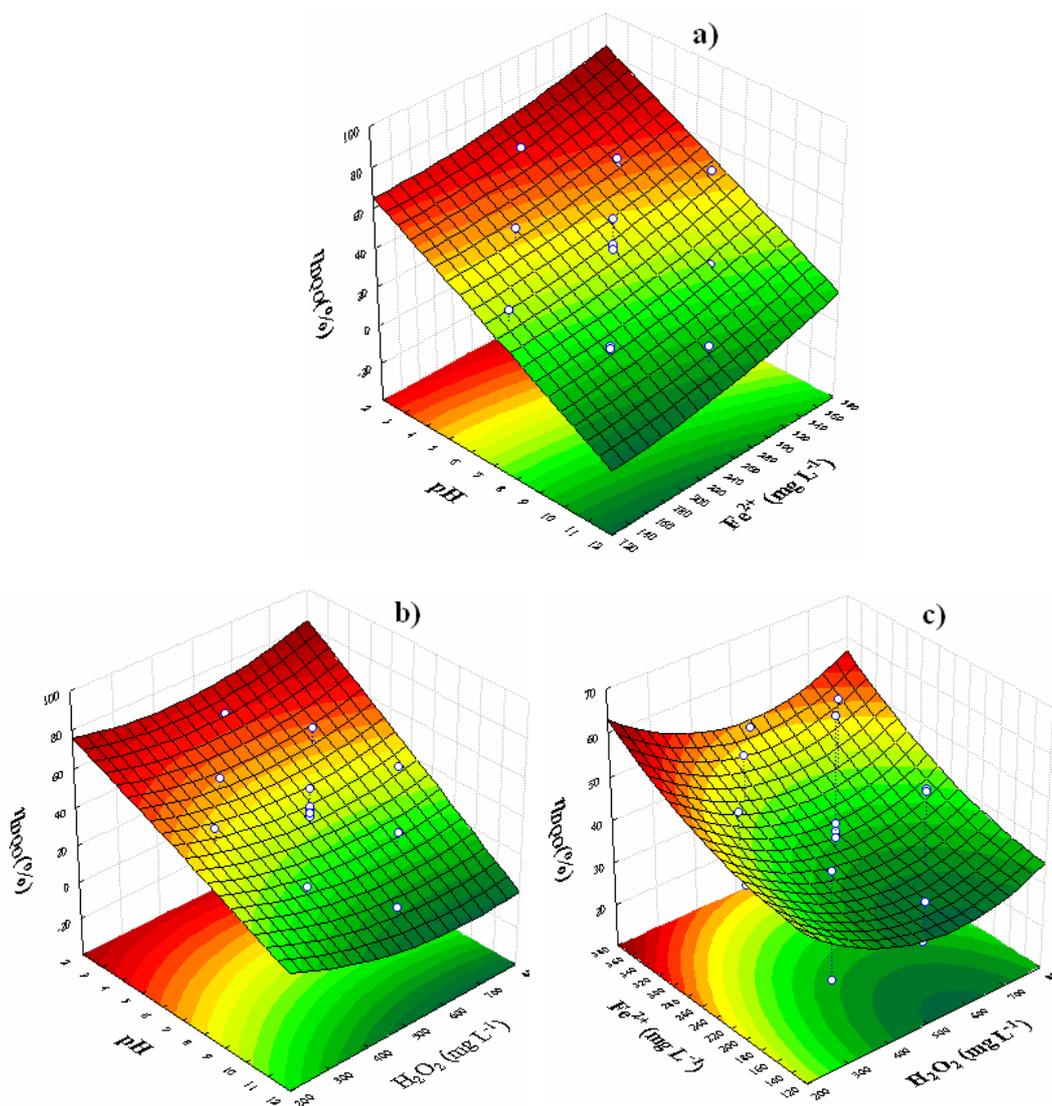


Figura 19. Superfície de resposta para o modelo quadrático da redução da DQO no tratamento do efluente hospitalar por processo foto-Fenton no fotorreator frasco de Dewar (1800 mL, 60 min de tratamento, temperatura de 30 °C). a): efeito combinado entre pH e Fe^{2+} ; b) efeito combinado entre pH e H_2O_2 ; c): efeito combinado entre Fe^{2+} e H_2O_2 .

4.7.3. Efeito interação entre pH e concentração de H₂O₂

A Figura 19 b) mostra o efeito de interação entre as variáveis pH e concentração de H₂O₂. Maior eficiência de tratamento foi obtida nas seguintes condições: menor pH e concentração intermediária de H₂O₂, 528 mg L⁻¹. O peróxido de hidrogênio é um reagente versátil, em meio ácido possui propriedades oxidantes (1,77 V) e em pH básico torna-se redutor (-0,15 V), ocorrendo a decomposição do mesmo (reações 23 e 24)¹²⁵.



4.7.4. Efeito interação entre concentração de Fe²⁺ e concentração de H₂O₂

O diagrama de superfície de resposta na Figura 19 c), que se refere ao efeito combinado entre as variáveis H₂O₂ e Fe²⁺, mostra a tendência de aumento na eficiência do tratamento à medida que a concentração de Fe²⁺ aumenta e quando são usadas concentrações de H₂O₂ mínimas e máximas.

No CCD, montado para o tratamento do efluente por foto-Fenton, a relação [H₂O₂]₀/[Fe²⁺]₀ foi estipulada em 2,1. O H₂O₂, quase sempre, é o agente limitante; já o Fe²⁺ pode ser regenerado pela ação da luz (reação 25) durante o processo, atuando como catalisador no mecanismo de reação, enquanto que o H₂O₂ deve estar em excesso para que haja formação do radical hidroxila¹²⁶.



Na Figura 20 está exposto o gráfico que se refere à eficiência de remoção do H₂O₂ residual no tratamento do efluente hospitalar onde as seguintes condições foram empregadas: pH 3, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺. Quando o pH do meio é ácido, há maior quantidade de H₂O₂ residual, o que pode ser atribuído à maior estabilidade do H₂O₂ em pH ácido e, conseqüentemente, maior geração de HO[•]¹²⁷. Um dos indícios da formação de radicais hidroxila, durante o processo Fe²⁺/H₂O₂/UV, é a diminuição da concentração de H₂O₂ (Figura 20).

