

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
BACHARELADO EM QUÍMICA**

**CAMILA RIBEIRO LEMOS**

**ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE RIFAMPICINA E ISONIAZIDA  
ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II**

**CURITIBA**

**2015**

CAMILA RIBEIRO LEMOS

**ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE RIFAMPICINA E ISONIAZIDA  
ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON**

Trabalho apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia - DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz.  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriane Martins de Freitas.

CURITIBA

2015

**CAMILA RIBEIRO LEMOS**

**ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE RIFAMPICINA E ISONIAZIDA  
ATRAVÉS DE PROCESSOS FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Claudia Regina Xavier

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Membro 2** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Wanessa Ramsdorf

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Orientador** – Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

**Coordenadora de Curso** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 27 de fevereiro de 2015.

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

*Dedico este trabalho a Deus  
pela disposição e saúde para realizá-lo,  
aos ensinamentos e apoio dos  
meus queridos professores orientadores,  
ao apoio da minha família e amigos  
que sempre me incentivaram a jamais  
desistir dos meus ideais.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, por ter mantido minha saúde e força para concluir essa última etapa do meu curso, porém o início de uma vida acadêmica.

Agradeço imensamente ao meu querido orientador Marcus Liz, por toda a experiência e aprendizado repassado, pela paciência e pelo carinho que teve todo esse tempo, e por acreditar no meu trabalho. Também agradeço a minha querida orientadora Adriane Freitas, por me manter apaixonada pela biologia desde as primeiras aulas, pelos ensinamentos e preocupações ambientais me passadas e por todo o carinho e dedicação recebido.

À minha família, que principalmente nessa reta final, me apoiou enormemente. Ao meu amor Thiago, que inúmeras vezes me apoiou e até me ajudou nos trabalhos de laboratório. Aos amigos que fiz neste período e que tanto me ajudaram: Mariana, Rubia, Marília, Joicy, Larisa, André, Étor e principalmente à Amanda lapichini que de maneira tão dedicada, contribuiu para o andamento deste trabalho, obrigada!

Ao professor Patrício Zamora da UFPR, e ao Instituto de Tecnologia em Fármacos (Farmanguinhos) pela disponibilização dos fármacos.

As professoras Claudia Xavier e Wanessa Ramsdorf, por terem aceitado participar da avaliação, contribuindo, assim, com meu trabalho.

Agradeço também a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, que me proporcionou ensino público e de qualidade, além da oportunidade de utilizar suas dependências e recursos, possibilitando a concretização deste trabalho.

A todos, MUITO OBRIGADA!

*O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.*

***Isaac Newton***

## RESUMO

LEMOS, Camila R. **Estudos de Degradação de Rifampicina e Isoniazida Através de Processos Fenton**. 2015. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso II (Bacharelado em Química) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Em estudos realizados sobre a resistência bacteriana em águas residuárias, foi constatado que 80% dos isolados apresentou resistência a antibióticos, com destaque para a Rifampicina (RIF), antibiótico normalmente associado com a Isoniazida (INH), utilizado no tratamento da tuberculose, uma doença contagiosa presente principalmente em países em desenvolvimento. Em função desta resistência bacteriana, e da ineficiência nos sistemas de tratamentos de esgoto convencionais, é de grande importância a realização de estudos que promovam a degradação eficaz dos então chamados micropoluentes, a fim de reduzir impactos ambientais. Neste contexto, destacam-se os Processos Avançados de Oxidação (AOPs), atenção dada principalmente aos processos Fenton, devido à facilidade de acesso e baixo custo associado, principalmente utilizando radiação solar. Os ensaios foram realizados em reator de 250 mL na ausência e presença de radiação artificial, através de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 V sem o bulbo protetor, em escala de bancada, e utilizando radiação solar e artificial em escala piloto. Também foram realizados testes de fitotoxicidade, utilizando-se *Lactuca sativa*, avaliando as soluções dos fármacos antes, durante e após o tratamento. Sendo assim, foi possível verificar uma elevada eficiência no tratamento, quando utilizando sistemas foto-Fenton em escala de bancada. Os melhores resultados obtidos indicaram maiores reduções de área espectral para sistema foto-Fenton (58% para RIF e 40% para INH) em menores tempos reacionais, quando comparados com o sistema Fenton (ausência de radiação). Valores próximos aos de bancada foram alcançados em escala piloto utilizando radiação solar e artificial, principalmente com relação à RIF. Através dos testes utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*), foi constatado um leve aumento da fitotoxicidade após o tratamento pelos processos Fenton e foto-Fenton nas amostras tratadas de RIF, e um incentivo no crescimento das sementes foi observado quando analisado soluções de INH tratadas por foto-Fenton.

**Palavras chave:** Fármacos; Toxicidade Aguda; Processos oxidativos avançados; Poluentes persistentes, *Lactuca sativa*.

## ABSTRACT

LEMOS, Camila R. **Degradation studies of Rifampicin and Isoniazid Through Fenton Processes**. 2015. 85 f. Trabalho de Conclusão de Curso II (Bacharelado em Química) - Departamento Acadêmico de Química e Biologia - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

In studies on bacterial resistance in wastewater revealed that 80% of the isolates were resistant to antibiotics, especially rifampicin (RIF), antibiotic usually associated with isoniazid (INH), used to treat tuberculosis, a disease contagious present mainly in developing countries. Because of this bacterial resistance, and inefficiency in conventional sewage treatment systems, it is of great importance for studies to promote efficient degradation of so-called micro pollutants in order to reduce environmental impact. In this context, we highlight the Advanced Oxidation Processes (AOPs), attention mainly to Fenton, due to ease of access and low associated cost, mainly using solar radiation. Assays were performed in 250 mL reactor in the absence and presence of artificial radiation, using a mercury vapor lamp of 125 V without the bulb shield, bench scale, using solar and artificial radiation on a pilot scale. Also phytotoxicity tests were carried out using *Lactuca sativa*, evaluated the solutions of the drugs before, during and after treatment. Thus, we observed a high efficiency in treatment when using photo-Fenton bench scale systems. The best results indicate larger spectral area reductions photo-Fenton system (58% to 40% of RIF and INH) at lower reaction times, compared to the Fenton system (no radiation). Values close to the bench were achieved in pilot scale using solar and artificial radiation, particularly with respect to RIF. The tests using lettuce seeds (*Lactuca sativa*), a slight increase was observed after treatment phytotoxicity Fenton processes the photo-Fenton the samples treated RIF and an incentive in the growth of the seeds was observed when analyzed INH treated solutions by photo-Fenton.

