

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PEQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

LAURA FRANZEN RAMOS

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ERITROMICINA

Porto Alegre

2016

LAURA FRANZEN RAMOS

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ERITROMICINA

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Pesquisas Hidráulicas e à Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes
Coorientador: Msc. Salatiel Wohlmuth da Silva

Porto Alegre

2016

CIP - Catalogação na Publicação

Ramos, Laura Franzen
Fotocatálise heterogênea na degradação de
eritromicina / Laura Franzen Ramos. -- 2016.
48 f.

Orientadora: Andréa Moura Bernardes.
Coorientador: Salatiel Wohlmuth da Silva.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Pesquisas Hidráulicas, Curso de Engenharia
Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Processos oxidativos avançados. 2. Fotocatálise
heterogênea. 3. Fotólise direta. 4. Eritromicina. I.
Bernardes, Andréa Moura, orient. II. Silva, Salatiel
Wohlmuth da, coorient. III. Título.

LAURA FRANZEN RAMOS

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA NA DEGRADAÇÃO DE ERITROMICINA

Este trabalho de conclusão de curso de graduação foi analisado e julgado adequado para a obtenção do título de Engenheira Ambiental e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora.

Aprovado em: ____ de _____ de ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi – Escola de Engenharia da UFRGS

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia – Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS

Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes – Escola de Engenharia da UFRGS

(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes e ao doutorando Salatiel Wohlmuth da Silva pela orientação.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) pela amizade e apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus pais, Elenara Franzen e Mauro Cunha Ramos, pelo contínuo apoio e paciência no desenvolvimento deste e de tantos outros trabalhos.

À minha tia, Liana Franzen, pela revisão.

Last but not least, ao Lucas Martinelli Tabajara pelo companheirismo e apoio, apesar da distância.

RESUMO

Uma parcela significativa de produtos químicos não é monitorada no ambiente nem tem regulamentação, como é o caso de muitos contaminantes de preocupação emergente. Entre eles, estão os antibióticos, que, acredita-se, contribuem para o desenvolvimento e disseminação de resistência bacteriana. A eritromicina é um antibiótico frequentemente identificado no ambiente, fazendo parte dos 10 grupos de substâncias prioritárias para monitoramento na União Europeia. Considerando que métodos convencionais de tratamento de efluentes frequentemente não removem totalmente esses poluentes, é necessário estudar outros métodos, como os processos oxidativos avançados. O presente estudo analisou o processo de fotocatalise heterogênea (FH) na remoção de eritromicina, avaliando a influência do fluxo de fótons emitido pelas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão de 125W (configuração FH1) e de 250W (FH2). Com o intuito de verificar se a eritromicina é passível de fotodegradação, foram realizados ensaios de fotólise direta (FD) utilizando a lâmpada de 250W. Os resultados mostraram que a lâmpada de 125W apresentou um menor fluxo de fótons que chega à superfície do catalisador e uma menor absorção pela solução inicial, quando comparado com os resultados obtidos para a lâmpada de 250W, o que irá influenciar na remoção e na rota de degradação da eritromicina. A redução de DQO ao final do tempo de tratamento (240min) foi de 10%, 19% e 49% para as configurações FH1, FH2 e FD enquanto que o COT apresentou redução de 3%, 27% e 46%, respectivamente. As configurações apresentaram uma cinética de primeira ordem com valores de constantes de reação de $0,0002\text{min}^{-1}$, $0,0013\text{min}^{-1}$ e $0,0025\text{min}^{-1}$ para FH1, FH2 e FD, respectivamente. Quanto ao consumo energético, as configurações que consumiram menos energia foram, em ordem, FD, FH2 e FH1. Observou-se ainda uma redução de pH durante os experimentos, o que pode ser indicativo da formação de subprodutos ácidos. Os melhores resultados apresentados por FH2 quando comparados com FH1 podem ser explicados pelo maior fluxo de fótons que atinge a superfície do catalisador e pela maior absorção de fótons da solução inicial, o que leva a uma maior remoção de eritromicina, tanto por radicais hidroxila gerados pelo processo de FH, quanto por fototransformação. Por outro lado, a configuração FD apresentou melhores resultados na degradação da eritromicina quando comparados com FH2. Sendo assim, é necessário investigar melhor o processo de FD e os caminhos de degradação da eritromicina. Além disso, é essencial avaliar a possível toxicidade dos produtos gerados nos processos antes que eles possam ser considerados uma alternativa para a remoção de eritromicina, e, especialmente, antes de sua utilização em efluentes reais.

Palavras-chave: processos oxidativos avançados; fotocatalise heterogênea; fotólise direta; eritromicina.

ABSTRACT

A significant number of chemicals used nowadays are not monitored in the environment nor do they have their emission regulated. This is the case for many contaminants of emerging concern, among which are antibiotics, whose presence may contribute to the development and spread of bacterial resistance. Erythromycin is an antibiotic that has often been identified in the environment and it is among the 10 priority groups of substances for monitoring in the European Union. Considering that conventional methods for effluent treatment fail to completely remove these pollutants, other methods, such as advanced oxidative processes, must be studied. The present study analyzed the process of heterogeneous photocatalysis applied to the removal of erythromycin, and evaluated the influence of the photon flux emitted by 125W or 250W high pressure mercury-vapor lamps (configurations FH1 and FH2, respectively). Direct photolysis (FD) assays were also performed using the 250W lamp, in order to evaluate if erythromycin can undergo photodegradation. Results showed that the 125W lamp provided a lower photon flux reaching the catalyst, as well as a lower UV absorption by the initial solution than the 250W lamp, which will influence erythromycin removal and degradation pathways. The COD reduction at the end of treatment time (240min) was 10%, 19% and 49% for FH1, FH2 and FD configurations. COT presented a 3%, 27% and 46% reduction, respectively. All configurations presented first-order kinetics, with reaction constants values of 0.0002, 0.0013 and 0.0025min⁻¹. Considering energy consumption, the best configurations followed the order: FD>FH2>FH1 respectively. During the experiments, there was also a pH reduction, which may be indicative of acid by-products formation. The better TOC and COD reductions for FH2 in comparison to FH1, can be explained by the higher photon flux reaching the catalyst surface, as well as the higher photon absorption by the initial solution, which leads to a higher erythromycin removal, both by hydroxyl radicals generated in the heterogeneous photocatalysis process and by phototransformation. On the other hand, FD resulted in a better erythromycin removal compared to FH2, which was not initially expected. Hence, further investigation of the direct photolysis process and erythromycin degradation pathways is required. Furthermore, it is essential to evaluate the possible toxicity of products generated during the different processes, before the studied processes can be considered an alternative for the removal of erythromycin, and, especially, before they are applied to actual effluents.

Keywords: advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis; direct photolysis; erythromycin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Vias de contaminação do ambiente por produtos farmacêuticos (PEREIRA et al., 2012).	14
Figura 2 – Fórmula estrutural da eritromicina (GIGUÈRE, 2013).....	16
Figura 3 – Formação da eritromicina-H ₂ O a partir da eritromicina (MAJER, 1981).....	17
Figura 4 – Classificação de materiais segundo a organização de suas bandas de energia (REXLAB, 2015).....	22
Figura 5 – Mecanismo simplificado para fotoativação de um catalisador semi-condutor (SURI et al., 1993).....	23
Figura 6 – Espectro de emissão das lâmpadas HPL-N de 125W e 250W.	26
Figura 7 – a) Catalisador composto de Ti/TiO ₂ ; b) Catalisador composto de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ (SILVA, 2013).	27
Figura 8 – Reator utilizado nos experimentos, onde 1 e 2 são a entrada e a saída do banho termostático, 3 e 4 são a entrada e saída do efluente, 5 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 6 é o bulbo de quartzo, 7 é o catalisador Ti/TiO ₂ e 8 é o catalisador Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ (SILVA, 2013).	27
Figura 9 – Curva de calibração para cálculo da DQO.	29
Figura 10 – Espectros de absorção: (a) solução mãe (1g/L) e (b) solução de trabalho (50mg/L).....	31
Figura 11 – DQO da solução em função do tempo de tratamento para as configurações FH1, FH2 e FD.....	33
Figura 12 – Evolução do COT com o tempo de tratamento para as configurações FH1, FH2 e FD.	35
Figura 13 – Cinéticas de reação para as configurações FH1, FH2 e FD.	36
Figura 14 – Comparação dos valores de DQO/DQO ₀ e COT/COT ₀ para as configurações: a) FH1; b) FH2; c) FD.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaio de fotocatalise heterogenea e fotólise direta realizados.	28
Tabela 2 – Intensidade de radiação e fluxo de fótons que chegam à superfície do catalisador através dos meios líquidos água destilada e deionizada ou solução inicial.	32
Tabela 3 – Constante aparente de reação, tempo de meia-vida e consumo energético para as configurações FH1, FH2 e FD.....	37
Tabela 4 – Resultados das análises de pH para as configurações FH1, FH2 e FD.	39

LISTA DE SIGLAS

BC – Banda de condução

BG – *Band gap*

BV – Banda de valência

COT – Carbono orgânico total

CPE – Contaminante de preocupação emergente

DQO – Demanda química de oxigênio

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FD – Fotólise direta

FEO – Fotoeletrooxidação

FH – Fotocatálise heterogênea

HPL-N – Lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão

POA – Processo oxidativo avançado

pH – Potencial de hidrogênio

USEPA – Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos

UV – Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	13
3.2	COMPOSTOS FARMACÊUTICOS	13
3.2.1	Antibióticos	14
3.2.2	Eritromicina.....	16
3.3	PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	18
3.4	PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO	20
3.5	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	SOLUÇÕES.....	25
4.2	RADIAÇÃO UV	25
4.3	SISTEMA EXPERIMENTAL.....	27
4.4	ENSAIOS DE OXIDAÇÃO	28
4.5	ANÁLISES	28
4.5.1	UV/Visível	28
4.5.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	28
4.5.3	Carbono orgânico total (COT)	29
4.5.4	pH	29
4.6	CÁLCULO DA CINÉTICA DE REAÇÃO	29
4.7	CÁLCULO DO CONSUMO ENERGÉTICO.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VISÍVEL.....	31

5.2	INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV E FLUXO DE FÓTONS	32
5.3	ANÁLISES DE DQO.....	33
5.4	ANÁLISES DE COT	34
5.5	CINÉTICA DE REAÇÃO E CONSUMO ENERGÉTICO	36
5.6	OXIDAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO SUBSTRATO	37
5.7	ANÁLISES DE PH.....	39
6	CONCLUSÕES	41
7	TRABALHOS FUTUROS	42
8	REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental é um tema que está cada vez mais em pauta em nossa sociedade. A produção e utilização de novos e diversos produtos químicos, nos mais diferentes setores, torna-se cada vez mais presente e importante, podendo levar à poluição do ambiente e trazer impactos negativos e muitas vezes inesperados. Muitos desses poluentes ainda não são monitorados ou regulamentados por lei, mesmo que possam oferecer riscos à saúde e aos ecossistemas. Esses poluentes, conhecidos como contaminantes de preocupação emergente (CPE), abrangem os mais diversos produtos químicos, incluindo produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal.

Entre os produtos farmacêuticos, podem ser citados os antibióticos, que têm sido encontrados em águas e efluentes em diversos países. Esses químicos são desenvolvidos para atuar sobre estruturas e sistemas celulares específicos e utilizados no tratamento e prevenção de infecções humanas e veterinárias. No entanto, podem levar a efeitos adversos e tóxicos a diversas espécies, incluindo espécies não-alvo. Ainda, muitos autores acreditam que a liberação de antibióticos no ambiente pode contribuir para o agravamento do desenvolvimento e disseminação de resistência a antibióticos, que tem se tornado um problema cada vez mais presente. Um dos grupos de antibióticos que vem sendo estudado é o dos macrolídeos, que faz parte das 10 substâncias ou grupos de substâncias prioritários para monitoramento na União Europeia (UE, 2015). Entre os macrolídeos incluídos nessa lista, está a eritromicina, um contaminante particularmente importante por ser frequentemente encontrado em efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) e no ambiente.