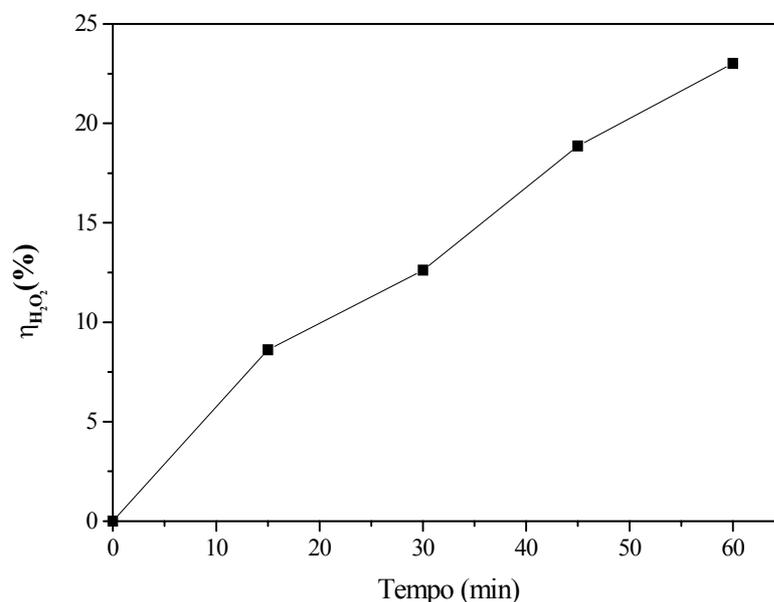


Figura 20. Consumo de H₂O₂, termos de eficiência, durante o processo foto-Fenton: pH 3, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺.

4.7.5. Degradação da amoxicilina em efluente

Para acompanhar a degradação da amoxicilina no efluente hospitalar, as amostras de efluente foram enriquecidas com 0,1 mg L⁻¹ de amoxicilina e o pH foi ajustado para 4, e, após 5 min, submetidas ao processo Fe²⁺/H₂O₂/UV no fotorreator frasco de Dewar com lâmpada UV de vapor de mercúrio 125 W. O tratamento teve duração de 60 min, taxa de recirculação de 7,7 L h⁻¹, pH 4, 528 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 255 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e 30 °C. As amostras foram pré-concentradas e injetadas no cromatógrafo de acordo com metodologia descrita na seção 3.7.3. Como pode ser visto na Figura 21, em 60 min de tratamento a degradação da amoxicilina enriquecida ao efluente hospitalar atingiu 85%.

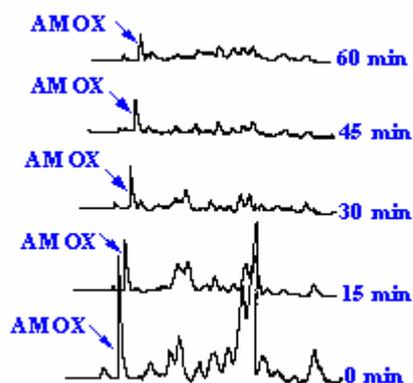


Figura 21. Cromatogramas do acompanhamento da degradação da amoxicilina (tempo de retenção = 5 min) enriquecida ao efluente ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) tratado por foto-Fenton: pH 4, 528 mg L^{-1} de H_2O_2 , 255 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

Analisando o cromatograma de 60 min de tratamento na Figura 21 se observa uma menor concentração dos compostos eluídos, comparado aos tratamentos com TiO_2/UV (Figuras 11 e 15). O comportamento diferenciado no processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pode ser em função de que a remoção de compostos pode ocorrer de duas maneiras: pela oxidação dos compostos na presença do $\text{HO}\cdot$ gerado ou por processo físico, onde ocorre a coagulação dos compostos pela ação de sais de ferro. Em meio aquoso, os cátions estão solvatados por moléculas de água, o que pode acarretar perda de um ou mais prótons, dependendo do pH da solução. As moléculas de água são progressivamente substituídas por íons hidroxila. Em pH 4 a concentração de espécies livres de ferro em solução começa a diminuir, devido a formação de complexos de hidróxido de Fe^{2+} e Fe^{3+} , que são coagulantes¹²⁴.

A degradação mais rápida da amoxicilina nos tratamentos onde foram aplicados os processos de TiO_2/UV , possivelmente, ocorreu em função das propriedades de adsorção do TiO_2 , discutidas no item 4.5.3.^{114,115}

4.8. Bioensaio para avaliação da toxicidade

O custo operacional dos PAO's em uma estação de tratamento é superior ao tratamento biológico, portanto, o uso de PAO's é necessário até tornar o efluente biodegradável. Existe a possibilidade dos produtos intermediários de reação serem tóxicos, sendo, muitas vezes, mais tóxicos que os compostos antes do tratamento. A determinação da toxicidade do efluente durante a evolução do tratamento por PAO's usando bioensaios pode reduzir o custo do tratamento em função da predição da biodegradabilidade¹²⁸.

A variação da toxicidade aguda (LC_{50}) do efluente hospitalar foi determinada por meio de bioensaios com *Artemia salina*. Os resultados dos testes de toxicidade expostos na Figura 22 foram determinados de acordo com as melhores condições obtidas a partir dos CCD montados (Tabelas 6, 8 e 10). A maior inibição da toxicidade, em relação a LC_{50} inicial do efluente, foi obtida quando aplicado o processo foto-Fenton em reator frasco de Dewar (44%). Para o tratamento com fotocatalise heterogênea, em fotorreator de discos rotativos e em fotorreator frasco de Dewar, a inibição foi de 58% e 46%, respectivamente.