**Keywords:** Drugs; Acute Toxicity; Advanced Oxidation Processes; Persistent pollutants; *Lactuca sativa*.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ESTIMATIVA DA TAXA DE INCIDÊNCIA DE TUBERCULOSE NO MUNDO EM 2012. ....	11
FIGURA 2 - ESTRUTURA MOLECULAR DA RIFAMPICINA (RIF). ....	12
FIGURA 3 - ESTRUTURA MOLECULAR DA ISONIAZIDA (INH). ....	13
FIGURA 4 - CLASSIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO. ....	15
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO EM PERFIL MOSTRANDO O FORMATO DE INVOLUTA DOS REFLETORES DE UM REATOR CPC E AS DIVERSAS FORMAS DE CAPTAÇÃO DA RADIAÇÃO INCIDENTE.....	18
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA UTILIZADO NO GRUPO DE TRABALHO. .	20
FIGURA 7 - ESQUEMA (A) E VISTA FRONTAL (B) DO REATOR SOLAR DO TIPO CPC. ....	21
FIGURA 8 - ESQUEMA (A) E VISTA FRONTAL (B) DA UNIDADE DE TRATAMENTO CONTÍNUO, OPERADA COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL. ....	22
FIGURA 9 - ESQUEMA GERAL DO TESTE DE FITOTOXICIDADE COM SEMENTES DE ALFACE.....	26
FIGURA 10 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DE RIF POR FENTON.....	28
FIGURA 11 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FENTON E ANÁLISES DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS $Fe^{II}$ E $H_2O_2$ . ....	29
FIGURA 12 - CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ DURANTE O TRATAMENTO DE RIF POR PROCESSOS FENTON (A) E VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ (B).....	29
FIGURA 13 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM EQUIVALENTES DE ÁCIDO GÁLICO DURANTE O TRATAMENTO DE RIF POR PROCESSOS FENTON.....	31
FIGURA 14 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO RIF POR FOTO-FENTON..	33
FIGURA 15 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FOTO-FENTON DE RIF E ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS $Fe^{II}$ -LUZ E $H_2O_2$ - LUZ E LUZ.....	34
FIGURA 16 - CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ DURANTE O TRATAMENTO DE RIF POR PROCESSOS FOTO-FENTON (A) E VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ (B).....	34
FIGURA 17 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE C. FENÓLICOS EM EQUIVALENTES DE ÁCIDO GÁLICO DURANTE O TRATAMENTO DE RIF POR PROCESSOS FOTO-FENTON. ....	35
FIGURA 18 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FOTO-FENTON DE RIF COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ .....	36
FIGURA 19 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ NO PROCESSO FOTO-FENTON DE RIF COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ .....	37
FIGURA 20 - FOTOGRAFIA RETIRADA DURANTE A PREPARAÇÃO DO REATOR PARA PASSAGEM DE SOLUÇÃO NA SAÍDA DE EMERGÊNCIA DO BLOCO C DA UTFPR. ....	38
FIGURA 21 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR DE RIF COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ NO INVERNO E VERÃO. ....	39
FIGURA 22 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ OBTIDAS NA DEGRADAÇÃO DE RIF POR PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ , NO INVERNO (A) E NO VERÃO (B) .....	40
FIGURA 23 - CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ DURANTE O TRATAMENTO DE RIF POR PROCESSOS FOTO-FENTON SOLAR COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ , NO INVERNO (A) E NO VERÃO (B) .....	41
FIGURA 24 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM GAE .....	41

FIGURA 25 - FOTOGRAFIA DO REATOR DE FLUXO CONTÍNUO EM FUNCIONAMENTO, COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL PROPORCIONADA POR 4 LÂMPADAS DE ALTA PRESSÃO DE VAPOR DE MERCÚRIO.....	42
FIGURA 26 - REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL DE RIF. ....	43
FIGURA 27 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ OBTIDAS NA DEGRADAÇÃO DE RIF POR PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL. ....	43
FIGURA 28 - APRESENTAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ E SUA REINJEÇÃO.....	44
FIGURA 29 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO ISONIAZIDA POR PROCESSO FENTON.....	45
FIGURA 30 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DA ISONIAZIDA, ÁCIDO ISONICOTÍNICO E ISONICOTINAMIDA OBTIDOS PELO DAD DURANTE AS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS (PH 6,8).....	46
FIGURA 31 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FENTON DE INH. ....	46
FIGURA 32 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FENTON DO FÁRMACO ISONIAZIDA E ANALISES DAS VARIÁVEIS ISOLADAMENTE ( $Fe^{2+}$ , $H_2O_2$ ). ....	47
FIGURA 33 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ (A); APRESENTAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ (B). ....	48
FIGURA 34 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM GAE. ....	49
FIGURA 35 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO ISONIAZIDA POR PROCESSO FOTO-FENTON. ....	49
FIGURA 36 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FOTO-FENTON DE INH E ANÁLISES DAS VARIÁVEIS ISOLADAMENTE ( $Fe^{II}$ -LUZ, $H_2O_2$ -LUZ, LUZ).....	50
FIGURA 37 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ (A); APRESENTAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ (B) DURANTE O TRATAMENTO POR PROCESSO FOTO-FENTON DE INH. ....	51
FIGURA 38 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM GAE. ....	51
FIGURA 39 - REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL APÓS PROCESSO FOTO-FENTON DA INH COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ (A); VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ (B) ....	52
FIGURA 40 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA INH POR PROCESSO FOTO-FENTON COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ . ....	53
FIGURA 41 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DA INH POR PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ REALIZADO NO INVERNO (A) E REDUÇÃO DA ÁREA ESPECTRAL (B) .....	54
FIGURA 42 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ DURANTE O PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR DA INH COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ REALIZADO NO INVERNO. ....	54
FIGURA 43 - APRESENTAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ E REINJEÇÃO DURANTE O PROCESSO FOTO-FENTON SOLAR DA INH REALIZADO NO INVERNO.....	55
FIGURA 44 - VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM GAE .....	56
FIGURA 45 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS NA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO INH POR PROCESSO FOTO-FENTON EM FLUXO CONTÍNUO COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ (A); REDUÇÃO DE ÁREA ESPECTRAL (B). ....	57
FIGURA 46 - APRESENTAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE $H_2O_2$ E SUA REINJEÇÃO DURANTE A DEGRADAÇÃO DA INH POR PROCESSO FOTO-FENTON EM FLUXO. ....	57

FIGURA 47 - VARIAÇÕES NAS CONCENTRAÇÕES DE $Fe^T$ , $Fe^{II}$ E $Fe^{III}$ DURANTE O PROCESSO FOTO-FENTON DA INH EM FLUXO CONTÍNUO COM REINJEÇÃO DE $H_2O_2$ .....	58
FIGURA 48 - TESTES DE FITOTOXICIDADE REALIZADOS COM <i>LACTUCA SATIVA</i> EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE RIFAMPICINA.....	60
FIGURA 49 - TESTES DE FITOTOXICIDADE REALIZADOS COM <i>LACTUCA SATIVA</i> EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ISONIAZIDA. ....	61

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - EQUAÇÕES DE RETA OBTIDAS A PARTIR DAS REGRESSÕES LINEARES DOS MÉTODOS E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO. ....	27
TABELA 2: COMPARATIVO ENTRE OS DIFERENTES PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO RIFAMPICINA	59
TABELA 3: COMPARATIVO ENTRE OS DIFERENTES PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO ISONIAZIDA ..	59
TABELA 4 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE PRELIMINAR (ANTES DO TRATAMENTO) DO FÁRMACO RIFAMPICINA. ....	61
TABELA 5 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE PRELIMINAR (ANTES DO TRATAMENTO) DO FÁRMACO ISONIAZIDA. ....	62
TABELA 6 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE DOS REAGENTES UTILIZADOS NO PROCESSO FENTON. ....	63
TABELA 7 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE DOS REAGENTES UTILIZADOS NO PROCESSO FOTO-FENTON. ....	63
TABELA 8 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE DO PROCESSO FENTON DA RIFAMPICINA. ....	64
TABELA 9 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE DO PROCESSO FENTON DA ISONIAZIDA. ....	65
TABELA 10 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE DO PROCESSO FOTO-FENTON DA RIFAMPICINA. ....	65
TABELA 11 - RESULTADOS DE CRESCIMENTO E GERMINAÇÃO DAS RADÍCULAS DE <i>LACTUCA SATIVA</i> NO TESTE DE FITOTOXICIDADE DO PROCESSO FOTO-FENTON DA ISONIAZIDA. ....	66