Um agravante quanto à presença de antibióticos e outros CPEs em efluentes é o fato de que, frequentemente, métodos tradicionais de tratamento falham na sua remoção. Por essa razão, outros métodos de tratamento têm sido estudados, como os processos oxidativos avançados (POA). Estes métodos apresentam diversas vantagens, levando muitas vezes à mineralização de substâncias recalcitrantes e podendo ser utilizados em combinação com métodos tradicionais. Entre os POAs pode-se citar a fotocatalise heterogênea (FH), que se constitui na irradiação de um catalisador sólido para a formação de espécies reativas que irão interagir com os contaminantes, levando a sua degradação. Assim, o presente trabalho propõe-se a avaliar a degradação do antibiótico eritromicina pelo processo de FH.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tendo em vista a identificação frequente de antibióticos em águas superficiais e efluentes, bem como os possíveis efeitos adversos que estes compostos podem ter se liberados no ambiente, este trabalho tem como objetivo geral avaliar a aplicação da FH na degradação da eritromicina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar dois diferentes fluxos de fótons emitidos pelas lâmpadas de 125W e de 250W no processo de FH para degradação de eritromicina;
- Avaliar se a eritromicina sofre fototransformação;
- Avaliar a redução da demanda química de oxigênio;
- Avaliar a mineralização da eritromicina;
- Avaliar a cinética de mineralização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

O termo “contaminantes emergentes” era usado desde os anos 1990 pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA OW/ORD, 2008), entretanto, como definido por Sauvé & Desrosiers (2014), contaminantes emergentes são aqueles que surgiram recentemente. Assim, os autores defendem a utilização do termo atualmente preferido pela USEPA: contaminantes de preocupação emergente, os quais podem ser encontrados no ambiente há algum tempo, mas cuja preocupação foi recentemente levantada. Frequentemente, esses compostos não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina, nem estão sujeitos a critérios regulatórios e legislação, ainda que listas de monitoramento e recomendações para a determinação de critérios de qualidade da água envolvendo esses contaminantes venham sendo desenvolvidas (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014; UE, 2015; USEPA OW/ORD, 2008).

A preocupação com CPEs deve-se ao uso generalizado de muitos desses compostos, à suspeita ou à recente identificação de sua presença em diferentes nichos do ambiente e à possibilidade de que sua persistência ou toxicidade alterem o metabolismo de seres vivos (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014; USEPA OW/ORD, 2008). Muitos desses compostos podem ser perturbadores endócrinos que, mesmo em baixos níveis de exposição, afetam os níveis e o funcionamento de hormônios, podendo inclusive prejudicar a reprodução de seres vivos. Ainda, a exposição a esses produtos durante estágios iniciais de vida pode levar a efeitos de longo prazo na vida adulta (USEPA, 2015). Os CPEs incluem pesticidas, fragrâncias, plastificantes, hormônios, retardantes de chama, produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014; USEPA, 2015; USEPA OW/ORD, 2008).

3.2 COMPOSTOS FARMACÊUTICOS

Os produtos farmacêuticos, apesar de serem consumidos há muito tempo, surgem como contaminantes de preocupação emergente somente nas duas últimas décadas (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Devido a esforços para identificar compostos orgânicos antropogênicos ao nível de ng/L no ambiente, compostos farmacêuticos ativos vêm sendo documentados em efluentes e corpos receptores de diferentes partes do mundo (NAKADA et al., 2007). A preocupação com esses compostos advém de sua contínua liberação, de sua persistência e da possibilidade de efeitos não intencionais a espécies não-alvo, como bioacumulação e efeitos ecotoxicológicos, existindo ainda a possibilidade de formação de metabólitos e produtos de degradação que podem ser inclusive mais tóxicos do que o

composto original (HUERTA; RODRÍGUEZ-MOZAZ; BARCELÓ, 2012; XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010).

3.2.1 Antibióticos

Entre os muitos produtos farmacêuticos, estão os antibióticos, que são utilizados para tratar e prevenir infecções em humanos e animais. Ainda, alguns antibióticos são utilizados como promotores de crescimento na criação de animais, na aquicultura, na fruticultura e na apicultura (CHOW; WALDRON; GILLINGS, 2015; HIRSCH et al., 1999; KÜMMERER, 2009a; MIAO et al., 2004; SEGURA et al., 2009). Esses compostos podem ser introduzidos no ambiente por meio de resíduos e efluentes industriais, armazenamento e disposição impróprios de medicamentos, ou lixiviados de aterros (Figura 1). Uma das mais importantes vias, entretanto, é a liberação desses compostos em excrementos animais e humanos (HIRSCH et al., 1999; KÜMMERER, 2009a; PEREIRA et al., 2012; SEGURA et al., 2009).

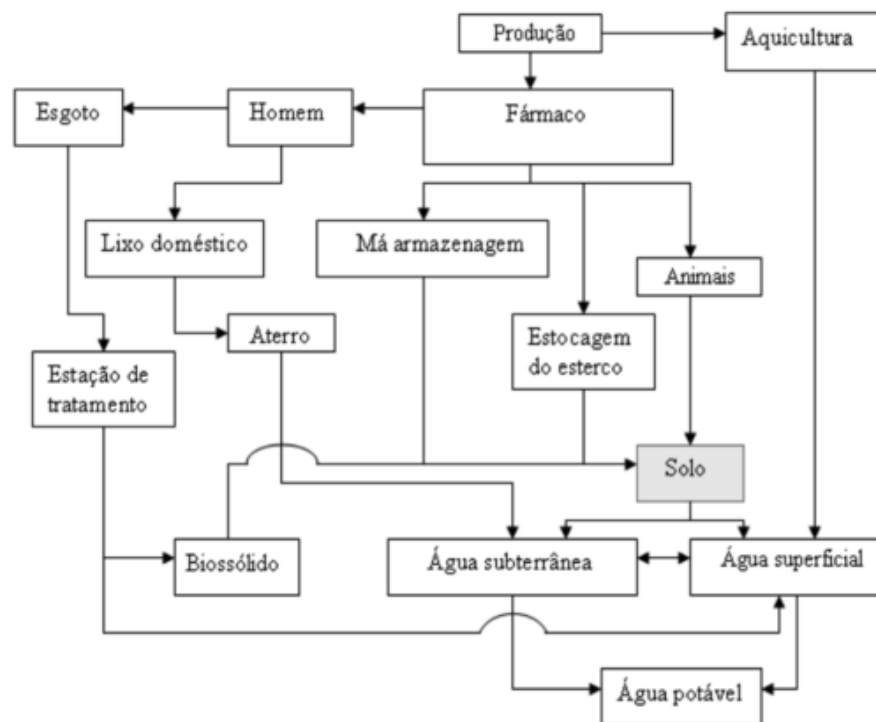


Figura 1 – Vias de contaminação do ambiente por produtos farmacêuticos (PEREIRA et al., 2012).

Os antibióticos são parcialmente metabolizados e a taxa de metabolização depende de cada composto. Estudo na Alemanha indica que cerca de 70% dos antibióticos consumidos são excretados sem metabolização (KÜMMERER, 2009a), de modo que tanto o fármaco original quanto seus metabólitos chegam a ETEs. Durante o tratamento, muitos desses compostos são apenas parcialmente removidos, de forma que a liberação dos efluentes pode provocar contaminação do ambiente aquático (HIRSCH et al., 1999; KÜMMERER, 2009a;

XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010). A utilização de dejetos animais ou humanos ou, ainda, de biossólidos provenientes de ETEs, como fertilizantes pode também contaminar o solo, e o escoamento superficial sobre esses terrenos é outra fonte de contaminação de águas superficiais (HIRSCH et al., 1999; KÜMMERER, 2009a; MIAO et al., 2004; PEREIRA et al., 2012). A aplicação pode afetar inclusive águas subterrâneas, devido à percolação e recarga de aquíferos (HIRSCH et al., 1999).

Devido ao seu uso disseminado, os antibióticos estão entre as classes farmacêuticas mais frequentemente observadas em águas residuais (HE et al., 2015), sendo também encontrados em águas superficiais. Apesar de existirem muitos estudos sobre a ocorrência desses compostos em países de alta renda, há uma quantidade muito menor de análises em países de baixa e média renda (SEGURA et al., 2009). Ainda assim, diversos estudos têm relatado a presença de antibióticos em águas superficiais e/ou efluentes de ETEs em países como Estados Unidos, Canadá, Austrália, Portugal, Alemanha, China e Brasil. Os compostos encontrados pertencem a diferentes classes, incluindo macrolídeos, e estão frequentemente na faixa de ng/L, mas concentrações de até 6µg/L em efluentes de ETE e 2µg/L em águas superficiais foram encontradas (HE et al., 2015; HIRSCH et al., 1999; JIANG et al., 2013; KARTHIKEYAN; MEYER, 2006; LOCATELLI, 2011; MIAO et al., 2004; PEREIRA et al., 2015; WATKINSON et al., 2009).

A presença de antibióticos no ambiente inclui, além de preocupações comuns a outros produtos farmacêuticos e CPEs, a possibilidade de que antibióticos modifiquem a comunidade de algas (que constituem a base da cadeia trófica em ambientes aquáticos) e a comunidade microbiana, afetando a degradação de matéria orgânica, inclusive em estações de tratamento (KÜMMERER, 2009a; MARTINEZ, 2009; WATKINSON et al., 2009). Existe também a possibilidade de efeitos tóxicos sinérgicos, antagônicos ou aditivos quando dois ou mais antibióticos são combinados (CHRISTENSEN; INGERSLEV; BAUN, 2006). Contudo, talvez a maior relevância de antibióticos no ambiente seja a possibilidade de sua presença acelerar o desenvolvimento e disseminação de bactérias resistentes a esses compostos, incluindo bactérias patogênicas (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016; MARTINEZ, 2009), podendo levar a enfermidades que são cada vez mais difíceis de tratar (HIRSCH et al., 1999), ou que não são tratáveis com antibióticos.

Na esfera de tratamento médico, sabe-se que a aplicação de antibióticos, especialmente em longo prazo e em doses que não inibem ou matam todas as bactérias sensíveis, favorece a predominância de bactérias resistentes e a transferência de genes de resistência (KÜMMERER, 2009b). Apesar de não existir vasto conhecimento sobre os

impactos de concentrações mais baixas de antibióticos, como aquelas encontradas no ambiente como um todo (HIRSCH et al., 1999), alguns estudos indicam correlação entre a concentração de alguns antibióticos e genes de resistência (GAO et al., 2015; HUERTA et al., 2013; JIANG et al., 2013), bem como aumento na frequência de transferência de dado plasmídeo de resistência quando culturas bacterianas foram expostas a concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ de certos antibióticos (KIM et al., 2014).

Alguns autores acreditam que a liberação de bactérias já resistentes em efluentes seja mais importante do que a emissão de antibióticos em si, e que a desinfecção do efluente seria mais importante do que a remoção de antibióticos (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016; KÜMMERER, 2009b). Entretanto, a não regulamentação do lançamento desses compostos no ambiente “poderia levar à intensificação de um problema que já atingiu graves proporções” (BENGTSSON-PALME; LARSSON, 2016). Dessa forma, considerando a frequente detecção de antibióticos em efluentes, seus efeitos tóxicos e a possibilidade de intensificação de seleção de resistência, é imperativo o princípio da precaução. Assim, é de extrema importância que se desenvolvam métodos para a remoção de antibióticos em efluentes.

3.2.2 Eritromicina

A eritromicina é um antibiótico do grupo dos macrolídeos, que têm um anel central de lactona com 12 a 16 átomos. Na eritromicina (Figura 2), esse anel contém 14 átomos, e a ele se ligam cetonas e amino-açúcares (GIGUÈRE, 2013). O composto apresenta fórmula molecular $\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{NO}_{13}$, peso molecular de 733,9, pK_a de 8,8 e é solúvel em água (2g/L), etanol, acetona, clorofórmio, acetonitrila e etil-acetato (SIGMA-ALDRICH, [s.d.]).