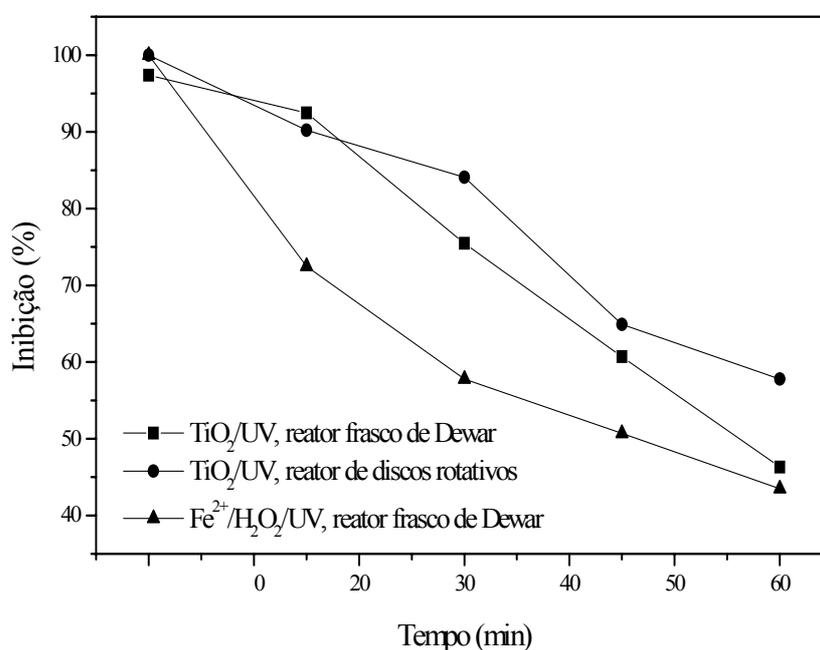


Figura 22. Evolução da inibição da toxicidade aguda (LC_{50}) durante o tratamento do efluente hospitalar por processo de fotocatalise heterogênea no fotorreator frasco de Dewar (pH 3, 800 mg L^{-1} de TiO_2 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) e no fotorreator de discos rotativos (pH 5 e 8 rpm) e, processo foto-Fenton no fotorreator frasco de Dewar (pH 3, 528 mg L^{-1} de H_2O_2 e 255 mg L^{-1} de Fe^{2+}).

4.9. Eficiência dos processos fotocatalise heterogênea e foto-Fenton

Na Tabela 12 estão os resultados obtidos nos tratamentos por fotocatalise heterogênea e foto-Fenton empregados nos dois fotorreatores estudados.

A realização de experimentos de fotólise, nas melhores condições de tratamento (pH 3 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) obtidas nos dois processos avançados de oxidação estudados, ocorreu com o desígnio de quantificar a porcentagem do abatimento da DQO pelos processos TiO_2/UV ($\eta_{\text{DQO}}(\%) = 44$) e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($\eta_{\text{DQO}}(\%) = 65$); processos capazes de gerar o radical hidroxila,

contribuída apenas pela fotólise ($\eta_{\text{DQO}}(\%) = 11$), processo onde a radiação UV é, praticamente, a única fonte capaz de degradar compostos.

Como pode ser observado na Figura 23, o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou o melhor desempenho (65% de abatimento da DQO), enquanto que, no processo TiO_2/UV a DQO teve redução de 44%. O melhor resultado obtido com o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ não significa necessariamente que este processo, comparado com a TiO_2/UV , seja o melhor. A partir dos melhores resultados e das tendências obtidas nos CCD montados para os dois processos, a construção de outros planejamentos, possivelmente, conduziria a tratamentos mais eficientes, aproximando-se da otimização. Além disso, existem outros parâmetros que podem ser variados, por exemplo, a velocidade de recirculação da amostra e o fluxo de oxigênio, talvez, tão influentes nos processos aplicados para o tratamento do efluente hospitalar quanto as variáveis aqui estudadas.

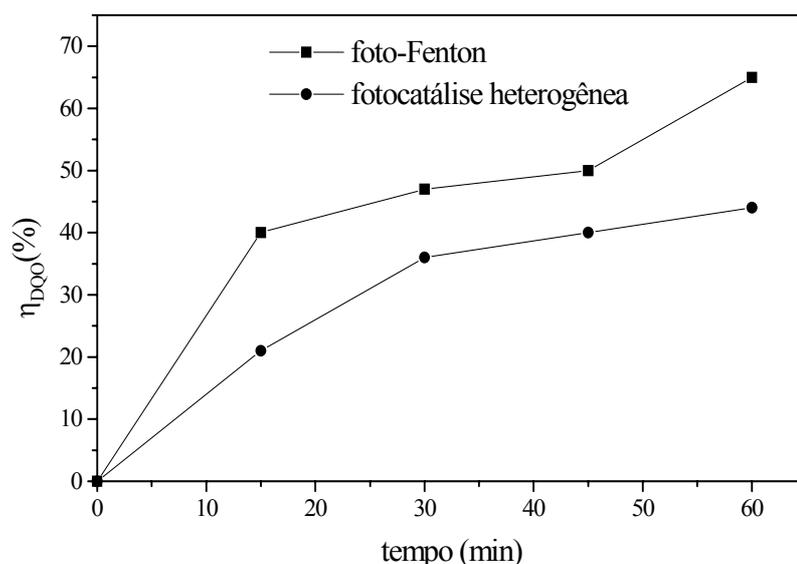


Figura 23. Acompanhamento do abatimento da DQO durante o tratamento do efluente hospitalar por processo de fotocatalise (pH 3, 800 mg L^{-1} de TiO_2 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) e foto-Fenton (pH 3, 528 mg L^{-1} de H_2O_2 , 255 mg L^{-1} de Fe^{2+} e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) no fotorreator frasco de Dewar (1800 mL, lâmpada UV 125 W).

Quici e colaboradores¹²⁹ efetuaram estudos de fotodegradação com solução $0,024 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, através de fotocatalise heterogênea (1 g L^{-1} de TiO_2 e pH 3,7) e foto-Fenton, em reator anular com recirculação e lâmpada UV de luz negra (Philips, 15 W, $350 \text{ nm} < \lambda < 410 \text{ nm}$, transmissão máxima em 366 nm). Quando a fotodegradação do ácido cítrico foi conduzida por processo de fotocatalise heterogênea a degradação foi de 40% em experimento

de 270 min, já em experimento aplicando $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi possível redução da concentração de 70% no mesmo tempo de tratamento e usando razão molar de 0:1:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{H}_2\text{O}:\text{Fe}^{3+}$).