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	5
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	8
<b>3</b>	<b>OBJETIVO</b>	9
3.1	OBJETIVO GERAL	9
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	10
4.1	A TUBERCULOSE (TB)	10
4.2	RIFAMPICINA	12
4.3	ISONIAZIDA	13
4.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES E OS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	14
4.4.1	Sistema Fenton	16
4.4.2	Sistema foto-Fenton	17
4.4.3	Sistema foto-Fenton Ativado por Radiação Solar em Reator CPC	17
4.4.4	Uso de Bioensaios como Ferramenta de Avaliação de AOPs	18
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b>	20
5.1	REAGENTES E INSUMOS	20
5.2	PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON	20
5.3	CONTROLE ANALÍTICO	23
5.3.1	Quantificação de Fe <sup>+n</sup>	23
5.3.2	Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual	23
5.3.3	Determinação da Redução de Área Espectral	24
5.3.4	Determinação de compostos fenólicos totais	24
5.4	AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE	24
5.4.1	Fitotoxicidade Aguda com Sementes de Alface ( <i>Lactuca sativa</i> )	24
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	27
6.1	PROTOCOLOS DE ANÁLISE DOS REAGENTES	27
6.2	PROTOCOLOS DE ANÁLISE DOS PADRÕES	27
6.3	DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA POR PROCESSO FENTON	28
6.4	DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA POR PROCESSO FOTO-FENTON	32
6.5	DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA POR FOTO-FENTON SOLAR – ESCALA PILOTO	38
6.6	DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL - ESCALA PILOTO	42
6.7	DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR PROCESSO FENTON	45
6.8	DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR PROCESSO FOTO-FENTON	49
6.9	DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR FOTO-FENTON SOLAR – ESCALA PILOTO	53
6.10	DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL - ESCALA PILOTO	56
6.11	COMPARAÇÃO DE RESULTADOS	58
6.12	TESTES DE FITOTOXICIDADE AGUDA COM LACTUCA SATIVA	59
6.12.1	Testes Preliminares Sem Tratamento	60
6.12.2	Testes dos Reagentes Utilizados no Tratamento	62
6.12.3	Fármacos Após o Tratamento	64
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	67
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	68

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo alguns autores, o aumento da atividade industrial e o grande aumento populacional são responsáveis por problemas ambientais cada vez mais frequentes e críticos, causando alterações na qualidade do ar, solo e principalmente da água (KUNZ *et al.*, 2002; GHISELLI e JARDIM, 2007). De acordo com o relatório do Desenvolvimento Humano, de 2006, das Nações Unidas, em países em desenvolvimento, uma em cada duas pessoas não têm acesso à água de boa qualidade, e somente 50% da população mundial têm acesso a saneamento adequado (PNUD, 2006). Dados brasileiros divulgados pela Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB) e pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2008 indicaram que apenas 55,2% dos municípios são atendidos por rede coletora de esgoto e, dos que são atendidos, somente 28,5% possuem um sistema de tratamento adequado.

Neste contexto, a contaminação de águas naturais é considerada um dos maiores problemas da sociedade moderna. O qual em pleno século XXI, ainda gera discussões quanto à eficiência dos sistemas convencionais de tratamento de água e esgoto para um tratamento adequado de micropoluentes. Geralmente essas espécies químicas são encontradas em concentrações inferiores a uma parte por milhão ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), mas são capazes de desencadear efeitos deletérios sobre os sistemas em que são introduzidos (REIS FILHO, COUTINHO e VIEIRA, 2006; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS, 2009). Sobre esse problema, essa classe de compostos ainda, pouco estudada, não existem critérios bem estabelecidos em relação ao risco ambiental associado a eles (SIRTORI *et al.*, 2010; MONTAGNER e JARDIM, 2011).

Entre os micropoluentes estão enquadrados os fármacos, substâncias biologicamente ativas, cuja disponibilidade em águas residuárias têm aumentado devido ao seu maior uso na indústria, agricultura, medicina humana e veterinária. Mundialmente, mais de 4000 compostos são produzidos anualmente na escala de centenas de toneladas, que após serem ingeridos, não são totalmente metabolizados e são lançados no ambiente aquático. Além disso, compostos farmacêuticos são persistentes, permanecem biologicamente ativos (FATTA-KASSINOS, MERIC e NIKOLAOU, 2011), e podem produzir subprodutos tóxicos em

condições aeróbias e anaeróbias (SIRÉS e BRILLAS, 2012; HUHNERFUSS *et al.*, 2010; FATTA-KASSINOS, VASQUEZ e KUMMER, 2011).

Apesar das baixas concentrações em que são encontrados no ambiente, da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , estudos tem apontado que esses compostos apresentam toxicidade crônica para todo o ecossistema aquático em concentrações inferiores a  $1 \text{ ng L}^{-1}$  (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS, 2009). Além disso, o lançamento de produtos farmacêuticos e seus metabólitos em ambientes aquáticos desempenham um importante papel no desenvolvimento de cepas microbianas resistentes a misturas de drogas em diferentes matrizes ambientais (KRISTIANSSON *et al.*, 2012), os quais representam séria ameaça à saúde pública mundial (HERSHER, 2012)

Em um estudo realizado por Moura, Pereira e Henriques de 2012, foi avaliada a resistência de bactérias isoladas de águas residuais urbanas, onde foi constatada a ocorrência de 697 isolados pertencentes à *Enterobacteriaceae* e *Aeromonas spp*, em que 80% apresentaram resistência a pelo menos três antibióticos de várias classes, com maior destaque para a Rifampicina (RIF), que é normalmente usada associada a outros fármacos tuberculostáticos, como a Isoniazida (INH).

Alguns trabalhos destacam fundamental importância à realização de estudos de meios eficazes que promovam a degradação, ou ainda a mineralização, deste tipo de poluentes, a fim de minimizar seu impacto aos ecossistemas e o surgimento de bactérias resistentes a antibióticos. Dentre os novos métodos de remediação estudados, destacam-se os processos avançados de oxidação (do inglês Advanced Oxidation Processes - AOP), que se baseiam na geração do oxidante radical hidroxila ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ), e podem levar à completa mineralização (promoção da oxidação dos compostos à  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos inorgânicos provenientes dos hetero átomos da molécula) (CORDEIRO *et al.*, 2004, ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Existem diversos tipos de AOPs, como  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}$  (Fenton) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{UV}$  (foto-Fenton). Entre eles, os processos Fenton têm recebido grande destaque devido à facilidade de manuseio dos reagentes necessários, bem como a baixa toxicidade desses (MALATO *et al.*, 2009).

Em relação à aplicação desta tecnologia, a utilização de coletores solares deve ser levada em consideração, pois vêm se mostrando mais adequados e viáveis para aplicações em maior escala, atenção que deve ser dada principalmente aos

coletores parabólicos compostos (CPC), sistemas que de maneira simples e econômica permitem o uso da radiação direta e difusa (CARDONA, 2001).

A literatura recente (MONCAYO-LASSO, PULGARIN e BENÍTEZ, 2008; MONTEAGUDO *et al.*, 2011; LUCAS *et al.*, 2012) tem demonstrado que o emprego de processos Fenton em reatores solares do tipo CPC possui grande eficiência no tratamento de diferentes compostos de interesse ambiental.