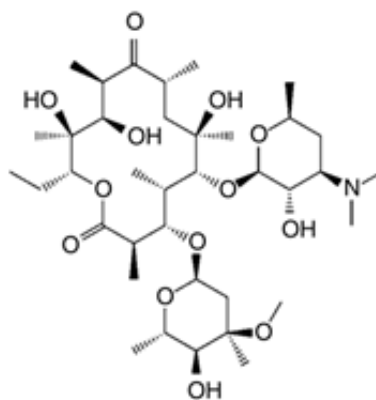


Figura 2 – Fórmula estrutural da eritromicina (GIGUÈRE, 2013).

A eritromicina é efetiva contra bactérias gram-positivas e algumas bactérias gram-negativas, como espiroquetas. Suas propriedades antibióticas são devidas à inibição da síntese

proteica bacteriana (CHRISTENSEN; INGERSLEV; BAUN, 2006; JESSICK, 2010). É considerada um antibiótico de amplo espectro (JESSICK, 2010), tendo um espectro similar ou um pouco maior do que a penicilina, sendo frequentemente indicada para pessoas que têm uma alergia severa a esse composto (FAKHRI et al., 2016). A droga também é utilizada em aquicultura (CHRISTENSEN; INGERSLEV; BAUN, 2006) e na criação de aves e gado, tanto na prevenção de doenças quanto para a promoção de crescimento (JESSICK, 2010).

A excreção de macrolídeos se dá especialmente pela bile e pelas fezes (50-67%) (MCARDELL et al., 2003). A excreção de eritromicina inalterada é de mais de 60% (HIRSCH et al., 1999), sendo a excreção urinária de 5-10% (MCARDELL et al., 2003). A eritromicina é altamente suscetível à degradação por ácidos gástricos (GIGUÈRE, 2013), resultando em um metabólito com uma aparente perda de água conhecido como eritromicina-H₂O (Figura 3) (MCARDELL et al., 2003). Essa perda provavelmente também ocorre no ambiente (HIRSCH et al., 1999), sendo a eritromicina-H₂O a forma analisada na maioria dos estudos (FAN et al., 2009).

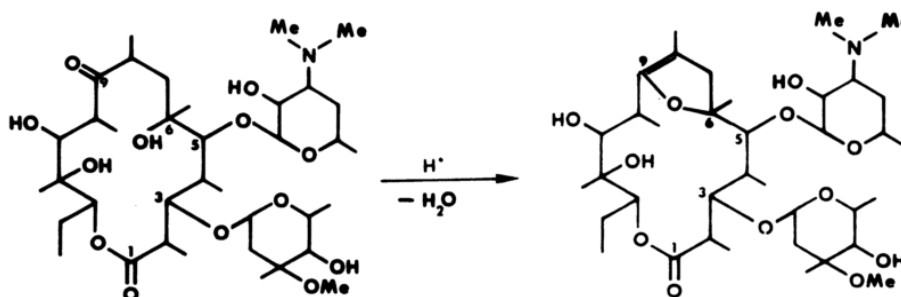


Figura 3 – Formação da eritromicina-H₂O a partir da eritromicina (MAJER, 1981).

Apesar de alguns trabalhos indicarem que a eritromicina-H₂O não exibe propriedades antibióticas (HIRSCH et al., 1999; MAJER, 1981), existem estudos indicando sua capacidade de induzir resistência (FAN et al., 2009; MAJER, 1981). Um estudo com *Staphylococcus aureus* observou que o efeito inibitório (antibiótico) ocorreu quando da presença de eritromicina, mas não de eritromicina-H₂O. Entretanto, o mesmo estudo identificou indução de resistência à carbomicina, por meio de distorções na zona inibitória desse antibiótico em meio de cultura sólido, tanto pela eritromicina, quanto pela eritromicina-H₂O. Ainda, foi identificada redução da atividade inibitória da eritromicina quando adicionada a culturas cujas bactérias foram previamente expostas à eritromicina-H₂O. Esse fato é considerado um indicativo do desenvolvimento de resistência à eritromicina devido à influência de eritromicina-H₂O (MAJER, 1981).

É importante ressaltar a grande prescrição de eritromicina na maioria dos países. No Canadá, por exemplo, os macrolídeos são o segundo grupo mais prescrito entre os

antibióticos, sendo a eritromicina a terceira droga mais prescrita desse grupo (MIAO et al., 2004). Macrolídeos e sulfonamidas são os antibióticos de maior prevalência no ambiente em níveis de alguns microgramas por litro (ESTÉVEZ et al., 2005). Particularmente, a eritromicina-H₂O foi encontrada na maioria das águas superficiais e dos efluentes analisados em diversos países (FAN et al., 2009), sendo frequentemente encontrada em países como Alemanha, Canadá, Suíça, Estados Unidos, Austrália e China. As concentrações relatadas estão geralmente na faixa de ng/L ou µg/L, sendo encontradas concentrações de até 1,7µg/L em águas superficiais e de até 6µg/L em efluentes (FAIRBAIRN et al., 2016; GAO et al., 2015; HIRSCH et al., 1999; MCARDELL et al., 2003; MIAO et al., 2004; WATKINSON et al., 2009).

Tendo em vista o acima exposto, a eritromicina é um CPE particularmente relevante, incluído na lista de vigilância das substâncias prioritárias para monitoramento na União Europeia (UE, 2015). Dessa forma, conclui-se ser de particular importância que se desenvolvam estudos e métodos para remoção deste poluente durante o tratamento de efluentes.

3.3 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

Processos convencionais de tratamento de efluentes baseiam-se em processos físicos, químicos e biológicos. Os processos físicos constituem-se de separação, transição ou transferência de fase e separação molecular, incluindo tratamentos como filtração, sedimentação, destilação e adsorção. Apesar de apresentarem alta eficiência na remoção de alguns compostos e de permitirem a depuração do efluente, esses processos não degradam os contaminantes. Assim, a contaminação persiste nos resíduos secundários, muitas vezes de forma mais concentrada, ainda que em volume menor, fazendo com que esses ainda precisem ser adequadamente dispostos (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998; FREIRE et al., 2000).

Processos químicos utilizam produtos químicos e incluem tratamentos como coagulação, floculação e precipitação, que também possibilitam apenas uma mudança de fase dos contaminantes (FREIRE et al., 2000). Tem-se também a oxidação química de contaminantes, que visa sua mineralização a CO₂, H₂O e compostos inorgânicos, ou, no mínimo, sua conversão a compostos menos tóxicos (ANDREOZZI et al., 1999). Um agente oxidante conhecido é o cloro ativo, que pode ser utilizado na oxidação de certos compostos, mas é mais comumente utilizado como alvejante e biocida (SANTOS et al., 2009). Outros produtos empregados para oxidação e desinfecção são o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), mas limitações quanto a transferência de massa e custos para degradar os

compostos satisfatoriamente restringem sua utilização para degradação de contaminantes (BHATTACHARJEE; SHAH, 1998). Ainda, certos compostos têm alta estabilidade química e/ou dificilmente sofrem mineralização total, de forma que sistemas convencionais não são suficientemente efetivos para sua degradação (ANDREOZZI et al., 1999).

Finalmente, tem-se os processos biológicos, que são os mais frequentemente utilizados para tratamento de efluentes, tendo em vista sua capacidade de tratar grandes volumes e seu baixo custo. Processos biológicos levam à oxidação de compostos orgânicos através de sua utilização como substrato por microrganismos. Esses processos podem ser divididos em aeróbios, em que oxigênio molecular é utilizado como aceptor de elétrons, levando à formação de CO_2 e H_2O , e anaeróbios, que levam à formação de CO_2 e CH_4 , e nos quais o aceptor de elétrons é outra espécie que não o oxigênio molecular, como CO_2 , SO_4^{2-} e NO_3^- (FREIRE et al., 2000). Entretanto, processos biológicos também apresentam inconvenientes devido à necessidade de grande área superficial, à sensibilidade dos processos a condições do meio (pH, temperatura, nutrientes) e características do efluente (presença de compostos tóxicos), à formação de grande quantidade de biomassa, principalmente em processos aeróbios, e aos longos tempos de retenção (FREIRE et al., 2000; HUANG; DONG; TANG, 1993). Finalmente, existem compostos resistentes a processos biológicos (ANDREOZZI et al., 1999), como diversos antibióticos, que podem inclusive afetar o tratamento pela modificação da comunidade microbiana.

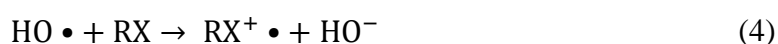
Apesar de importantes para a remoção de contaminantes, métodos convencionais são projetados para eliminar sólidos, contaminantes particulados, nutrientes e matéria orgânica biodegradável solúvel, de forma que são frequentemente ineficientes na remoção de produtos farmacêuticos solúveis pouco biodegradáveis (NAKADA et al., 2007). Esse é o caso de antibióticos, já que, observando-se as análises quanto à sua presença no ambiente aquático e em efluentes de ETEs apresentados nos tópicos anteriores, os processos usuais utilizados para tratamento de efluentes não removem completamente esses compostos (HIRSCH et al., 1999; SEGURA et al., 2009). A eficiência de remoção depende do tipo de tratamento de cada ETE e dos antibióticos específicos, mas em certos casos eficiências abaixo de 50% foram relatadas (PEREIRA et al., 2015).

Dessa forma, nota-se a necessidade do desenvolvimento de tecnologias capazes de remover esses compostos mais eficientemente, tais como os processos oxidativos avançados.

3.4 PROCESSOS AVANÇADOS DE TRATAMENTO

Processos oxidativos avançados envolvem a utilização de espécies reativas, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), para degradação de compostos orgânicos a vários produtos intermediários de reação até chegar a produtos finais inertes, com mineralização dos compostos (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; VINODGOPAL et al., 1998). O $\text{HO}\cdot$ é uma espécie extremamente reativa e não-seletiva (ANDREOZZI et al., 1999; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011) que pode ser gerado por uma variedade de métodos (FREIRE et al., 2000; VINODGOPAL et al., 1998).

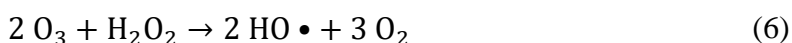
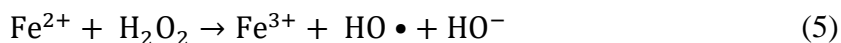
O radical hidroxila oxida compostos orgânicos principalmente por abstração de hidrogênio (Equação (1)), gerando radicais orgânicos ($\text{R}\cdot$), que reagem com oxigênio molecular (Equação (2)). Isso inicia reações de oxidação em cadeia, que eventualmente levam à mineralização dos compostos. Também é possível que os compostos (RX) sejam oxidados por adição eletrofílica (Equação (3)), ou por transferência de elétrons para o radical hidroxila (Equação (4)) com posterior transferência de um próton, formando um radical orgânico que segue a cadeia de reações desencadeada pela Equação (2) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



POAs têm como vantagens: a degradação de substâncias tóxicas, recalcitrantes ou não-biodegradáveis, podendo ser integrados como etapa anterior ou posterior de tratamentos biológicos e físico-químicos convencionais; a versatilidade na forma de produção do radical hidroxila, possibilitando a adaptação a tratamentos específicos; as altas constantes de reação (elevada cinética de reação); a possível mineralização total dos contaminantes, evitando a necessidade de disposição final; e, em alguns casos, a menor utilização de energia e/ou não adição de produtos químicos (ANDREOZZI et al., 1999; HEBERLE, 2016; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; SILVA, 2013). As desvantagens compreendem a possibilidade de formação de produtos de degradação mais tóxicos que seu precursor, um maior tempo de retenção em alguns casos e a necessidade de mão de obra qualificada (HEBERLE, 2016). Tendo em vista a utilização de energia e, em alguns casos, reagentes caros, a aplicação de POAs a efluentes com alta demanda química de oxigênio (DQO) é limitada. Entretanto, a combinação desses métodos com métodos tradicionais é adequada e muito atrativa para determinados efluentes e objetivos, se os apropriados estudos e projeto do

tratamento forem realizados (ANDREOZZI et al., 1999; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Existem dois tipos de sistemas de POAs: homogêneos e heterogêneos. Os sistemas homogêneos não utilizam catalisador na forma sólida (HEBERLE, 2016; SILVA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004), sendo os radicais hidroxila gerados pela utilização de oxidantes como H_2O_2 e O_3 em conjunto ou não com luz ultravioleta (UV), reagente de Fenton (mistura de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio), ultrassom (sonoquímica), feixe de elétrons, plasma e radiólise (FREIRE et al., 2000; SILVA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; VINODGOPAL et al., 1998). As Equações (5), (6), (7) e (8) demonstram a formação do radical pelo uso de reagente de Fenton e sistemas $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, respectivamente (ANDREOZZI et al., 1999; HEBERLE, 2016; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



A utilização de radiação para promover diretamente a oxidação dos compostos orgânicos, apesar de não caracterizar um POA, é outro mecanismo por meio do qual poluentes podem ser degradados, conhecido como fotólise direta (FD). Reações de foto-oxidação ocorrem pela excitação eletrônica do composto por incidência de radiação UV (Equação (9)) e transferência de elétron para oxigênio molecular (Equação (10)), com posterior recombinação dos íons radicais ou hidrólise do cátion radical. Outra possibilidade é que a foto-oxidação se dê por homólise (Equação (11)), formando radicais orgânicos ($\text{R} \bullet$) que reagem com oxigênio (Equação (2)) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). A fotólise geralmente tem eficiência mais baixa do que a geração de radicais hidroxila, de forma que ela é mais utilizada em estudos teóricos ou comercialmente para desinfecção (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).