Em estudo realizado para a degradação do pesticida metomil Fernández-Alba e colaboradores¹²⁸ empregaram fotocatalise heterogênea e foto-Fenton usando como fonte de radiação a luz solar em fotorreator tipo PCP e em escala piloto, localizado na Plataforma Solar de Almería, Espanha. Durante a aplicação dos processos para degradação do metomil foi avaliada a toxicidade dos produtos formados através de bioensaios. Nos dois processos os metabólitos formados são diferentes, mas, de um modo geral o processo foto-Fenton foi mais eficiente que a fotocatalise heterogênea, não apenas na degradação do pesticida, mas, também, no abatimento do COT e na redução da toxicidade.

Melhores resultados poderiam ter sido obtidos no processo de fotocatalise em reator frasco de Dewar, se fosse possível usar maiores quantidades de TiO_2 sem causar bloqueio à passagem da radiação. A maior limitação da fotocatalise heterogênea está relacionada ao seu caráter heterogêneo, que inibe a penetração da radiação em um meio aquoso que contém uma fina suspensão de partículas opacas^{69,110,114}.

4.10. Desempenho dos fotorreatores frasco de Dewar e de discos

Os dois fotorreatores construídos para elaboração deste estudo possuem poucas semelhanças, uma delas é a fonte de radiação usada, lâmpada UV de vapor de mercúrio (125 W e 401 W m^{-2} de intensidade), porém, estão dispostas de forma diferenciada nos reatores. No fotorreator de discos rotativos a lâmpada fica emersa para ativar o TiO_2 suportado aos discos de vidro, enquanto que, no fotorreator frasco de Dewar a lâmpada fica submersa na solução a ser tratada. Existem vários fatores intervenientes na eficiência do tratamento em um reator, aqui discutidos com o intuito de justificar os resultados obtidos em ambos fotorreatores.

Como podem ser visto na Tabela 12, os tratamentos efetuados no fotorreator frasco de Dewar apresentaram abatimento de 65% e 44% da DQO nos processos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV , respectivamente. Estes resultados são melhores que os obtidos em fotorreator de discos rotativos: 36% de abatimento da DQO. Comportamento semelhante ocorreu nos resultados obtidos nos tratamentos do efluente empregando o processo de fotólise, ou seja, em fotorreator frasco de Dewar (pH 3 e $30 \text{ }^\circ\text{C}$) resultou em redução da DQO de 11%, e 6% em fotorreator de discos rotativos (pH 5, $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 8 rpm).

O tratamento do efluente hospitalar no fotorreator frasco de Dewar resultou na eficiência fotônica de $30,00 \pm 0,67\%$, para o tratamento conduzido por processo foto-Fenton e, eficiência fotônica de $19,02 \pm 0,88\%$, quando tratado por processo de TiO_2/UV . A maior eficiência fotônica, que é consequência do maior fluxo de fótons e maior abatimento da DQO, pode ser em decorrência de vários fatores, porém, devem receber maior consideração a disposição do catalisador e o comportamento da radiação no interior do reator.

A menor eficiência dos tratamentos efetuados no fotorreator de discos rotativos pode ser devido ao fato de o TiO_2 estar imobilizado em uma superfície, limitando a transferência de massa entre os radicais hidroxila gerados e os compostos orgânicos em solução^{105,110}. Situação diferente ocorreu no fotorreator frasco de Dewar, onde a lâmpada fica submersa na solução dentro do reator e, esta por sua vez emite radiação UV ativando os sítios de TiO_2 em suspensão.

Mansila e colaboradores¹³⁰ aplicaram RSM aos resultados que obtiveram na degradação de EDTA, usando um fotorreator anular que consiste em um cilindro de vidro equipado com lâmpada germicida de 30 W e intensidade luminosa de $2,5 \mu \text{ Einstein s}^{-1} \text{ L}^{-1}$. Nos experimentos realizados com TiO_2 imobilizado foram adicionados no interior do reator anéis de vidro contendo TiO_2 imobilizado. Os resultados de seus experimentos indicaram que o uso do catalisador, na forma imobilizada, não reduz significativamente a atividade do catalisador, uma vez que o desenho do reator com anéis, cerca de 2000 anéis, permitiu um grande contato entre a solução de EDTA e os radicais hidroxila gerados.

Quanto maior a fração de fótons incidente efetivamente absorvida, maior a eficiência do tratamento aplicado. E um dos fatores intermitentes no fluxo de fótons são as características da parede do reator. O fotorreator frasco de Dewar apresenta maior índice de reflexão, devido a sua parede em vidro espelhado. Outra vantagem é o formato cilíndrico do reator que permite que os raios cheguem paralelos à parede côncava espelhada do reator e incidam de forma convergente sobre as partículas de TiO_2 ⁶⁸.

Tabela 12. Resultados obtidos nas melhores condições de tratamento nos fotorreatores frasco de Dewar e de discos rotativos.

		Fotorreator frasco de Dewar			Fotorreator de discos rotativos	
Fluxo de fótons		$1,71 \cdot 10^{-5} \pm 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$			$9,25 \cdot 10^{-6} \pm 1,86 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$	
Processo/ condição (efluente hospitalar)¹	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV(pH 3, [H ₂ O ₂] = 528 mg L ⁻¹ e [Fe ²⁺] = 255 mg L ⁻¹)	TiO ₂ /UV (pH 3 e TiO ₂ = 800 mg L ⁻¹)	Fotólise (pH 3)	Fotocatálise (pH 5 e 8 rpm)	Fotólise (pH 5 e 8 rpm)	
η_{DQO}(%)	65	44	11	36	6	
Eficiência fotônica, ζ(%)	30,00 ± 0,67	19,02 ± 0,88	4,75 ± 0,24	3,77 ± 0,19	0,66 ± 0,02	
Inibição da Toxicidade (%)	44	46	_____	58	_____	
% degradação amoxicilina presente no efluente^{1,2}	85 (60 min)	100 (30 min)	_____	100 (60 min)	_____	

¹Em todos os processos os tratamentos tiveram duração de 60 min e temperaturas mantidas em 30 °C. ²A solução efluente foi enriquecida com 0,1 mg L⁻¹ de amoxicilina e o pH ajustado para 4. Fe²⁺/H₂O₂/UV: foto-Fenton; TiO₂/UV: fotocatalise heterogênea.