## 2 JUSTIFICATIVA

Os sistemas atuais de tratamento de efluentes, baseados em processos biológicos aeróbios e anaeróbios, não têm apresentado a eficiência desejada para o tratamento adequado de micropoluentes, levando ao lançamento destes no meio hídrico. Isso tem causado uma busca por novas técnicas de tratamento. Nesse sentido, diversos trabalhos vêm demonstrando a capacidade dos processos avançados de oxidação em tratar compostos tóxicos, presentes em baixas concentrações em diferentes tipos de efluente, com a vantagem de degradar os resíduos ao invés de transferi-los de matriz. Entre os AOPs o destaque pode ser dado aos processos Fenton devido ao uso de insumos de baixa toxicidade e custo, sendo de fácil manuseio, além de apresentar bons resultados quando empregados com energia solar.

Ensaio preliminares investigativos em reatores de bancada permitem otimizar os processos de degradação, com o intuito de realizar a transposição para sistemas maiores de tratamento, gerando conhecimento de grande interesse na área de saneamento.

Em relação ao uso de energia solar, os resultados disponíveis na literatura até o momento demonstram que o uso de reatores do tipo coletor parabólico composto (CPC) proporcionam resultados promissores. Entretanto, em todos os tipos de reatores onde são realizados os tratamentos, poucos estudos são voltados para análise toxicológica dos subprodutos gerados, os quais também são de interesse da área de pesquisa científica, sendo assim, grande a relevância na investigação da toxicidade dos compostos antes, durante e depois do processo de tratamento, uma vez que substâncias mais tóxicas que as iniciais podem ser geradas durante a sua aplicação.

### 3 OBJETIVO

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência dos processos Fenton na degradação de soluções aquosas dos padrões Rifampicina e Isoniazida, separadamente, empregando reatores de bancada e sistema piloto.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

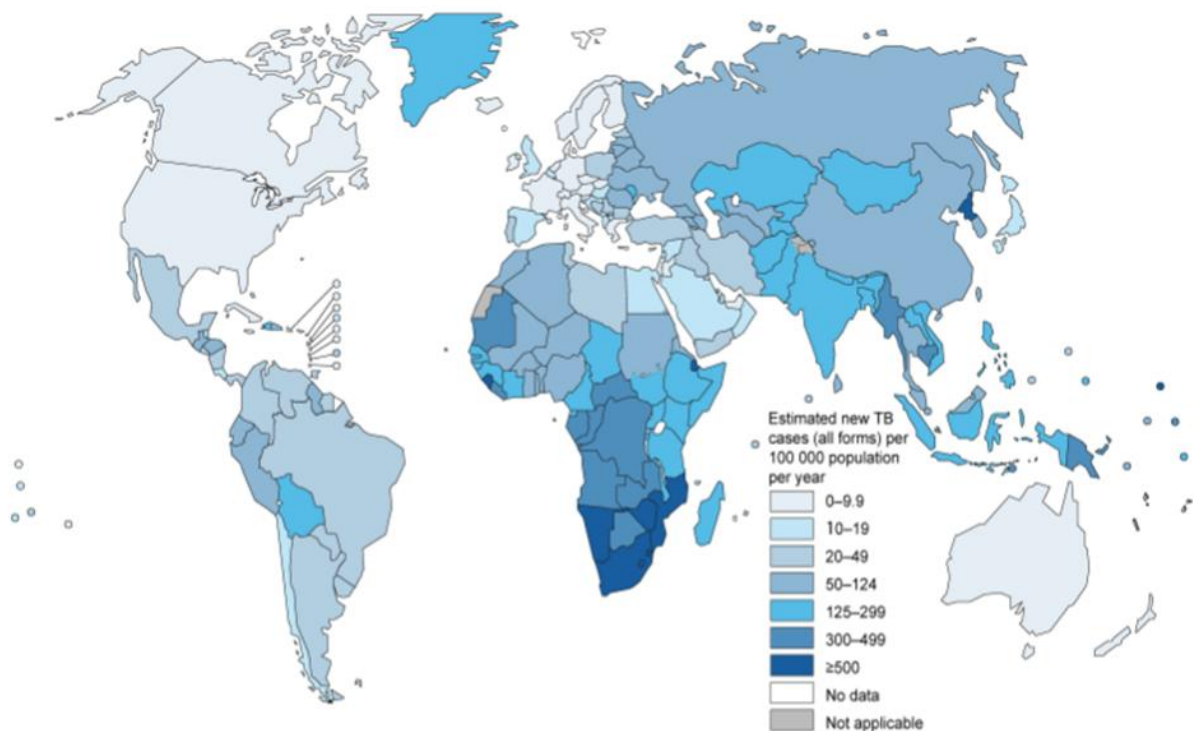
- Desenvolver protocolos de análise para o processo de degradação por método espectrofotométrico para monitoramento de peróxido residual, compostos fenólicos totais, substâncias férricas e ferrosas e para o monitoramento da área espectral dos analitos de interesse;
- Realizar estudos de degradação dos compostos de interesse, sob condições previamente otimizadas, em sistema de bancada na ausência e na presença de radiação artificial (sistemas Fenton e foto-Fenton);
- Comparar a eficiência dos resultados de bancada frente ao tratamento em sistemas piloto operados com radiação artificial e solar;
- Avaliar a fitotoxicidade aguda dos compostos de interesse e dos subprodutos gerados das degradações feitas em escala de bancada, a partir de ensaios com semente de *Lactuca sativa* (alface).

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 A TUBERCULOSE (TB)

A tuberculose é uma doença infecciosa causada pelo bacilo *Mycobacterium tuberculosis*. Ela geralmente afeta os pulmões (tuberculose pulmonar), mas pode afetar outros locais como, por exemplo, a laringe, ossos e articulações, gânglios linfáticos, e até as meninges. A doença é transmitida pelo ar, quando pessoas doentes eliminam as bactérias, por exemplo, através de tosses. Em geral, a probabilidade de se infectar com TB é maior em indivíduos portadores do vírus da imunodeficiência humana (HIV Positivos) e é uma doença mais comumente relatada entre os homens, afetando principalmente adultos na faixa etária reprodutiva (OMS, 2013).

A grave situação mundial da tuberculose está ligada ao aumento da pobreza, à má distribuição de renda e à urbanização acelerada. A taxa de incidência da TB varia amplamente entre os países (Figura 1). Índices mais baixos são encontrados predominantemente em países desenvolvidos, incluindo a maioria dos países da Europa Ocidental, Canadá, Estados Unidos, Japão, Austrália e Nova Zelândia. Nesses países, a taxa de incidência por 100 mil habitantes é inferior a 10 casos, enquanto nos países como Moçambique, África do Sul e Zimbábwe, as taxas estão acima de 500 por 100 mil habitantes (OMS, 2013).



**Figura 1 - Estimativa da taxa de incidência de tuberculose no mundo em 2012.**  
**Fonte: OMS, 2013.**

Segundo a OMS, a TB continua sendo um grande problema de saúde global e é classificada como a segunda principal causa de morte por doença infecciosa no mundo, atrás somente do vírus HIV. As últimas estimativas, incluídas no relatório da OMS de 2013, foram de que houve 8,6 milhões de novos casos de tuberculose em 2012 e 1,3 milhões de mortes por tuberculose (sendo aproximadamente 1,0 milhão de pessoas entre os HIV negativos e 0,3 milhões entre portadores do HIV). O número de mortes por tuberculose é inaceitavelmente grande, dado que a maioria dos casos são evitáveis, quando ocorre diagnóstico e o tratamento adequados (OMS, 2013).