Finalmente, têm-se os processos heterogêneos, que utilizam catalisadores sólidos para acelerar as reações, geralmente óxidos semicondutores (HEBERLE, 2016; SILVA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Como nos processos homogêneos, os heterogêneos também

podem ser irradiados com UV ou não. Os processos sem irradiação incluem eletro-Fenton, em que reações de Fenton ocorrem após formação de H_2O_2 por redução de oxigênio através da aplicação de potencial (eletrólise) (HUANG; DONG; TANG, 1993). Entre os processos com irradiação, pode-se citar a FH, explicada em mais detalhe no tópico seguinte.

3.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo de FH é caracterizado por utilizar um catalisador, usualmente um semicondutor, que pode ser fotoexcitado e conduzir reações fotocatalíticas na sua superfície. Alguns materiais possuem duas zonas energéticas: a banda de valência (BV), que tem menor energia e não permite movimentação de elétrons, e a banda de condução (BC), que apresenta maior energia e permite movimentação livre de elétrons. De acordo com a ocorrência de descontinuidade (*band-gap*, BG) entre essas duas zonas, os diferentes materiais podem ser classificados em condutores (como metais), semicondutores e isolantes (Figura 4) (REXLAB, 2015).

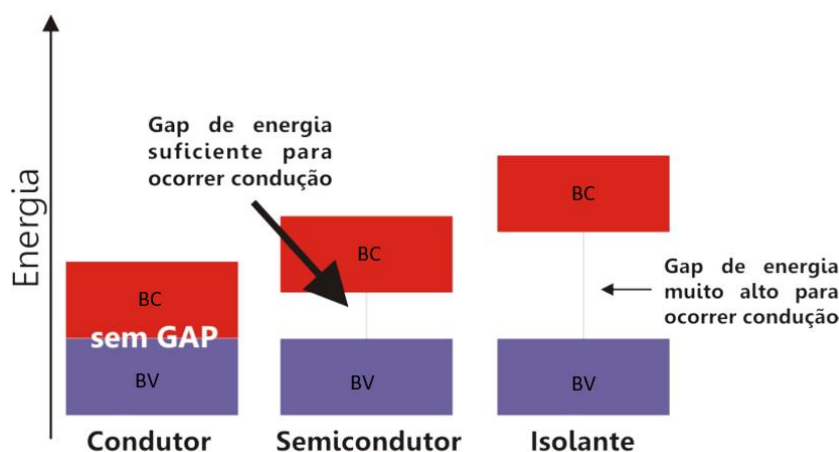
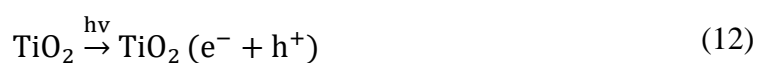


Figura 4 – Classificação de materiais segundo a organização de suas bandas de energia (REXLAB, 2015).

No processo de FH, quando da irradiação UV/Visível de semicondutores, a absorção de um fóton com energia suficiente leva à promoção do elétron da BV para a BC, formando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) (FREIRE et al., 2000; HEBERLE, 2016; SURI et al., 1993; SILVA, 2013; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). A Equação (12) representa a excitação do semicondutor (exemplificado como dióxido de titânio, TiO_2) e formação do par e^-/h^+ (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



O par e^-/h^+ pode sofrer recombinação no interior da estrutura do óxido ou na superfície, como observado na Figura 5, o que leva à liberação de energia térmica ou produção de luminescência e à desativação do semicondutor (SURI et al., 1993; ZIOLLI;

JARDIM, 1998). Quando isso não ocorre, são mantidos na superfície do catalisador sítios redutores e oxidantes, que podem catalisar reações químicas (FREIRE et al., 2000).

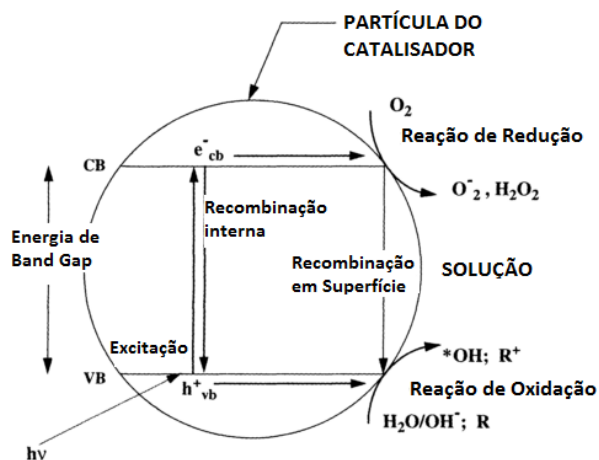
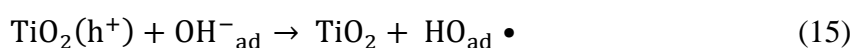
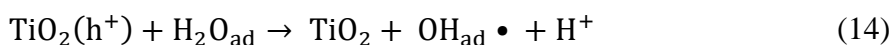
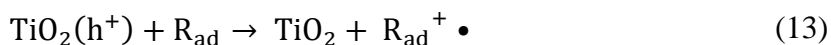
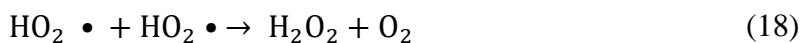
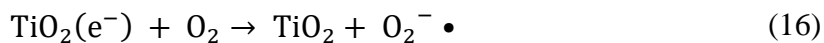


Figura 5 – Mecanismo simplificado para fotoativação de um catalisador semi-condutor (SURI et al., 1993).

Na BV do semiconductor, podem ocorrer reações de oxidação, com transferência de elétron das moléculas adsorvidas ao catalisador (R_{ad} , H_2O_{ad} e OH^-_{ad}) para a lacuna ($TiO_2(h^+)$). Tanto o substrato orgânico (R) quanto o solvente (H_2O e OH^-) podem ser oxidados (Equações (13), (14) e (15)), mas devido à maior concentração de H_2O e OH^- adsorvido ao catalisador, a reação com o solvente é geralmente mais importante (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



Já na BC, podem ocorrer reações de redução de oxigênio, formando ânion superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (Equação (16)). A partir do ânion superóxido pode formar-se H_2O_2 (Equações (17) e (18)), a partir do qual pode se formar radical hidroxila (Equação (19)) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; ZIOLLI; JARDIM, 1998). Esse radical, como citado anteriormente, é o principal responsável pela oxidação dos compostos orgânicos.



Existem diversos semicondutores que podem ser utilizados como catalisadores, incluindo TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; ZIOLLI; JARDIM, 1998). TiO_2 é um óxido particularmente interessante tendo em vista suas propriedades que incluem: baixo custo, alta estabilidade química e fótica, insolubilidade em água, biocompatibilidade e não toxicidade (FREIRE et al., 2000; KHAN et al., 2014). Assim, esse é um dos fotocatalisadores mais utilizados para fotodegradação de compostos orgânicos (FREIRE et al., 2000).

Finalmente, é interessante notar que a fotocatalise pode empregar fotocatalisadores em suspensão ou suportados, imobilizados em um substrato. A desvantagem na utilização de suspensões é a necessidade de uma etapa de recuperação do catalisador depois do tratamento, aumentando o tempo e custo do processo, de forma que diversos estudos têm investigado a utilização de catalisador imobilizado (SILVA et al., 2016a).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho empregou catalisadores imobilizados para avaliar o processo oxidativo avançado de FH na degradação do antibiótico eritromicina. Realizaram-se ensaios de FH utilizando duas diferentes configurações (dois fluxos de fótons), bem como ensaios de FD para avaliar se a eritromicina é passível de fototransformação. As soluções resultantes foram analisadas por diferentes métodos analíticos.

4.1 SOLUÇÕES

A solução mãe foi preparada diluindo 1g de eritromicina (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) em água destilada e deionizada, para um volume final de 1L, resultando em uma solução de pH 8,9. As soluções iniciais utilizadas em cada ensaio foram preparadas retirando-se uma alíquota de 200mL da solução mãe e diluindo-a em água destilada e deionizada para um volume final de 4L, resultando em uma concentração final de 50mg/L. Apesar de as concentrações de antibióticos em efluentes de ETEs e em águas superficiais estarem na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L , optou-se pela concentração mais alta de 50mg/L para permitir e facilitar a avaliação do processo de degradação da eritromicina com os métodos analíticos utilizados neste estudo.

O pH natural da solução de trabalho variou entre 6,5 e 7,4, devido a variações na água destilada e deionizada utilizada. O pH pode alterar a carga superficial do catalisador, bem como a estrutura molecular de certos compostos orgânicos, influenciando nos fenômenos de adsorção e interação entre o catalisador e as moléculas de substrato, podendo afetar na taxa de degradação fotocatalítica (PISCOPO; ROBERT; WEBER, 2001; WANG et al., 2008). Dessa forma, para diminuir a influência desse parâmetro, o pH da solução inicial foi ajustado para $7\pm 0,2$ antes do início do ensaio, utilizando-se soluções de 0,01M de H_2SO_4 ou 0,01M de NaOH.

4.2 RADIAÇÃO UV

Neste trabalho, foram utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (HPL-N) de 125W e 250W. A caracterização do espectro de emissão das lâmpadas foi realizada utilizando um espectrômetro Princeton Acton Spectra Pro 2300, com auxílio de uma fotomultiplicadora. A Figura 6 mostra o espectro das lâmpadas HPL-N de 125W e 250W nas regiões UV-B e UV-C. É possível observar que os espectros de emissão das duas lâmpadas são semelhantes, e que ambas emitem na região de 245-300nm, havendo um pico de emissão em 254nm.

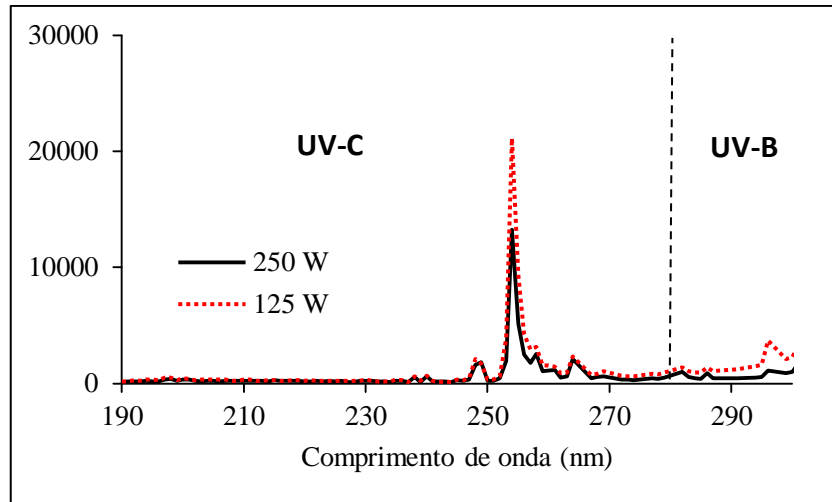


Figura 6 – Espectro de emissão das lâmpadas HPL-N de 125W e 250W.