5. CONCLUSÃO

O fotorreator frasco de Dewar se mostrou adequado à pretensão almejada durante sua construção, obtendo bom desempenho no tratamento do efluente hospitalar e na degradação da amoxicilina, comprovados através do cálculo da eficiência fotônica. Seu desenho tornou possível a obtenção de bons resultados; o formato cilíndrico e a parede espelhada diminuem as perdas da radiação. Este desempenho pode ser atribuído ao fato de os raios paralelos, quando incidem à parede côncava espelhada do reator, retornam de forma convergente sobre as partículas de TiO_2 ou de reagente Fenton, permitindo que a radiação emitida atinja outros pontos do reator.

O desempenho do fotorreator de discos rotativos no tratamento do efluente hospitalar e da solução de amoxicilina por processo de TiO_2/UV foi satisfatório. A eficiência fotônica e o fluxo de fótons foram menores que no fotorreator frasco de Dewar. Quando o TiO_2 está imobilizado, ocorre certa resistência à transferência de massa entre radicais hidroxila e os compostos orgânicos em solução. No entanto, existem vantagens em se trabalhar com o catalisador na forma imobilizada, em vez de em suspensão, porque evita a etapa de separação posterior ao tratamento, o que torna possível sua reutilização; além disso, permite operação contínua.

A partir dos resultados do planejamento estatístico CCD, montados para os PAOs aplicados ao efluente hospitalar, usando-se o fotorreator frasco de Dewar, ambos processos mostraram-se eficientes na redução da DQO. Entretanto, o melhor resultado obtido com o processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, no abatimento da DQO do efluente, não significa, necessariamente, que este processo, comparado com a fotocatalise heterogênea, seja o melhor. A partir dos melhores resultados e das tendências obtidas nos CCD montados para os dois processos, a construção de outros planejamentos possivelmente conduziria a tratamentos ainda mais eficientes, aproximando-se da condição ótima. Além disso, existem outros parâmetros que podem ser variados, como a velocidade de recirculação da amostra e o fluxo de oxigênio, podendo aumentar a eficiência do processo e diminuir a variação não explicada pelo modelo estatístico.

Uma parcela considerável das variáveis que não foram explicadas pela RSM, calculada pela ANOVA, pode ser conseqüência do fato dos experimentos terem sido realizados com uma matriz complexa, o efluente hospitalar.

Com o planejamento em estrela montado para o fotorreator de discos rotativos foi observada a falta de repetibilidade nos resultados, podendo ser devido à saturação do TiO_2 suportado aos discos.

A degradação da amoxicilina nos processos de TiO_2/UV e $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, usando-se os dois reatores, ocorreu de maneira satisfatória no curto período estimado de 60 min de tratamento. A degradação mais lenta da amoxicilina no processo $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ocorreu, possivelmente, em função do pH em que o tratamento foi aplicado. Em pH 4 há uma diminuição das espécies livres de ferro em solução, levando a uma produção menor de radical hidroxila devido à formação de complexos de hidróxido de Fe^{2+} e Fe^{3+} , dessa forma, diminuindo a velocidade de degradação.

A variação da toxicidade aguda (LC_{50}) do efluente hospitalar, determinada por meio de bioensaios com *Artemia salina*, mostrou que, com a aplicação dos PAOs, a toxicidade do efluente foi reduzida.

Para a construção dos fotorreatores foram utilizados, basicamente, materiais e equipamentos simples, disponíveis em laboratório. Desta forma, neste trabalho foram confeccionados dois tipos diferentes de reatores de bancada, de baixo custo, que demonstraram bom desempenho na geração de resultados qualificados para a investigação de processos de degradação de compostos recalcitrantes e tóxicos em efluente hospitalar por meio de PAOs.

6. PERSPECTIVAS

- Continuar a adequação das condições dos CCD estudados, assim como, considerar outros parâmetros como variáveis independentes;
- Utilizar outras formas de planejamento e otimização de experimentos que expliquem melhor a RSM, como por exemplo, rede neural;
- Aplicação de PAOs usando como fonte de radiação UV a luz solar;
- Acompanhar os subprodutos formados durante a degradação da amoxicilina por LC-MS;
- Investigar o uso combinado de PAOs com tratamento microbiológico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in simple test. **Chemosphere**, 40, 701-710, 2000;
2. REINTHALER, F.F.; POSCH, J.; FEIERL, G.; WÜST, G.; HAAS, D.; RUCKENBAUER, G.; MASCHER, F.; MARTH, E. Antibiotic resistance of *E. Coli* in sewage and sludge. **Water Res.**, 37, 1685-1690, 2003;
3. ALATON, I.A.; DOGRUEL, S.; BAYKAL, E.; GERONE, G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. **J. Environ. Management**, 73, 155-163, 2004;
4. NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: Product study of the reaction of three β -lactam antibiotics with ClO_2 . **Water Res.**, 42, 1935-1942, 2008;
5. GIULIANI, F.; KOLLER, T.; WÜRGLER, F.E.; WIDMER, R.M. Detection of genotoxic activity in native hospital waste water by the umuC test. **Mutation Res. Toxicol.**, 368, 49-57, 1996;
6. DAUGHTON, C.G.; TERNES, T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environ. Health Perspect.**, 107, 907-938, 1999;
7. CHA, J.M.; YANG, S.; CARLSON, K.H. Trace determination of β -lactam antibiotics in surface water and urban wastewater using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, 1115, 46-57, 2006;
8. GARCÍA-REIRIZ, A.; DAMIANI, P.; OLIVEIRA, A. Different strategies for the direct determination of amoxicillin in human urine by second-order multivariate analysis of Kinetic – spectrophotometric data. **Talanta**, 71, 806-815, 2007;
9. KLAVARIOTI, A.M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environ. Int.**, doi:10.1016/j.envint.2008.07.009;
10. KÜMMERER, K.; HENNINGER, A. Promotion resistance by emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. **Clin. Microb. Infect.**, 9, 1203-1214, 2003;
11. SCHLÜTER, A.; HEUER, H.; SZCZEPANOWSKI, R.; POLER, S.M.; SCHNEIKER, S.; PÜHLER, A.; TOP, E.M. Plasmid pB8 is closely related to the prototype IncP-1 β plasmid R751 but transfers poorly to *Escherichia coli* and carries a new transposon encoding a small multidrug resistance efflux protein. **Plasmid**, 54, 135-148, 2005;
12. LARSSON, D.G.J.; PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **J. Hazard. Mater.**, 148, 751-755, 2007;