Em 2001, o número anual de novos casos era estimado em cerca de 8,7 milhões, sendo que 80% estavam concentrados em 22 países, entre eles o Brasil (HIJJAR, OLIVEIRA e TEIXEIRA, 2001). Segundo a Agência Nacional de Saúde, anualmente são notificados cerca de 6 milhões de novos casos em todo o mundo, levando mais de um milhão de pessoas a óbito. No Brasil, a doença afeta principalmente as periferias urbanas, grandes centros e favelas, e é considerada uma prioridade na saúde pública. Em 2013, a taxa de incidência de tuberculose no Brasil foi de 35 casos por 100 mil habitantes (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2014).

A primeira fase de tratamento é feita com a rifampicina, isoniazida e a pirazinamida, cada uma das drogas agindo de maneira mais específica nas populações bacilares (NATAL *et al.*, 2003). A isoniazida tem efeito imediato, enquanto que a rifampicina tem sua ação bactericida mais tardia. Quando há interrupção ou falha no tratamento, o paciente pode desenvolver resistência a um ou mais fármacos, fazendo-se necessária a prescrição de drogas mais potentes (MITCHISON, 1998). Para esses casos, o tratamento é mais longo, e requer medicamentos mais caros e que causam maiores efeitos colaterais. Para a maioria dos pacientes resistentes, a recomendação da OMS é tratamento com duração de 20 meses (TIEMERSMA *et al.*, 2011).

#### 4.2 RIFAMPICINA

A rifampicina (Figura 2) é um composto semi-sintético produzido a partir da rifampicina B e sua ação bacteriana ocorre na fase de crescimento da micobactéria (SOUZA, 2005). É uma droga metabolizada pelo fígado e cerca de dois terços da dose é eliminada pela bile (SILVA JR, 2004).

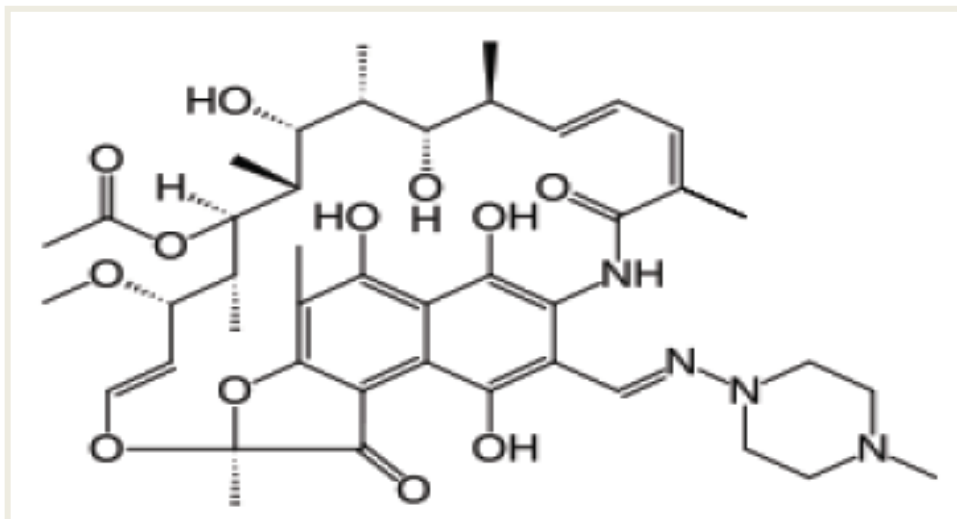


Figura 2 - Estrutura molecular da rifampicina (RIF).

Fonte: VEIGA, 2011.

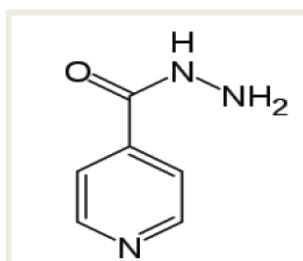
São necessárias altas doses dessa droga para que ela exerça a ação bactericida. Atualmente, a dose prescrita de rifampicina é de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  (SINGH, BHANDARI e KAUR, 2013). As micobactérias podem desenvolver rapidamente

resistência à rifampicina, de modo que este antibiótico não deve ser utilizado isoladamente na quimioterapia da tuberculose (GOODMAN e GILMAN, 2006).

Para que um fármaco atinja o propósito terapêutico para o qual foi desenvolvido, é necessário que suas propriedades químicas sejam mantidas durante todo o tempo de ação, ou seja, não deve ser facilmente degradado. Segundo estudos, 50 a 90% da dosagem do fármaco se mantém inalterado no organismo e é excretado no meio ambiente (BILA e DEZOTTI, 2003).

### 4.3 ISONIAZIDA

A isoniazida (Figura 3), principal fármaco utilizado na formulação quimioterápica da tuberculose, possui como metabólito ativo a hidrazida do ácido isonicotínico, e em sua estrutura molecular possui um grupo funcional amida, que normalmente se comporta como ácido muito fraco. Esse tipo de substituinte ligado ao nitrogênio da função amida pode influenciar no grau de acidez dos hidrogênios ligados a este grupo (VEIGA, 2011).



**Figura 3 - Estrutura molecular da isoniazida (INH).**  
Fonte: VEIGA, 2011.

A isoniazida é rapidamente absorvida quando administrada por via oral ou parenteral. As concentrações plasmáticas máximas são de 3 a 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e são excretadas dentro de 1 a 2 horas após a ingestão oral de doses habituais (GOODMAN e GILMAN, 2006), e a excreção dos seres humanos resulta em efluentes que podem causar resistência aos microrganismos presentes na etapa biológica das estações de tratamento de efluentes e das indústrias farmacêuticas, configurando um grave problema ambiental.

#### 4.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES E OS PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

A partir dos anos 80, o monitoramento de micropoluentes se tornou assunto de interesse devido à preocupação com o meio ambiente e escassez de água de qualidade. Entre os micropoluentes, os antibióticos, amplamente utilizados na medicina humana e veterinária, são os fármacos que merecem maior atenção. O uso desenfreado pode provocar contaminação de recursos hídricos e resistência de bactérias a esses compostos. Isso ocorre devido ao fato de certas bactérias possuírem a capacidade de modificar seu material genético para se tornarem resistentes a essas substâncias (BILA e DEZOTTI, 2003).

Esses resíduos têm sido encontrados nos efluentes das estações de tratamento de esgoto. Os fármacos chegam às ETEs juntamente com o esgoto bruto, onde passam por processos convencionais de tratamento. Tais processos de tratamento, baseados na biodegradação dos contaminantes, não são eficientes para remoção completa dessas substâncias. Muitos estudos comprovam a presença dessas substâncias nos efluentes das ETEs (FATTA-KASSINOS, VASQUEZ e KUMMER, 2011). Além disso, outra rota de entrada desses fármacos no ambiente é o lançamento de esgoto doméstico não tratado nos cursos de água (MELO *et al.*, 2009). Esses efluentes líquidos são particularmente preocupantes uma vez que, devido ao seu caráter tóxico, não são adequados para serem tratados somente pelos sistemas biológicos tradicionais, principalmente devido à alta concentração de compostos fenólicos, que são considerados tóxicos para microrganismos e plantas (MARTINS, ROSSI e QUINTA-FERREIRA, 2010).

Sendo a água essencial para manutenção da vida é de extrema importância que sejam encontrados métodos de tratamento desses contaminantes visando diminuir a poluição dos recursos hídricos.

Nesse sentido, os processos avançados de oxidação (AOPs) têm se mostrado uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes. Esses processos são baseados em reações de degradação que envolve espécies oxidantes fortes (TEIXEIRA, 2002).