As intensidades de radiação UV-C (E , em mW/cm^2) que chegam à superfície do catalisador foram medidas no comprimento de onda 254nm, para o qual as lâmpadas apresentam um pico de emissão, utilizando-se um aparelho *UV light meter* da *Instrutherm MRUR-203*. As medidas foram realizadas em dois meios aquosos, um contendo água destilada e deionizada e outro contendo a solução inicial.

Com os valores de E medidos é possível calcular o número de fótons (N_p , em $1/\text{m}^2\text{s}$) a partir da Equação (20).

$$N_p = \frac{E}{E_p} \quad (20)$$

onde E_p (J) é a energia de um fóton, calculada a partir da equação de Planck:

$$E_p = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (21)$$

sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s) e λ o comprimento de onda (m).

Finalmente, o fluxo de fótons (E_{qf}) pode ser representado em $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ conforme a Equação (22), onde N_A é o número de Avogrado ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) (SILVA et al., 2016b).

$$E_{qf} = \frac{N_p}{N_A} \quad (22)$$

Ainda, a dose de radiação (D), pode ser calculada a partir da intensidade de radiação por (SILVA, 2013):

$$D = E \times t_e \quad (23)$$

onde t_e é o tempo de exposição do efluente, calculado pela Equação (24).

$$t_e = \frac{t_t V_u}{V_t} \quad (24)$$

onde t_t é o tempo total do experimento, V_u é o volume útil do reator e V_t é o volume total de efluente a ser tratado.

4.3 SISTEMA EXPERIMENTAL

A solução de trabalho foi armazenada em um reservatório com capacidade de 4,5L, não exposto à radiação. Desse reservatório, a solução foi recirculada para o reator utilizando-se uma bomba peristáltica, com uma vazão média de 1L/min. O reator cilíndrico constitui-se de vidro borossilicato, com capacidade de 2L, e é anelar, sendo acoplado a um banho ultratermostato para controle de temperatura. No centro do reator foi posicionada a fonte de radiação UV, constituída das lâmpadas HPL-N de 125W ou 250W e seu respectivo reator, sem o bulbo de vidro, acoplada a um bulbo de quartzo. Em torno da fonte de radiação posicionaram-se os catalisadores, o que favorece a máxima irradiação da superfície catalítica (HEBERLE, 2016). O catalisador mais próximo da fonte de radiação é composto de Ti/TiO₂ e tem área superficial geométrica de 118cm² (Figura 7a). Já o semicondutor posicionado em torno desse, com um espaçamento de 0,5cm, é do tipo ADE[®], constituído de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ e tem área superficial geométrica de 475,2cm² (Figura 7b). A Figura 8 esquematiza o reator para melhor entendimento.

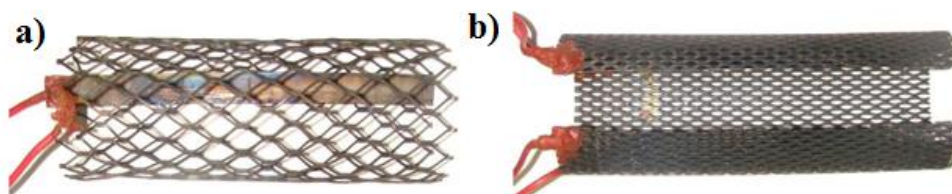


Figura 7 – a) Catalisador composto de Ti/TiO₂; b) Catalisador composto de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ (SILVA, 2013).

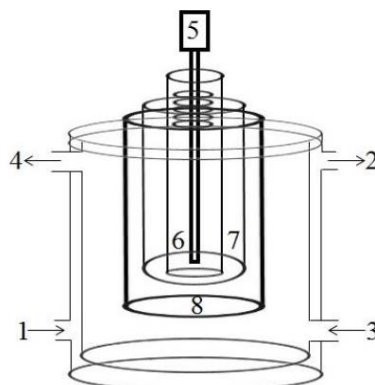


Figura 8 – Reator utilizado nos experimentos, onde 1 e 2 são a entrada e a saída do banho termostático, 3 e 4 são a entrada e saída do efluente, 5 é a lâmpada de vapor de mercúrio, 6 é o bulbo de quartzo, 7 é o catalisador Ti/TiO₂ e 8 é o catalisador Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ (SILVA, 2013).

4.4 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação e oxidação avançada foram realizados utilizando as configurações apresentadas na Tabela 1. Para os ensaios de FH, realizados em triplicata, foram avaliadas duas fontes de radiação (dois fluxos de fótons, conforme descrito no item 5.2 a seguir). Com o intuito de avaliar se a eritromicina sofre fototransformação e qual a efetiva participação dos catalisadores no processo de FH, realizaram-se também ensaios de FD.

Tabela 1 – Ensaios de fotocatalise heterogênea e fotólise direta realizados.

Configuração	Fonte de Radiação (W)	Catalisador	Tempo de tratamento (min)
FH1	125	Ti/TiO ₂ eTi/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	0, 60, 120, 180, 240
FH2	250	Ti/TiO ₂ eTi/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	0, 60, 120, 180, 240
FD	250	-	0, 60, 120, 180, 240

4.5 ANÁLISES

As amostras coletadas ao longo do processo, nos tempos de tratamento apresentados na Tabela 1, foram analisadas com relação a carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e potencial de Hidrogênio (pH). A amostra inicial foi também analisada por espectrofotometria de UV/Visível.

4.5.1 UV/Visível

Para avaliar a absorção de radiação pela eritromicina, a solução mãe e a solução de trabalho foram caracterizadas por espectrofotometria de UV/Visível (*T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd*). A análise foi realizada utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm e varreduras entre os comprimentos de onda 190 a 900nm.

4.5.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para determinação de DQO utilizou-se o método colorimétrico de refluxo fechado, conforme *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 1999) e um espectrofotômetro *T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd*. O método consiste na digestão das amostras pela utilização do oxidante dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em presença do catalisador sulfato de prata (Ag₂SO₄) e calor. Após digestão, acompanhou-se a diminuição da concentração de Cr₂O₇²⁻ medindo-se a absorção em 420nm, conforme preconizado pelo método para amostras com DQO menor do que 90mgO₂/L. Para cálculo da DQO, utilizou-se uma curva de calibração (Figura 9) previamente construída com soluções de biftalato de potássio com DQO conhecida.

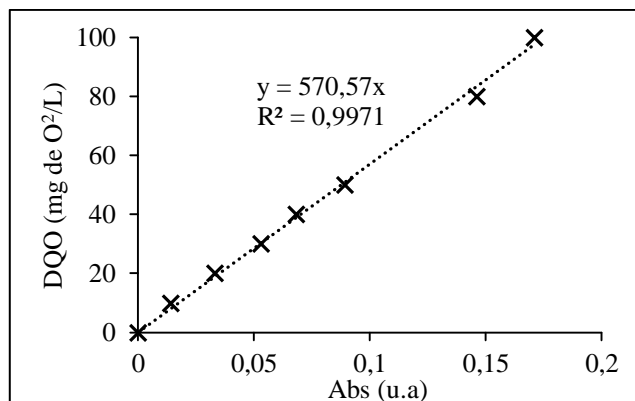


Figura 9 – Curva de calibração para cálculo da DQO.

4.5.3 Carbono orgânico total (COT)

O COT foi determinado pelo método *Non-Purgeable Organic Carbon* (NPOC) que se refere a átomos de carbono orgânico presentes sob forma não volátil na amostra, representando o carbono orgânico não-purgável (SILVA, 2013). Para tal, utilizou-se um aparelho *TOC-L CPH Shimadzu*.

4.5.4 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico, utilizando-se um pHmetro *Kasvi* de bolso com compensação automática de temperatura, calibrado previamente com soluções padrão tampões 7,0 e 4,0 (Merck).

4.6 CÁLCULO DA CINÉTICA DE REAÇÃO

A cinética da reação de mineralização de um composto pode ser calculada a partir da determinação do COT em diferentes tempos de tratamento. O modelo de Langmuir-Hinshelwood é o mais utilizado para explicar a cinética de processos catalíticos heterogêneos e pode ser simplificado a uma cinética de primeira ordem para baixas concentrações de substrato (Equação (25)) (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004; KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008). Apesar da definição de concentrações altas ou baixas variar consideravelmente com o sistema, frequentemente pode-se utilizar um limite de 100 mg/L (BOLTON et al., 2001).

$$\ln\left(\frac{COT}{COT_0}\right) = -k_{ap}t \quad (25)$$

onde COT_0 é o valor de COT inicial, COT é o valor de COT no tempo t (min), e k_{ap} é a constante de reação aparente de primeira ordem (min^{-1}). Assim, plotando-se um gráfico de $\ln(COT/COT_0)$ em função do tempo, tem-se uma reta cuja inclinação é igual à constante k_{ap} (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004).

A partir de k_{ap} também é possível calcular o tempo de meia-vida da substância, que representa o tempo necessário para degradação dos compostos à metade da concentração inicial, conforme a Equação (26) (HAMAD et al., 2016).

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_{ap}} \quad (26)$$

4.7 CÁLCULO DO CONSUMO ENERGÉTICO

A energia elétrica por ordem de magnitude (E_{EO} , em kWh/m³/ordem) pode ser calculada a partir da Equação (27), que permite a comparação entre o consumo energético de diferentes processos para baixas concentrações de contaminantes (BOLTON et al., 2001).

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)} \quad (27)$$

onde P é a potência (kW) e V é o volume tratado (L) no tempo t.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VISÍVEL

O espectro de absorção da solução mãe (1g/L de eritromicina) é apresentado na Figura 10a e o da solução inicial (50mg/L de eritromicina), na Figura 10b.

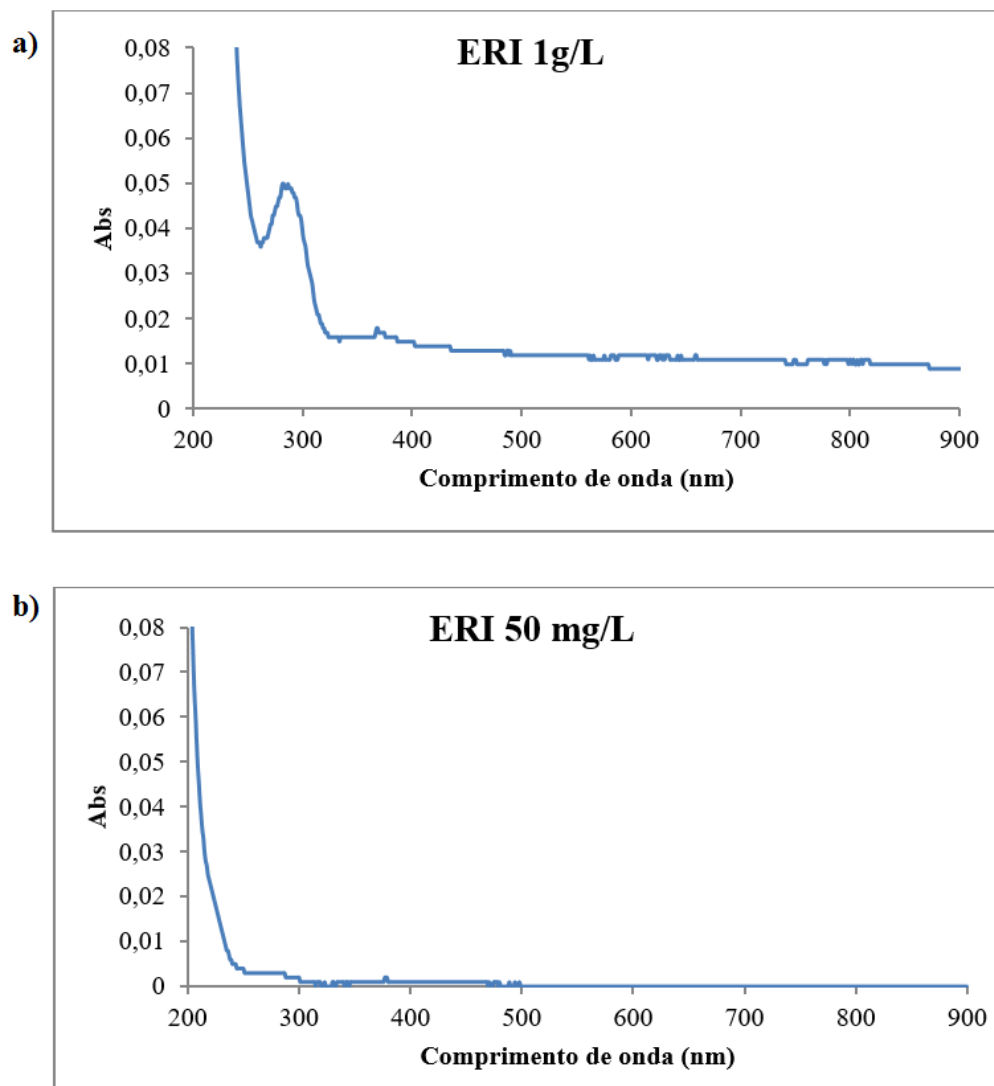


Figura 10 – Espectros de absorção: (a) solução mãe (1g/L) e (b) solução de trabalho (50mg/L).