13. HIRSCH, R.; TERNES, T.A.; HABERER, K.; KRATZ, K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Sci. Total Environ.**, 225, 109-118, 1999;
14. RICHARDSON, M.L.; BOWRON, J.M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **J. Pharm. Pharmacol.**, 37, 1-12, 1985;
15. BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Quim. Nova**, 26, 523-530, 2003;
16. KÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, 45, 957-969, 2001;
17. EMMANUEL, E.; KECK, G.; BLANCHARD, J-M.; VERMANDE, P.; PERRODIN, Y. Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater. **Environ. Int.**, 30, 891-900, 2004;
18. BURHENNE, J.; LUDWIG, M.; NIKOLOUDIS, P.; SPITELLER, M. Photolytic degradation of fluorquinolone carboxylic acids in aqueous solution. Part I: Primary photoproducts and half-lives. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 4, 10-15, 1997;
19. KÜMMERER, K. **Pharmaceutical in the environmental: source, fate, effects and risks**. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 2nd ed., Germany, 212-213, 2004;
20. JORGENSEN, S.E.; HALLING-SORENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, 40, 691-699, 2000;
21. DOUSA, M.; HOSMANOVÁ, R. Rapid determination of amoxicillin in premixes by HPLC. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 37, 373-377, 2005;
22. BENITO-PEÑA, E.; PARTAL-RODERA, A.I.; LEÓN-GONZÁLEZ, M.E.; MORENO-BONDI, M.C. Evaluation of mixed mode solid phase extraction cartridges for the preconcentration of beta-lactam antibiotics in wastewater using liquid chromatography with UV-DAD detection. **Anal. Chim. Acta**, 556, 415-422, 2006;
23. CHRITIAN, T.; SCHNEIDER, R.J.; FARBER, H.A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M.T.; GOLDBACH, H.E. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. **Acta Hydrochim. Hydrobiol.**, 31, 36-44, 2003;
24. MORSE, A.; JACKSON, A. Fate of a representative pharmaceutical in the environmental. In: USGS. USA, 2003. Disponível em: <<http://www.usgs.gov/>>. Acesso em: 28 ago. 2008;
25. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; CINIGLIA, C.; CHAMPDORÈ, M.; GIUDICE, R.; MAROTTA, R.; ZUCCATO, E. Antibiotics in the environment. Occurrence in Italian STPs, fate and preliminary assessment on algal toxicity of amoxicillin. **Environ. Sci. Eng.**, 38, 6832-6838, 2004;
26. STACKELBERG, P.E.; GIBBS, J.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.T.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in

removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Sci. Total Environ.**, 377, 255-272, 2007;

27. CUNNINGHAM, V.L.; BUZBY, M.; HUTCHINSON, T.; MASTROCCO, F.; PARKE N.; RODEN, N. Effects of human pharmaceuticals on aquatic life: next steps. **Environ. Sci. Technol.**, 40, 3456-3462, 2006;

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

29. DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E.J.; BRIGHTY, G.C.; SUMPTER, J.P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. Chemical fractionation and in vitro biological screening. **Environ. Sci. Technol.**, 32, 1549-1558, 1998;

30. TROVÓ, A.G.; MELO, S.A.S.; NOGUEIRA, R.F.P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process – application to sewage treatment plant effluent. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 198, 215-220, 2008;

31. ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in an aquatic environment. **Chemosphere**, 50, 1319-1330, 2003;

32. MARTINS, A.F.; VASCONCELOS, T.G.; HENRIQUES, D.M.; FRANK, C.S.; KONIG, A.; KUMMERER, K. Concentration of ciprofloxacin in brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: A case study. **Clean**, 36, 264-269, 2008;

33. MACHADO, E.L. **Investigação do uso de ozônio no pré-tratamento de correntes efluentes de indústrias de defensivos agrícolas**, RS. 1994. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1994;

34. DA ROSA, M.B. **Fe⁰-aeração combinado a sistemas fotoquímicos no tratamento oxidativo de efluente da produção do herbicida trifluralina**, RS. 1999. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999;

35. VASCONCELOS, T.G. **Ferro-processos aplicados a degradação do efluente da produção de trifluralina**, RS. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2002;

36. WILDE, M.L. **Tratamento de efluente da produção de trifluralina por oxidação-coagulação com ferrato de potássio e processos Fenton combinados**, RS. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2006;

37. HENRIQUES, D.M. **Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente textil por meio de eletrocoagulação e processos Fenton**, RS. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2004;

38. FRANK, S.C. **Avaliação de fotorreatores na degradação de corantes reativos e efluente têxtil por fotocatalise heterogênea**, RS. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2004;
39. VASCONCELOS, T.G. **Antimicrobial ciprofloxacina em efluente hospitalar: exposição ambiental, avaliação de risco e degradação através de processos avançados de oxidação**, RS. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal Santa Maria, Santa Maria, 2006;
40. BENNER, J.; SALHI, E.; TERNES, T.; GUNTEN, U. Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. **Water Res.**, doi:10.1016/j.watres.2008.04.002;
41. YURDAKAL, S.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V.; BERBER H.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L. Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO₂ suspensions: Mechanism and kinetics. **Catal. Today**, 129, 9-15, 2007;
42. MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A.W. Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation—Effectiveness of removal of three azo dyes from water. **Catal. Today**, 129, 3-8, 2007;
43. FABBRI, D.; PREVOT A.B.; ZELANO, V.; GINEPRO, M.; PRAMAURO E. Removal and degradation of aromatic compounds from a highly polluted site by coupling soil washing with photocatalysis. **Chemosphere**, 71, 59-65, 2008;
44. DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M. Solar photocatalytic degradation of reactive blue 4 using a Fresnel lens. **Water Res.**, 41, 690-698, 2007;
45. HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future perspectives. **J. Appl. Phys.**, 44, 8269-8285, 2005;
46. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surf. Sci. Rep.**, 48, 53-229, 2003;
47. CALZA, P.; SAKKAS, V.A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A.; PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. **Appl. Catal. B: Environ.**, 67, 197-205, 2006;
48. MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water Res.**, 42, 585-594, 2008;
49. MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. **Catal. Today**, 118, 205-213, 2006;
50. DOLL, T.E.; FRIMMEL, F.H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials - determination of intermediates and reaction pathways. **Water Res.**, 38, 955-964, 2004;