Existem diversos tipos de AOPs, entre eles UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Fenton) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV (foto-Fenton). Tais processos surgiram da busca de tecnologias inovadoras que fossem menos custosas e com menor geração de resíduos, e que permitissem o tratamento efetivo de diferentes poluentes de interesse ambiental. Esses processos baseiam-se na geração do radical hidroxila (HO<sup>•</sup>), o qual é altamente oxidante e capaz de reagir com várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta característica faz com que os AOPs apresentem um grande potencial para a degradação de inúmeras espécies, proporcionando condições para o desenvolvimento de novos métodos de tratamento com mínimas agressões ao meio ambiente (TIBURTIUS, 2008; KAJITVICHYANUKUL, LU e JAMROENSAN, 2008).

Os radicais hidroxila podem ser gerados por oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, compostos semicondutores (dióxido de titânio ou óxido de zinco) e reações foto-assistidas por radiação ultravioleta, por exemplo. (TEIXEIRA, 2002). De acordo com as condições empregadas na geração dos radicais hidroxila, os processos são classificados conforme demonstrado na Figura 4, e dentre os apresentados, o destaque neste trabalho será aos processos homogêneos do tipo Fenton.

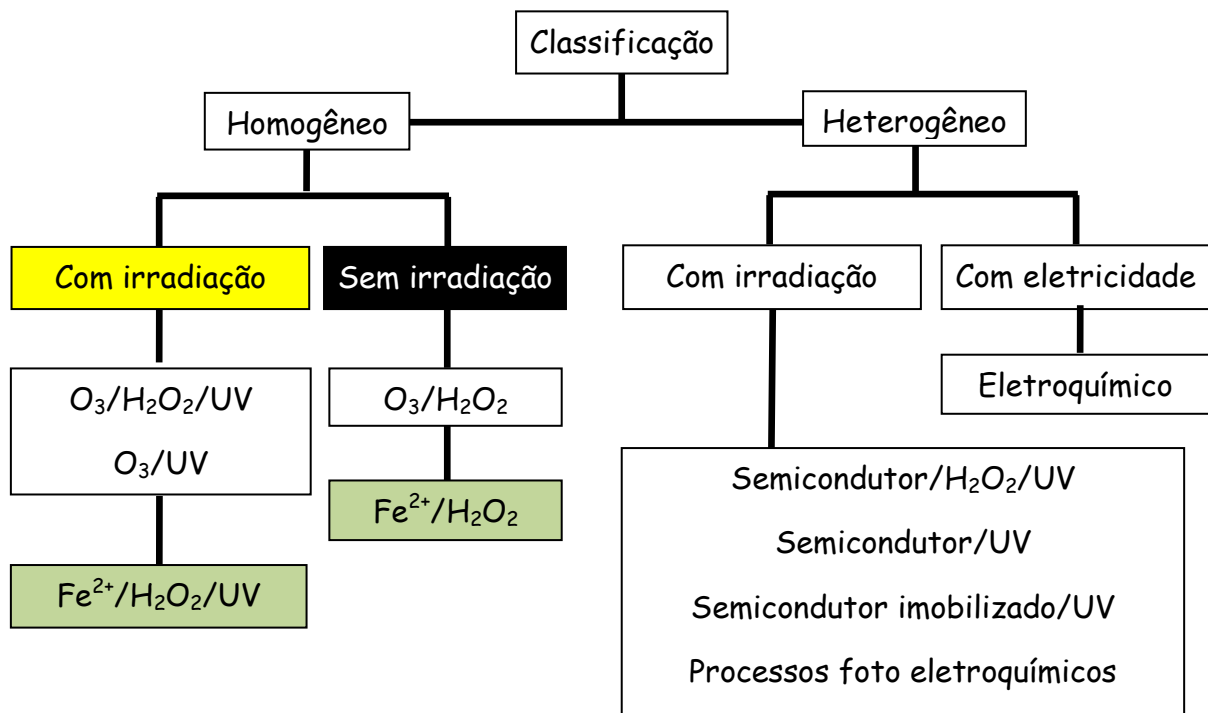


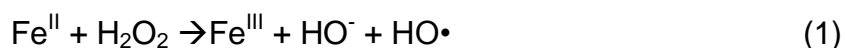
Figura 4 - Classificação dos principais processos avançados de oxidação.  
Fonte: Adaptado de GOGATE e PANDIT, 2004.



#### 4.4.1 Sistema Fenton

A reação ocorre de forma simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão. Outra vantagem do processo é sua menor complexidade operacional em relação a outras técnicas de AOPs, como os processos fundamentados em ozônio e radiação ultravioleta, que necessitam de gerador de O<sub>3</sub> e fonte ultravioleta, respectivamente (CHAMORRO, MARCO e ESPLUGAS, 2001).

A reação de Fenton é conhecida desde 1894 quando Henry J. Fenton observou a oxidação do ácido tartárico na presença de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos (FENTON, 1894). Entretanto, somente 40 anos mais tarde foi proposto o mecanismo desta reação, mostrando a geração de radical hidroxila, que ocorre por meio da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons Fe<sup>II</sup>, como mostra a Equação 1 (HABER e WEISS, 1934).



A reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, sendo usada na degradação de uma série de poluentes orgânicos. Uma segunda molécula de íon ferroso será oxidada caso não haja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como indica a Equação 2, levando para o término da reação (TIBURTIUS, 2008).



Os radicais hidroxila formados são os principais agentes reativos no processo de degradação de poluentes orgânicos por oxidação, sendo que alguns parâmetros devem ser avaliados para um bom funcionamento do processo, como pH, temperatura, natureza do substrato orgânico e concentração dos reagentes Fe<sup>II</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os quais determinam a eficiência global da reação.

Além das vantagens já citadas, em um trabalho realizado por Martins, Rossi e Quinta-Ferreira de 2010, foi comprovada a eficiência do processo Fenton na degradação de compostos fenólicos, o qual se mostrou capaz de oxidar compostos aromáticos de difícil degradação.

#### 4.4.2 Sistema foto-Fenton

O processo foto-Fenton apresenta vantagens como, por exemplo, simplicidade, abundância e não toxicidade do ferro, que é utilizado como catalisador. O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo e não ocasiona problemas ambientais. Além disso, apresenta um dos menores custos operacionais dentre os AOPs (BAUER e FALLMANN, 1997; AZBAR, YONAR e KESTIOGLU, 2004).

Entretanto, conforme já mencionado, o pH influencia diretamente na eficiência do processo foto-Fenton, sendo esta a principal limitação, pois é necessário o ajuste de pH para o tratamento e a posterior neutralização para descarte do efluente (PIGNATELLO, 1992).

Nesse sistema os íons férricos, gerados a partir da reação de Fenton, podem ser reduzidos com a utilização de radiação UV-Vis em combinação com  $H_2O_2$ , para a sua forma ferrosa, levando assim, a geração de mais um radical hidroxila, proporcionando, uma maior eficiência na degradação de contaminantes e levando à formação de um ciclo catalítico entre as formas de ferro II e ferro III, conforme a Equação 3 (MALATO *et al.*, 2009).