No espectro da solução mãe observa-se um pico em 286nm. Isso está de acordo com resultados da literatura, que encontraram para a eritromicina uma fraca e larga banda de absorção no ultravioleta, com um pico em 285nm (TEPE; ST. JOHN, 1955). Entretanto, para a solução com concentração de 50mg/L, devido à maior diluição, não é possível observar no espectro o pico de absorção da eritromicina o que vai ao encontro dos resultados obtidos por Batchu et al. (2014), que também não observaram pico de absorção para uma solução de 5mg/L de eritromicina. Isso impediu que se utilizasse o método de espectroscopia de UV-

visível para determinação da concentração de eritromicina residual nas amostras obtidas durante os ensaios de oxidação.

Comparando-se os espectros de absorção da eritromicina com os espectros de emissão das lâmpadas (Figura 6), observa-se que os máximos de emissão das lâmpadas e de absorção da eritromicina não coincidem. Ainda assim, é esperado que ocorra fototransformação, já que a eritromicina apresenta absorção na faixa de 250-300nm, na qual as lâmpadas também apresentam emissão. Batchu et al. (2014), apesar de não observarem pico de absorção para a solução de 5mg/L, observaram fotodegradação da eritromicina ao utilizar lâmpadas de vapor de mercúrio (UV 254nm).

5.2 INTENSIDADE DE RADIAÇÃO UV E FLUXO DE FÓTONS

Os resultados da intensidade da radiação UV-C e do fluxo de fótons chegando à superfície do catalisador para as duas lâmpadas nos meios líquidos água destilada e deionizada ou solução contendo 50mg/L de eritromicina, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Intensidade de radiação e fluxo de fótons que chegam à superfície do catalisador através dos meios líquidos água destilada e deionizada ou solução inicial.

Potência da lâmpada (W)	Condição líquida	Intensidade de radiação (W/m ²)	Fluxo de fótons (mol/m ² s)
125	Água destilada e deionizada	30,0	0,64x10 ⁻⁴
	Solução inicial	29,5	0,63x10 ⁻⁴
250	Água destilada e deionizada	68,5	1,45x10 ⁻⁴
	Solução inicial	66,0	1,40x10 ⁻⁴

Observa-se na Tabela 2 que o fluxo de fótons em ambas as condições é maior para a lâmpada de 250W do que para a lâmpada de 125W. Como esperado, a emissão de fótons da lâmpada tem relação com sua potência. Para a lâmpada de 125W, comparando-se o fluxo de fótons que chega ao catalisador através de água destilada e através da solução de trabalho, não se observa diferença significativa. Já para a lâmpada de 250W, observa-se uma pequena diminuição no fluxo de fótons que chega ao catalisador. Esse decréscimo é condizente com os resultados encontrados por espectroscopia de UV/visível (Figura 10), ou seja, a eritromicina absorve radiação UV e, portanto, poderá sofrer fototransformação. Entretanto, essa absorção é pequena, não sendo esperado que a fototransformação da eritromicina seja uma rota preferencial de degradação. Silva et al. (2016b) também encontraram uma maior diminuição do fluxo de fótons para a lâmpada de 250W do que para a lâmpada de 125W, quando analisando uma solução contendo o surfactante 4-nonilfenol-etoxilato. Segundo esses autores,

uma absorção de fótons pelo efluente contribui para o processo de FD; por outro lado, considerando a pequena absorção de fótons pela solução, a maior parte dos fótons atinge o catalisador, favorecendo o processo de FH.

5.3 ANÁLISES DE DQO

A DQO representa a quantidade de oxigênio consumido para a oxidação de substâncias orgânicas em condições definidas (SILVA, 2013). Assim, uma diminuição da DQO com o tempo de tratamento indica oxidação dos poluentes durante o tratamento. A Figura 11 apresenta a evolução da DQO da solução em função do tempo de tratamento.

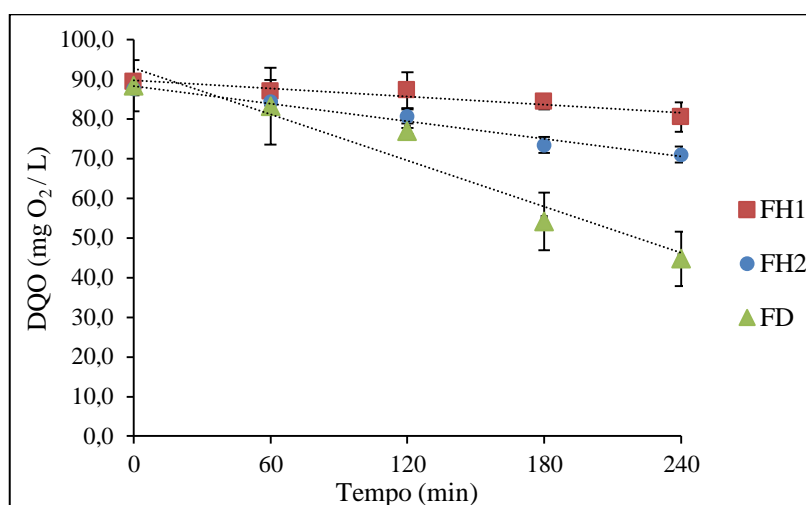


Figura 11 – DQO da solução em função do tempo de tratamento para as configurações FH1, FH2 e FD.

Observa-se na Figura 11 que as três configurações apresentam tendência de diminuição da DQO em função do tempo de tratamento, indicando que está ocorrendo a oxidação da eritromicina. Comparando-se FH1 e FH2, observa-se que a configuração FH2 resulta em uma maior redução da DQO (19%), enquanto a configuração FH1 apresentou 10% de redução. Isso é compatível com os resultados apresentados no item 5.2 “Intensidade de radiação UV e fluxo de fótons”, o qual mostrou que, para a configuração FH2, há um maior fluxo de fótons chegando à superfície do catalisador, bem como um maior fluxo de fótons absorvidos pela solução inicial, quando comparados aos resultados de FH1. Um maior fluxo de fótons sendo absorvidos pela solução inicial favorece o processo de FD; já o maior fluxo de fótons chegando à superfície do catalisador, favorece o processo de FH, causando uma maior formação de pares e^-/h^+ e, com isso, uma maior ocorrência de reações de oxidação/redução junto à superfície do catalisador, aumentando a formação de radicais $HO\bullet$ (WANG; TSAI; HSIEH, 1998), obtendo-se assim uma maior degradação da eritromicina.

Comparando-se as configurações FD e FH2 observa-se uma maior redução da DQO para a configuração FD, atingindo 49% de remoção ao final do tempo de tratamento. Heberle (2016) identificou maior degradação de um retardante de chama nos minutos iniciais de experimentos utilizando o processo de FD em comparação com o processo de FH e sugeriu que a configuração FD permite uma maior penetração da radiação no seio da solução, tendo em vista a disposição do catalisador em torno da fonte de radiação na configuração FH. Assim, é possível que a absorção de fótons pelo catalisador na configuração FH seja uma explicação para a menor degradação quando utilizada a configuração FH2, quando comparada à configuração FD.

A maior remoção de DQO quando utilizada a configuração FD não era inicialmente esperada, considerando a pequena absorção de fótons observada para a solução inicial de eritromicina. Entretanto, deve-se considerar a dose de radiação utilizada no presente estudo. A dose de radiação provida pela lâmpada HPL-N de 250W foi de $47,5\text{J}/\text{cm}^2$, calculada a partir da intensidade de radiação no comprimento de onda de 254nm na condição de solução (item 5.2). Um estudo realizado por Kim, Yamashita e Tanaka (2009) demonstrou que a remoção de 90% da concentração de claritromicina, um macrolídeo com estrutura muito similar à da eritromicina, poderia ser obtido pela aplicação de uma dose de radiação de $3,8\text{J}/\text{cm}^2$, utilizando lâmpadas com emissão em 254nm. Wols et al. (2013) observaram a remoção de 50% da concentração de eritromicina utilizando uma lâmpada com emissão na faixa 200-300nm ao aplicar energia de $0,5\text{J}/\text{cm}^2$ (dose UV média no intervalo de comprimentos de onda). Assim, é possível que a alta dose de radiação UV ($47,5\text{J}/\text{cm}^2$; 250W) aplicada à solução inicial contendo eritromicina tenha contribuído para a remoção de DQO na configuração FD.

Conforme exposto acima, diferentes hipóteses poderiam explicar a melhor remoção de DQO para a configuração FD comparada à configuração FH2. Entretanto, maior investigação é necessária para confirmar ou excluir estas hipóteses.

5.4 ANÁLISES DE COT

O COT é a medida da massa de carbono orgânico por unidade de volume da amostra. Assim, a redução do COT em ensaios de oxidação representa a mineralização dos compostos presentes no efluente, ou a quantidade de carbono orgânico que foi oxidada a CO_2 . A evolução do COT em função do tempo de tratamento para as três configurações é apresentada na Figura 12.

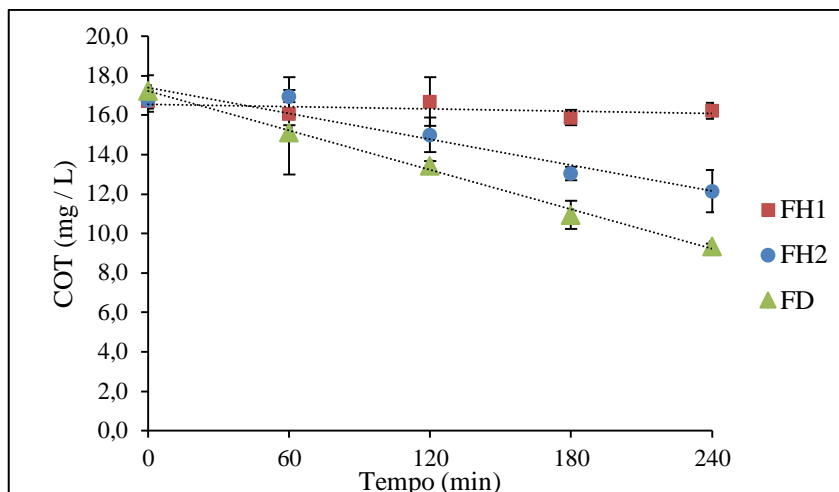


Figura 12 – Evolução do COT com o tempo de tratamento para as configurações FH1, FH2 e FD.

Observa-se na Figura 12 uma remoção linear do COT para as configurações FH2 e FD, indicando ocorrência de mineralização da eritromicina. Ao final do tempo de tratamento, obteve-se uma redução do COT de 27% e 46% para FH2 e FD, respectivamente. Entretanto, devido ao fato de que estudos com outros poluentes relatam uma maior mineralização quando da adição do catalisador no processo (CHUN; YIZHONG; HONGXIAO, 2000; SILVA, 2013; HEBERLE, 2016; KIM et al., 2006), esperava-se uma maior redução de COT para a configuração FH2 do que para FD. Como no caso da DQO, maior investigação é necessária para explicar esses resultados.