51. DOLL, T.E.; FRIMMEL, F.H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. **Water Res.**, 39, 403-411, 2005;
52. DOLL, T.E.; FRIMMEL, F.H. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues – evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO₂. **Water Res.**, 39, 847-854, 2005;
53. DOLL, T.E.; FRIMMEL, F.H. Removal of selected persistent organic pollutants by heterogeneous photocatalysis in water. **Catal. Today**, 101, 195-202, 2005;
54. LINSBIGLER, A.; RUSU, C.; YATES, J.T. Absence of platinum enhancement of a photoreaction on TiO₂-Co photooxidation on Pt/TiO₂. **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 5284-5292, 1994;
55. KANIOU, S.; PITARAKIS, K.; BARLAGIANNI, I.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. **Chemosphere**, 60, 372-380, 2005;
56. HAQUE, M.M.; MUNEER, M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. **J. Hazard. Mater.**, 145, 51-57, 2007;
57. AUGUGLIARO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MALATO-RODRÍGUEZ, S.; MALDONADO, I.; MARCÌ, G.; MOLINARI, R.; PALMISANO, L. Degradation of lincomycin in aqueous medium: Coupling of solar photocatalysis and membrane separation. **Sol Energy**, 79, 402-408, 2005;
58. RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. **J. Chem. Phys.**, 22, 4, 575-577, 1954;
59. MUNTER, R. Advanced oxidation process – current status and prospects. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, 50, 2, 59-80, 2001;
60. FAUST, B.C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxyl complexes as sources of HO• radicals in clouds, fog, and rain. **Atmospheric Environ.**, 24, 79-89, 1990;
61. MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Appl. Catal. B: Environ.**, 37, 1-15, 2002;
62. BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process – solar irradiation and matrix effects. **J. Photochem. Photobiol. A**, 187, 33-39, 2007;
63. GIROTO, J.A.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, R. Photo-Fenton removal of water-soluble polymers, **Chem. Eng. Proc.**, doi:10.1016/j.cep.2008.01.014;
64. CARDOZA, L.A.; KNAPP, C.W.; LARIVE, C.K.; BELDEN, J.B.; LYDY, M.; GRAHAM, D.W. Factors affecting the fate of ciprofloxacin in aquatic field systems. **Water Air Soil Pollut.**, 161, 383-398, 2005;

65. AHMAD, I.; FASIHULLAH, Q.; VAID, F.H.M. Effect of light intensity and wavelengths on photodegradation reactions of riboflavin in aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol. B**, 82, 21-27, 2006;
66. GÓMEZ-TAYLOR, B.; PALOMEQUE, M.; MATEO, J.V.G.; CALATAYUD, J.M. Photoinduced chemiluminescence of pharmaceuticals. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 41, 347-357, 2006;
67. OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air**, 1st ed., Editora Wiley, London, UK, 172-177, 2003;
68. RODRIGUEZ, M.; TIMOKHIN, V.; MICHL, F.; CONTRERAS, S.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. **Catal. Today**, 76, 291-300, 2002;
69. NAKASHIMA, T.; OHKO, Y.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 151, 207-212, 2002;
70. GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; PERAL, J.; SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A.I. Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In: CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, 2001;
71. AUGUGLIARO, V.; BLANCO, J.G.; VÁZQUEZ, J.C.; LÓPEZ, E.G.; LODDO, V.; LÓPEZ, M.J.; MALATO, S.R.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. **Catal. Today**, 54, 245-253, 1999;
72. MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER C.; MILOW, B.; MALDONADO, M.I. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos. **Chemosphere**, 38, 1145-1156, 1999;
73. GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M.; ESTRADA GASCA C.A.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: Texto coletivo elaborado pela Red CYTED VIII-G, Usos de óxidos semicondutores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Argentina, 2001. Disponível em: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/>. Acesso em: 1 set. 2008;
74. BARROS NETO, B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, E.D. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 2^a Ed., ed. Unicamp, Campinas, SP, 201-285, 2003;
75. CARLEY, K.M.; KAMNEVA, N.Y.; REMINGA, J. **Response surface methodology: CASOS technical report**, CMU-ISRI-04-136, 2004;
76. KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V. Brasil, 2008. Disponível em: www.philips.com. Acesso em: 28 ago. 2008;

77. COLE-PARMER. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.masterflex.com>. Acesso em: 28 ago. 2008;
78. PROMINENT. Brasil, 2008. Disponível em: www.prominent.com.br. Acesso em: 28 ago. 2008;
79. WISA AIR PUMPS. Canadá, 2008. Disponível em: <www.canadianaquariumconnection.com>. Acesso em: 28 ago. 2008;
80. INTRAL S/A IND DE MATERIAIS ELÉTRICOS. Brasil, 2008. Disponível em: www.intral.com.br. Acesso em: 28 ago. 2008;
81. HEIDOLPH INSTRUMENTS GMBH & CO. KG. Alemanha, 2008. Disponível em: <www.heidolph-instruments.de> Acesso em: 28 ago. 2008;
82. HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes Pigments**, 49, 117-125, 2001;
83. THORNTON ELETRÔNICA LTDA. Brasil, 2008. Disponível em: <www.thornton.com.br> Acesso em: 4 mar. 2008;
84. HERAEUS. Alemanha, 2008. Disponível em: <www.heraeus.com> Acesso em: 28 ago. 2008;
85. DENTONVACUUM. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.dentonvacuum.com> Acesso em: 28 ago. 2008;
86. JEOL. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.jeol.com>_Acesso em: 28 ago. 2008;
87. SHIMADZU CORPORATION. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.shimadzu.com> Acesso em: 28 ago. 2008;
88. MUROV, S.L. **Handbook of photochemistry**, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 299-313, 1993;
89. VELP CIENTÍFICA. Itália, 2008. Disponível em: <www.velp.it> Acesso em: 28 ago. 2008;
90. WILL, I.B.S.; MORAES, J.E.F.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation Purif. Tech.**, 34, 51-57, 2004;
91. GOLDSTEIN, S.; RABANI, J. The ferrioxalate and iodide–iodate actinometers in the UV region. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 193, 50-55, 2008;
92. MILLIPORE CORPORATE HEADQUARTERS. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.millipore.com> Acesso em: 28 ago. 2008;