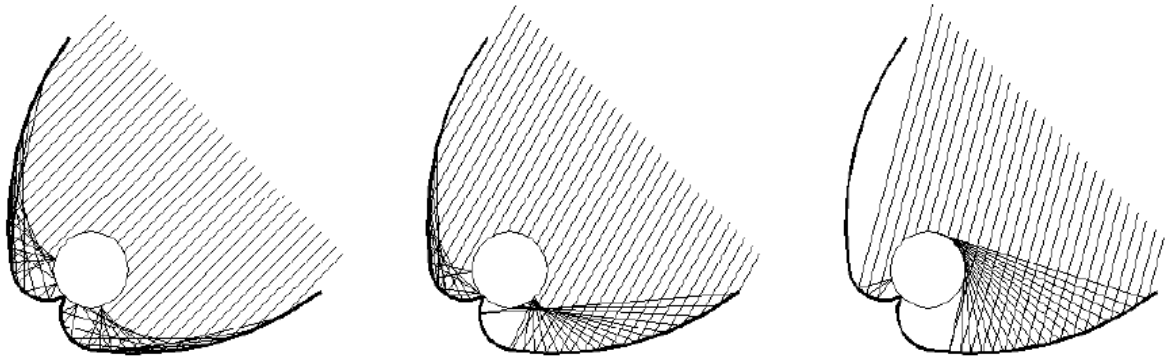


#### 4.4.3 Sistema foto-Fenton Ativado por Radiação Solar em Reator CPC

Grande interesse tem sido demonstrado pelo emprego de luz solar ao invés de luz artificial para a reação de foto-Fenton, devido à redução drástica no custo do processo e, portanto, uma maior possibilidade para aplicações em escalas maiores (TIBURTIUS, 2008).

Buscando otimizar o processo de degradação com o uso da luz solar, diversas formas de reatores, empregando coletores de radiação solar, foram testados (MALATO *et al.*, 2009). O reator do tipo cilíndrico parabólico composto (CPC) apresenta elevado desempenho para tratamento de efluentes aquosos, empregando tanto fotocatalise homogênea como heterogênea, com melhor aproveitamento de radiação solar (DUARTE *et al.*, 2005).

Nos coletores Parabólicos (CPC), as superfícies refletoras (normalmente constituídas de alumínio) são moldadas no formato de involuta (Figura 5), posicionadas abaixo dos tubos cilíndricos de vidro borossilicato por onde circula o afluente a ser tratado (SATTLER *et al.*, 2004).



**Figura 5 - Representação em perfil mostrando o formato de involuta dos refletores de um reator CPC e as diversas formas de captação da radiação incidente.**  
**Fonte: McLOUGHLIN *et al.*, 2004.**

Entre os sistemas de coletores solares, os CPC podem fazer o uso altamente eficiente da radiação direta e difusa, sem a necessidade de rastreamento solar. É também mais eficiente do que a exposição solar direta, desde que a totalidade da radiação que atinja a área de abertura do CPC possa ser recolhida e redirecionada para o reator (DURÁN, MONTEAGUDO e AMORES, 2008).

Resende (2011) aponta como principais vantagens dos coletores CPC, ausência de evaporação de compostos voláteis, ausência de superaquecimento, potencial para o uso de radiação solar difusa, instalação e manutenção facilitadas e de baixos custos. Devido a isso, esses coletores são considerados a melhor opção para os processos solares. Entretanto, para uso contínuo em sistemas de tratamento, ainda se faz necessário o uso de radiação artificial em períodos de ausência de radiação solar.

#### 4.4.4 Uso de Bioensaios como Ferramenta de Avaliação de AOPs

Em boa parte dos casos, a aplicação dos AOPs leva à total eliminação dos analitos de interesse presentes em águas submetidas ao tratamento. Porém, nem sempre é possível alcançar a mineralização total, pelo menos não em tempos e com

custos razoáveis. Quando isto ocorre, compostos intermediários tóxicos podem ser gerados durante a degradação e se manter nos efluentes, constituindo assim um sério problema para o meio ambiente ou para o consumo, no caso de águas potáveis (CHIRON *et al.*, 2000).

Uma maneira de determinar a toxicidade desses subprodutos gerados é através da realização de bioensaios. Podem-se utilizar diferentes organismos, sendo que esse tipo de metodologia tem se mostrado uma importante forma de monitorar os processos (RIZZO, 2011; KLAMERTH *et al.*, 2010).

Uma vez que a toxicidade é baseada em uma resposta biológica, organismos de diferentes níveis taxonômicos devem ser utilizados a fim de aumentar a confiabilidade dos resultados. Os organismos utilizados normalmente nos bioensaios de toxicidade incluem grupos representativos dos ecossistemas marinhos, fluviais ou terrestres, como microrganismos, plantas, invertebrados e peixes (TOTHILL e TURNER, 1996).

Sementes vegetais se apresentam promissoras em testes de toxicidade, pois podem ser armazenadas por longo período de tempo, sem que haja a perda de função. No entanto com a sua hidratação é iniciado o processo de germinação, na qual se observa mudanças fisiológicas da plântula, tornando-se sensível a qualquer perturbação ambiental. Sendo assim, quaisquer efeitos tóxicos que afetem a plântula, podem também afetar diretamente em seu crescimento, estrutura e funcionamento (FREITAS, 2008).

Um dos organismos-teste mais usados em testes de fitotoxicidade é a *Lactuca sativa* (semente de alface), que apresenta como vantagem a capacidade de avaliar diretamente a toxicidade mesmo quando as amostras possuem alto nível de turvação ou coloração, sem a necessidade de filtração da amostra, reduzindo assim a interferência de pré-tratamento e tornando o procedimento mais simplificado (SOBRERO e RONCO, 2008).

Uma forma de analisar a fitotoxicidade em sementes de alface é analisar a germinação e o alongamento das radículas, a fim de verificar a presença de alterações devido aos possíveis efeitos tóxicos causados pelos substratos puros isoladamente e pelos subprodutos gerados após a utilização do AOP.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 REAGENTES E INSUMOS

Para a realização dos experimentos das reações de Fenton e foto-Fenton foram utilizados o Sulfato Ferroso (ISO FAR, 99%) e Peróxido de Hidrogênio (Peróxidos do Brasil, 30%) em solução aquosa. Quando necessário, a sua concentração foi determinada por método espectrofotométrico.

Os padrões de isoniazida e rifampicina foram gentilmente cedidos pelo Instituto de Tecnologia em Fármacos (Farmanguinhos), em grau analítico de pureza.

Os demais reagentes (ácidos, bases e sais) foram disponibilizados em grau analítico P.A. pelo Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes (GPTec).

### 5.2 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Foram realizados ensaios de processos Fenton e o foto-Fenton em escala de bancada, utilizando um reator fotoquímico de 250 mL (Figura 6) equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água, de onde foram retiradas alíquotas, em tempos estabelecidos conforme o andamento do processo. Os sistemas foram assistidos por radiação artificial no sistema foto-Fenton, empregando uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex (UVA).