Para a configuração FH1, por outro lado, não se observa uma remoção de COT significativa com o passar do tempo. Há uma pequena oscilação, que pode ser devida à precisão do método. Se considerarmos as amostras final e inicial, obteve-se uma redução de cerca de 3% do COT. Assim, comparando-se as configurações FH1 (fluxo de fótons de $0,63 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$) e FH2 (fluxo de fótons de $1,40 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2\text{s}$), a remoção de COT é maior para a configuração FH2. Da mesma maneira que para a DQO, esse resultado é compatível com o maior fluxo de fótons em FH2.

Poucos estudos de degradação de eritromicina por fotocatalise foram encontrados na literatura e não foram encontrados estudos com catalisador suportado. Um estudo utilizando catalisadores em suspensão (250mg/L) encontrou, para os catalisadores Degussa P25 (TiO_2 70% anatase e 30% rutilo) e Hombikat UV 100 (TiO_2 100% anatase modificado), remoções de quase 90% de TOC após 90 e 150 min de tratamento, para volumes de 350mL contendo 10mg/L de eritromicina. Outros catalisadores apresentaram remoções inferiores, mas a maioria apresentou mais de 30% de remoção após 150min de tratamento (XEKOUKOULOTAKIS et al., 2010). A discrepância desses resultados com os encontrados

no presente estudo pode ter mais de uma explicação. Primeiramente, deve-se levar em conta que o volume tratado no presente estudo (4L) é muito maior; como esse maior volume de efluente é recirculado para o reator, é esperado que seja necessário um tempo maior para atingir uma dada remoção de eritromicina. Outro fator é o uso de catalisadores imobilizados no presente estudo. Apesar da significativa vantagem de catalisadores imobilizados, que não necessitam etapa de recuperação do catalisador, frequentemente a fixação do catalisador diminui sua eficiência, por razões como diminuição da superfície ativa e maior dificuldade de trocas com a solução (RACHEL; SUBRAHMANYAMB; BOULE, 2002). Finalmente, a concentração inicial do poluente pode afetar sua remoção: para certos poluentes, um aumento da concentração além de certo nível pode ser prejudicial, já que nesse caso os sítios ativos do catalisador estão cobertos pelo poluente, diminuindo a geração de radicais HO• (KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004). Xekoukoulatis et al. (2010) encontraram reduções menores de COT para maiores concentrações de eritromicina (65% versus 19% para concentrações de 5mg/L e 30mg/L, após 30min). Assim, é possível que a concentração utilizada no presente estudo tenha afetado negativamente o processo de fotocatalise heterogênea, diminuindo sua eficiência, o que também poderia explicar a maior eficiência na configuração FD.

5.5 CINÉTICA DE REAÇÃO E CONSUMO ENERGÉTICO

A Figura 13 apresenta o gráfico para cálculo das cinéticas de reação para as configurações FH1, FH2 e FD. Observa-se na figura que o \ln de COT/COT_0 é linear, comprovando que apresentam uma cinética de primeira ordem. Comparando-se FH1 e FH2, a constante de reação para a mineralização da eritromicina é maior quando se utilizou maior fluxo de fótons.

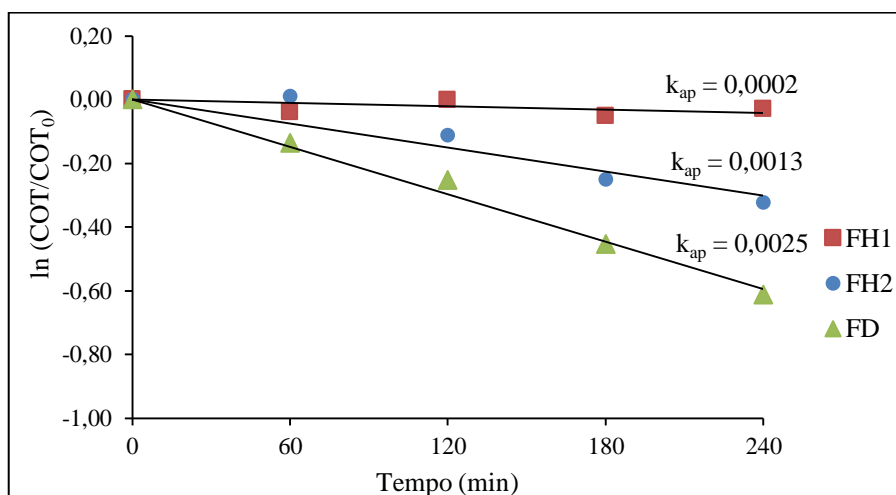


Figura 13 – Cinéticas de reação para as configurações FH1, FH2 e FD.

Para melhor comparação entre as configurações, a Tabela 3 apresenta os resultados para as constantes de reação, os tempos de meia-vida e os consumos energéticos por ordem de magnitude para mineralização da eritromicina.

Tabela 3 – Constante aparente de reação, tempo de meia-vida e consumo energético para as configurações FH1, FH2 e FD.

Configuração	k_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	E_{E0} ($\text{kWh}/\text{m}^3/\text{ordem}$)
FH1	0,0002	3465	4260
FH2	0,0013	533	779
FD	0,0025	277	408

Comparando-se as configurações FH1 e FH2, observa-se que o tempo de meia-vida para mineralização da eritromicina na configuração FH1 é 6,5 vezes maior do que para a configuração FH2, o que era esperado, tendo em vista o maior fluxo de fótons em FH2. Quanto ao consumo energético por ordem de grandeza, tem-se que, apesar da potência da lâmpada ser menor para a configuração FH1 (125W) do que para FH2 (250W), esse parâmetro é 5,5 vezes maior para FH1, devido à menor remoção de COT. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por (SILVA, 2013), que demonstra o efeito do fluxo de fótons na degradação do surfactante 4-nonilfenol-etoxilato. Nesse estudo, foi observado um menor tempo de meia-vida de substância quando utilizando um fluxo de fótons maior nos processos de FH e fotoeletrooxidação (FEO); para o processo FH, o estudo também observou um maior consumo energético por ordem de magnitude para a lâmpada de menor potência. Ainda, outro estudo demonstrou que diferentes valores nos fluxos de fótons podem levar a diferentes rotas de degradação (SILVA et al., 2016b).

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 3 para as configurações FH2 e FD, observa-se um tempo de meia-vida duas vezes maior para a configuração FH2. Quanto ao consumo energético, tem-se que é duas vezes maior para FH2 do que para FD, devido à maior remoção de COT quando aplicado o processo de FD. Assim, tanto no sentido de mineralização da eritromicina, quanto no sentido de consumo energético, pode-se ordenar as configurações com melhores resultados como: $FD > FH2 > FH1$.

5.6 OXIDAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO SUBSTRATO

Uma diminuição da DQO com o tempo de tratamento representa oxidação do substrato, enquanto uma diminuição de COT representa mineralização (oxidação completa a CO_2 , água e íons inorgânicos). Assim, comparando os valores de COT/COT_0 e DQO/DQO_0 , pode-se observar se a oxidação do substrato é acompanhada de mineralização. Os gráficos de

COT/COT₀ e DQO/DQO₀ em função do tempo de tratamento para as configurações FH1, FH2 e FD são apresentados na Figura 14a, b e c.

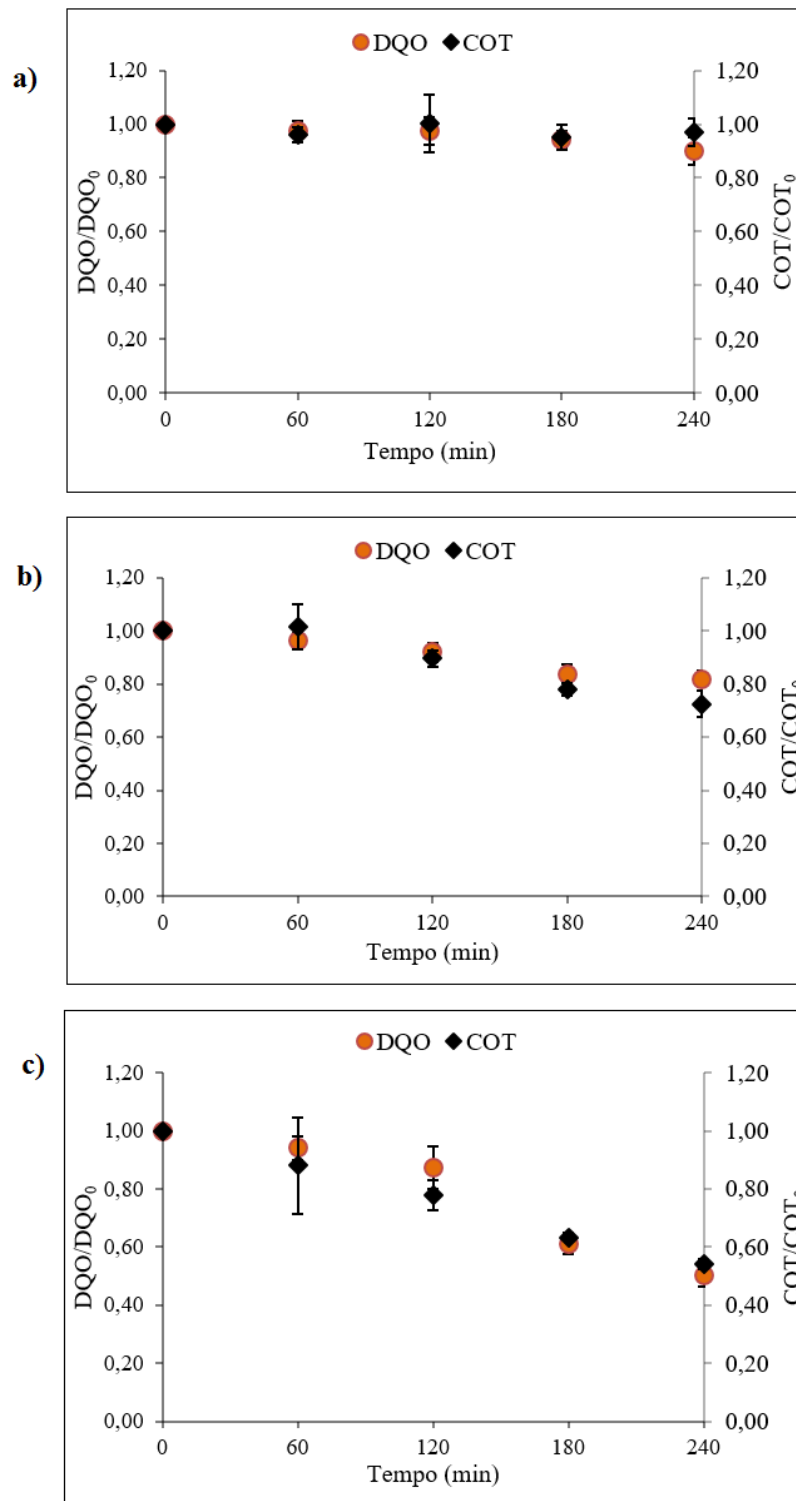


Figura 14 – Comparação dos valores de DQO/DQO₀ e COT/COT₀ para as configurações: a) FH1; b) FH2; c) FD.

Observa-se na Figura 14 que os valores COT/COT₀ e DQO/DQO₀ para cada uma das configurações seguem a mesma tendência, indicando que a oxidação do substrato é

acompanhada de mineralização. Entretanto, é necessário observar as barras de erro, e considerar que podem restar componentes em solução a serem oxidados e mineralizados. Assim, pode estar ocorrendo formação de produtos intermediários de reação. A formação de intermediários de reação durante o tratamento de efluentes é uma questão importante, tendo em vista a possibilidade de que os produtos formados sejam mais tóxicos do que o substrato original. Considerando o grande impacto que estes podem ter se forem lançados no ambiente, é relevante uma investigação mais detalhada da formação de subprodutos da reação de degradação da eritromicina durante o tratamento por FH e FD por métodos analíticos mais refinados, que não estavam disponíveis para o presente estudo.

5.7 ANÁLISES DE pH

A Tabela 4 apresenta as medições de pH para cada configuração, com o tempo de tratamento. Observa-se um pequeno decréscimo do pH para a configuração FH1, e um decréscimo mais acentuado nas configurações FD e FH2.