93. APHA-AWWA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 19th ed., American Public Health Association, USA, 1995;
94. JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY R.C. **Vogel - Análise Química Quantitativa**, 5^a ed., Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 304-305, 1992;
95. LICIT COMERCIAL E SERVIÇOS LTDA. Brasil, 2008. Disponível em: <www.licit.com.br. Acesso em: 28 ago. 2008;
96. BROWNE, R.A.; WANIGASEKERA, G. Combined effects of salinity and temperature on survival and reproduction of five species of *Artemia*. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.**, 244, 29-44, 2000;
97. HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman – Karber Method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environ. Sci. Technol.**, 11, 714-719, 1977;
98. NOVUS. Brasil, 2008. Disponível em: <www.novus.com.br> Acesso em: 28 ago. 2008;
99. PHENOMENEX. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.phenomenex.com> Acesso em: 28 ago. 2008;
100. DIEDER, M.B.; STRAATHOF, A.J.J.; DOES, T.; ZOMERDIJK, M.; HEIJNEN, J. Course of pH during the formation of amoxicillin by a suspension-to-suspension reaction. **J. Enzyme Microb. Technol.**, 27, 576-582, 2000;
101. Varian, Inc. Corporate Headquarters. U.S.A., 2008. Disponível em: <www.varianinc.com> Acesso em: 28 ago. 2008;
102. WEG MOTORES LTDA. Brasil, 2008. Disponível em: <www.weg.com.br> Acesso em: 28 ago. 2008;
103. SATORIUS. Alemanha, 2008. Disponível em: <www.sartorius.com> Acesso em: 28 ago. 2008;
104. ATMA-ANTRIEBSTECHNIK GmbH. Alemanha, 2008. Disponível em: < www.atma-antriebstechnik.de> Acesso em: 28 ago. 2008;
105. GUILLARD, C.; LACHHEB, H.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; HERRMANN, J-M. Influence of chemical structure of dyes, of pH and inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 158, 27-36, 2003;
106. BALASUBRAMANIAN, G.; DIONYSIOU, D.D.; SUIDAN, M.T.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J-M. Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. **Appl. Catal. B: Environ.**, 47, 73-84, 2004;
107. TRYBA, B.; MORAWSKI, A.W.; INAGAKI, M. A new route for preparation of TiO₂-mounted activated carbon. **Appl. Catal. B: Environ.**, 46, 203-208, 2003;

108. CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, 6, 186-205, 2005;
109. SERPONE, N.; TERZIAN, R.; LAWLESS, D.; KENNEPOHL, P.; SAUVÉ, G. On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 73, 11-16, 1993;
110. DIJKSTRA, M.F.J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAN, H.J.; WINKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. **Catal. Today**, 66, 487-494, 2001;
111. AES Sul DISTRIBUIDORA GAÚCHA DE ENERGIA S.A. Brasil, 2008. Disponível em: <www.aessul.com.br>. Acesso em: 28 ago. 2008.
112. RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, 27, 771-780, 2004;
113. NAIDOO, K.K.; NOMPUKU, P.; MKALALI, S.N.; SHABANGU, K.; NKABINDE, L.; SINGH, V. Post-marketing stability surveillance: amoxicillin. **AS Farm Pract**, 48, 14-14d, 2006;
114. MARTINS, A.F.; WILDE, M.L.; FRANK, C.S. Photocatalytic degradation of brilliant red dye and textile wastewater. **J. Environ. Sci. Health**, 41, 675-685, 2006;
115. SINGH, H.K.; SAQUIB, M.; HAQUE, M.M.; MUNEER, M. Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. **J. Hazard. Mater.**, 142, 374-380, 2007;
116. HABIBI, M.H.; HASSANZADEH, A.; MAHDAVI, S. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 172, 89-96, 2005;
117. DUESTERBERGAND, C.K; WAITE, T.D. Process optimization of Fenton oxidation using kinetic modeling. **Environ. Sci. Technol.**, 40, 4189-4195, 2006;
118. MOMANI, F.A. Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: degradation efficiency and biodegradability enhancement. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 79, 184-192, 2006;
119. SUN, J-H.; SUN, S-P.; FAN, M-H; GUO, H-Q.; LEE, Y-F.; SUN, R-X. Oxidative decomposition of *p*-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process. **J. Hazard. Mater.**, 153, 187-193, 2008;
120. BOSSMANN, S.H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.J.R.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A.M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **J. Phys. Chem. A**, 102, 5542-5550, 1998;

121. ARSLAN, I.A.; DOGRUEL, S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. **J. Hazard. Mater.**, B112, 105-113, 2004;
122. YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation of the reaction pathway of HO· radicals produced by Fenton oxidation in the wastewater treatment. **Water Sci. Technol.**, 44, 15-21, 2001;
123. EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOY, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Res.**, 41, 2015-2027, 2007;
124. KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 162, 297-305, 2004;
125. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, 93, 671-698, 1993;
126. RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of p-hydroxy benzoic acid by Fenton's reagents. **Water Res.**, 35, 387-396, 2001;
127. MARTINS, A.F.; FRANK, C.S.; WILDE, M.L. Treatment of a trifluraline effluent by means of oxidation-coagulation with Fe(VI) and combined Fenton processes. **Clean**, 35, 88-99, 2007;
128. FERNÁNDEZ-ALBA, A.R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Res.**, 36, 4255-4262, 2002;
129. QUICI, N.; MORGADA, M.E.; GETTAR, R.T.; BOLTE, M.; LITTER, M.I. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. **Appl. Catal. B.**, 71, 117-124, 2007;
130. MANSILLA, H.D.; BRAVO, C.; FERREYRA, R.; LITTER, M.I.; JARDIM, W.F.; LIZAMA, C.; FREER, J.; FERNÁNDEZ, J. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 181, 188-194, 2006.