Tabela 4 – Resultados das análises de pH para as configurações FH1, FH2 e FD.

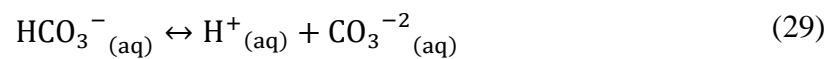
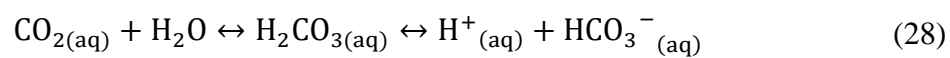
t (min)	0	60	120	180	240
pH _{FH1}	6,9	6,7	6,4	6,2	5,7
pH _{FH2}	7,0	5,7	4,6	4,2	4,0
pH _{FD}	6,9	5,2	4,4	4,2	4,2

Uma diminuição do pH em ensaios de FH é esperada já que, conforme a Equação (14), íons H⁺ são liberados para a solução, resultantes da oxidação da água pela lacuna fotogerada no catalisador. Ainda, há uma diminuição na concentração de íons OH⁻, consumidos para geração de HO• (KIM et al., 2006), de acordo com a Equação (13). Considerando o maior fluxo de fótons na configuração FH2 do que em FH1, haverá um maior número de lacunas fotogeradas e, assim, uma maior liberação de H⁺ e consumo de OH⁻, o que é condizente com a maior acidificação da solução comparando as duas configurações. Isso, entretanto, não justifica a acidificação na configuração FD.

Outra possível explicação para a diminuição do pH é que a degradação da eritromicina esteja originando produtos intermediários de reação que podem ser ácidos orgânicos de cadeia curta, como sugerido para a degradação de outros poluentes (KIM et al., 2006; SILVA, 2013). Isso reforça a relevância de investigar mais detalhadamente a geração de subprodutos.

Finalmente, com a mineralização da eritromicina, CO₂ é liberado em solução. Quando esse composto é dissolvido em água, pode formar-se ácido carbônico, que pode dissociar-se

conforme as Equações (28) e (29) (BIALKOWSKI, [s.d.]). Ainda que o ácido carbônico não seja um ácido particularmente forte, isso poderia contribuir para a diminuição de pH.



6 CONCLUSÕES

O presente estudo analisou a utilização da FH para remoção de eritromicina. Estudos como este são importantes, pois podem contribuir para o avanço dos conhecimentos na área de remoção de CPEs de efluentes e águas, colaborando para a redução da contaminação ambiental. Foi possível observar que, para o processo FH, um maior fluxo de fótons provido pela lâmpada HPL-N de 250W, foi benéfico, resultando em uma remoção de 19% de DQO e 27% de COT, comparados a 10% e 3%, respectivamente, para um menor fluxo de fótons (lâmpada de 125W). FH2 também apresentou uma maior cinética de reação, um menor tempo de meia-vida e um menor consumo energético por ordem de magnitude. Por outro lado, o processo de fotólise direta foi o que apresentou melhores resultados entre as três configurações estudadas, resultando em uma remoção de 49% de DQO e de 46% de COT. Essa configuração também apresentou a melhor cinética de reação, o menor consumo energético e o menor tempo de meia vida para mineralização (277 min). Quanto ao pH, observou-se uma redução de aproximadamente 1 unidade para o processo de FH com o menor fluxo de fótons, e de 3 unidades para os processos de FD e FH com o maior fluxo de fótons, o que poderia ser indicativo da formação de subprodutos ácidos.

Entre as três configurações estudadas, a fotólise direta foi a mais promissora, mas ainda assim obteve uma remoção de DQO e COT inferior a 50%. Assim, faz-se necessário investigar um maior tempo de retenção, os caminhos de degradação e a possível toxicidade dos produtos gerados nos diferentes processos estudados antes que eles possam ser empregados como uma alternativa para a remoção de eritromicina em efluentes reais.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de fotólise direta com um menor fluxo de fótons (lâmpada de 125W);
- Estudar as rotas de degradação e os produtos intermediários de reação dos processos utilizados no presente estudo;
- Analisar a toxicidade dos produtos intermediários de reação;
- Caracterizar os produtos de reação quanto a sua absorção UV e sua suscetibilidade ao processo de fotólise;
- Estudar o efeito de diferentes pHs iniciais e do controle do pH nos processos de FD, e FH;
- Estudar o efeito da concentração inicial de eritromicina nos processos, incluindo concentrações ambientalmente relevantes ($\mu\text{g/L}$);
- Realizar experimentos de FEO da eritromicina;
- Realizar experimentos de FD, FH e FEO com efluentes reais contendo eritromicina.

8 REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION); AWWA (AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION); WEF (WATER ENVIRONMENT FEDERATION). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 1999.

BATCHU, S. R. et al. Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. **Science of the Total Environment**, v. 470/471, p. 299-310, 2014.

BENGTSSON-PALME, J.; LARSSON, D. G. J. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: proposed limits for environmental regulation. **Environment International**, v. 86, p. 140-149, 2016.

BHATTACHARJEE, S.; SHAH, Y. T. Mechanisms for advanced photooxidation of aqueous organic waste compounds. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, 46 p., 1998.

BIALKOWSKI, S. E. **Carbon Dioxide - Carbonic Acid Equilibrium**. Disponível em: <<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/Overheads/Carbonate/CO2.html>>. Acesso em: 11 nov. 2016.

BOLTON, J. R. et al. Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric and solar driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001.

CHOW, L.; WALDRON, L.; GILLINGS, M. R. Potential impacts of aquatic pollutants: sub-clinical antibiotic concentrations induce genome changes and promote antibiotic resistance. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, Article 803, 2015.

CHRISTENSEN, A. M.; INGERSLEV, F.; BAUN, A. Ecotoxicity of mixtures of antibiotics used in aquacultures. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 8, p. 2208-2215, 2006.

CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1205-1209, 2000.

ESTÉVEZ, M.-C. et al. Immunochemical determination of pharmaceuticals and personal care products as emerging pollutants. In: **Water Pollution**. Berlin Heidelberg, Springer, 2005. v. 2 p. 181-244.

FAIRBAIRN, D. J. et al. Sources and transport of contaminants of emerging concern: a two-year study of occurrence and spatiotemporal variation in a mixed land use watershed. **Science of the Total Environment**, v. 551/552, p. 605-613, 2016.

FAKHRI, A. et al. Photodegradation of erythromycin antibiotic by γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite: response surface methodology modeling and optimization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 378-383, 2016.

FAN, C. et al. Influence of trace erythromycin and erythromycin-H₂O on carbon and nutrients removal and on resistance selection in sequencing batch reactors (SBRs). **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 85, n. 1, p. 185-195, 2009.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GAO, P. et al. Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 99, n. 9, p. 3971-3980, 2015.

GIGUÈRE, S. Macrolides, Azalides, and Ketolides. In: GIGUÈRE, S.; PRESCOTT, J. F.; DOWLING, P. M. (Eds.). **Antimicrobial Therapy in Veterinary Medicine**. 5th. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013. p. 211-231.

HAMAD, H. A. et al. Photocatalytic parameters and kinetic study for degradation of dichlorophenol-indophenol (DCPIP) dye using highly active mesoporous TiO₂ nanoparticles. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 43, p. 26-39, 2016.

HE, K. et al. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 136-143, 2015.

HEBERLE, A. N. A. **Processos oxidativos avançados aplicados na degradação do retardante de chama 2,4,6-tribromofenol**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1, p. 109-118, 1999.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5/7, p. 361-377, 1993.

HUERTA, B. et al. Exploring the links between antibiotic occurrence, antibiotic resistance, and bacterial communities in water supply reservoirs. **Science of the Total Environment**, v. 456/457, p. 161-170, 2013.

HUERTA, B.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals in biota in the aquatic environment: analytical methods and environmental implications. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, n. 9, p. 2611-2624, 2012.

JESSICK, A. M. **Detection, fate, and bioavailability of erythromycin in environmental matrices**. [s.l.] Iowa State University, 2010.

JIANG, L. et al. Prevalence of antibiotic resistance genes and their relationship with antibiotics in the Huangpu River and the drinking water sources, Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 458/460, p. 267-272, 2013.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment

facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1, p. 196-207, 2006.

KHAN, M. M. et al. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 3, p. 637-644, 2014.

KIM, S. et al. Transfer of antibiotic resistance plasmids in pure and activated sludge cultures in the presence of environmentally representative micro-contaminant concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 468/469, p. 813-820, 2014.

KIM, T.-S. et al. Degradation mechanism and the toxicity assessment in TiO₂ photocatalysis and photolysis of parathion. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 926-933, 2006.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics: a theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 1, p. 82-84, 2008.

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

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment: a review - Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435-441, 2009b.

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

LOCATELLI, M. A. F. **Avaliação da presença de antibióticos e drogas ilícitas na bacia do Rio Atibaia**. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

MAJER, J. In vitro induction of resistance to erythromycin by its metabolite. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 19, n. 4, p. 628-633, 1981.

MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 11, p. 2893-2902, 2009.

MCARDELL, C. S. et al. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley watershed, Switzerland. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 24, p. 5479-5486, 2003.

MIAO, X. S. et al. Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 13, p. 3533-3541, 2004.

NAKADA, N. et al. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4373-4382, 2007.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

PEREIRA, A. M. P. T. et al. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters: geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. **Environmental Research**, v. 136, p. 108-119, 2015.

PEREIRA, L. A. et al. Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solos. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 159-169, 2012.

PISCOPO, A.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p. 117-124, 2001.

RACHEL, A.; SUBRAHMANYAMB, M.; BOULE, P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 301-308, 2002.

REXLAB (LABORATÓRIO DE EXPERIMENTAÇÃO REMOTA). **Material de apoio didático ao experimento Energia Solar em Elétrica: Experimentação Remota Móvel para Educação Básica: Conversão de Energia Solar em Energia Elétrica**. Araranguá, 2015.

SANTOS, A. P. B. et al. Oxidação do borneol à cânfora com água sanitária: um experimento simples, de baixo custo e limpo. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1667-1669, 2009.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, Article 15, 2014.

SEGURA, P. A. et al. Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 5, p. 675-684, 2009.

SIGMA-ALDRICH. **Erythromycin product information**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/e6376pis.pdf>. Acesso em: 15 Set. 2016.

SILVA, S. W. **Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SILVA, S. W. et al. TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1264-1272, 2016a.

SILVA, S. W. et al. The effect of the UV photon flux on the photoelectrocatalytic degradation of endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 19237-19245, 2016b.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004. v. 3. (Caderno Temático). Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 20 Set. 2016

TEPE, J. B.; ST. JOHN, C. V. Determination of erythromycin by ultraviolet spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, v. 27, n. 5, p. 744-746, 1955.

UNIÃO EUROPEIA (UE). Decisão de Execução (UE) 2015/ 495 da Comissão de 20 de março de 2015 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Co. **Jornal Oficial da União Europeia**, n. L 78, p. 40-42, 2015.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Contaminants of emerging concern including pharmaceuticals and personal care products**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 5 Set. 2016.

USEPA OW/ORD (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OFFICE OF WATER AND OFFICE OF RESEARCH DEVELOPMENT). **White paper: aquatic life criteria for contaminants of emerging concern - Part I: general challenges and recommendations (Draft Document)**. [s.l]: 2008. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/white_paper_aquatic_life_criteria_for_contaminants_of_emerging_concern_part_i_general_challenges_and_recommendations_1.pdf>. Acesso em: 6 set. 2016.

VINODGOPAL, K. et al. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3646-3650, 1998.

WANG, C. C. et al. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: an investigation of the effects of operational parameters. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 817-824, 2008.

WANG, K.-H.; TSAI, H.-H.; HSIEH, Y.-H. The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO₂ supported on glass bead. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 17, p. 313-320, 1998.

WATKINSON, A. J. et al. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2711-2723, 2009.

XEKOUKOULOTAKIS, N. P. et al. UV-A/TiO₂ photocatalytic decomposition of erythromycin in water: factors affecting mineralization and antibiotic activity. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1, p. 29-33, 2010.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Quimica Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.