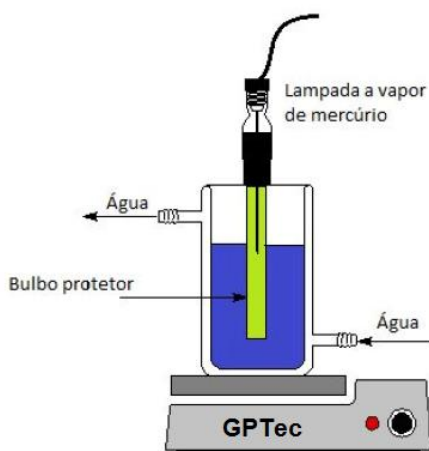
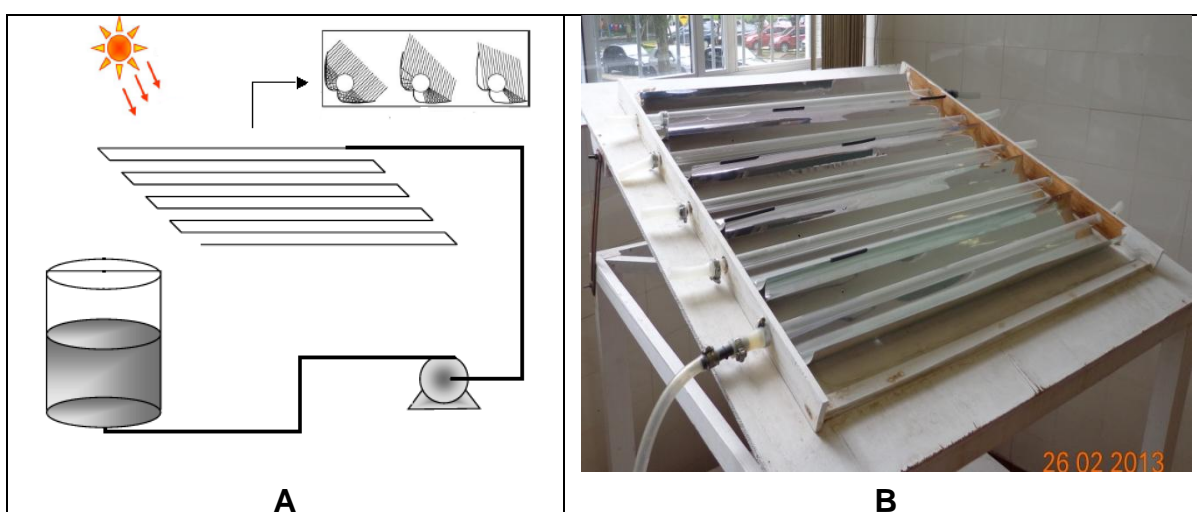


Figura 6 - Representação do reator fotoquímico de bancada utilizado no grupo de trabalho.  
Fonte: GPTec

Todos os ensaios foram realizados em condições reacionais já otimizadas anteriormente em trabalhos realizados em nosso grupo (Grupo de Pesquisa em Tecnologias Avançadas de Tratamento de Águas e Efluentes - GPTec), onde, por planejamento fatorial  $2^2$  foram avaliadas as concentrações de Ferro e peróxido de hidrogênio necessárias, para alcançar os melhores valores de degradação.

Sendo assim, foram utilizados 250 mL das soluções aquosas dos padrões de INH e RIF ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), os quais foram adicionados separadamente ao reator e submetidos a degradação por no mínimo 60 minutos. Foram então tomadas alíquotas nos intervalos de tempo compreendidos entre o início da reação (adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) até 120 minutos, dependendo do andamento da reação. Além de avaliar a degradação dos contaminantes por espectrofotometria UV-Vis, também foram analisados os valores de pH das soluções, razões das concentrações de  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{T}}$  (íons ferrosos e ferro total),  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de compostos fenólicos durante o tratamento.

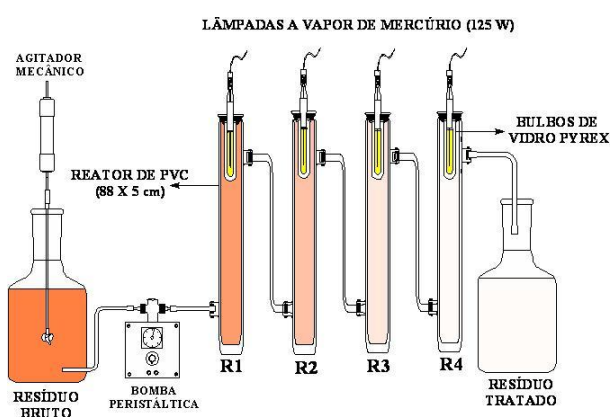
Os ensaios de escala piloto assistidos por radiação solar, foram realizados em um reator do tipo cilíndrico parabólico composto (CPC) (Figura 7), sendo constituído por cinco tubos de vidro borossilicato (diâmetro interno de 2 cm e comprimento de 95 cm), os quais foram colocados no centro de coletores solares construídos em alumínio de alta refletividade, dispostos em uma base que permitia o ajuste de inclinação, de modo que se obtia o máximo de aproveitamento da radiação solar. A área do coletor é de aproximadamente  $1,25 \text{ m}^2$ , enquanto que o volume iluminado, quando completamente exposto ao sol, é de 1,5 L (LIZ, 2013).



**Figura 7 - Esquema (A) e vista frontal (B) do reator solar do tipo CPC.**  
Fonte: LIZ, 2013.

Os estudos foram realizados com 10 litros de solução aquosa contendo os padrões separadamente. O reator foi operado em batelada com recirculação da solução, simulando um fluxo contínuo. O sistema foi operado com o auxílio de uma bomba peristáltica (Provitec, AWG 5000-A) para manter a vazão de aproximadamente  $0,3 \text{ L min}^{-1}$  e as concentrações reacionais e os valores de degradação foram analisados antes e após cada ciclo de tratamento.

Os ensaios de escala piloto realizados na presença de radiação artificial, foram feitos na unidade de tratamento apresentada na Figura 8. Este sistema é constituído de 4 reatores fotoquímicos de PVC (88 cm de altura, 5 cm de diâmetro e volume útil de 2,6 L), cada um dos quais é equipado em sua parte superior por um bulbo de vidro Pyrex, onde é acoplada uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo protetor. Os padrões e os reagentes foram adicionados em um recipiente de 20 litros, e homogeneizados por agitador mecânico. Posteriormente, a amostra foi passada em fluxo ascendente pelos 4 reatores conectados em série, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Provitec, AWG 5000-A) na vazão de aproximadamente  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ . Na parte inferior de cada reator foi acoplada uma torneira, por onde foram coletadas amostras em intervalos regulares, que foram submetidas ao controle analítico.



**A**  
**B**  
 Figura 8 - Esquema (A) e vista frontal (B) da unidade de tratamento contínuo, operada com radiação artificial.

Fonte: LIZ, 2013.

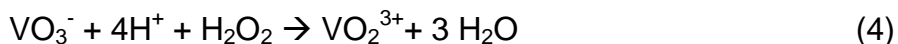
## 5.3 CONTROLE ANALÍTICO

### 5.3.1 Quantificação de Fe<sup>+n</sup>

As determinações de Fe<sup>II</sup> foram realizadas por espectroscopia UV-Vis, através da complexação do Fe<sup>II</sup> com orto-fenantrolina (ISO 6332:1998). O teor de Fe<sup>II</sup> é determinado diretamente, enquanto a concentração de Fe<sup>III</sup> foi avaliada após redução com hidroquinona, todas utilizando solução padrão de ferro. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com a orto-fenantrolina formando um composto intensamente colorido, medido na região do visível (508 nm). Para a determinação de Fe<sup>+n</sup> foram elaboradas curvas de calibração com solução de sulfato ferroso amoniacal (mais estável) [Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O], na faixa de concentração compreendida entre 0,10 e 4 mg L<sup>-1</sup>. Obtendo assim, as concentrações de Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>T</sup> das alíquotas amostradas em tempos ao longo dos ensaios de degradação.

### 5.3.2 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrometricamente, utilizando uma metodologia adaptada a partir dos procedimentos de Oliveira, Nogueira e Neto de 2001. Esse procedimento é baseado na reação entre o íon Vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido, como mostra a Equação 4.



Neste procedimento, peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, levando à formação do cátion peroxovanádio (VO<sub>2</sub><sup>3+</sup>) que absorve fortemente em 446 nm. As leituras das concentrações foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) e as curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de peróxido de hidrogênio entre 10 e 200 mg L<sup>-1</sup>.



### 5.3.3 Determinação da Redução de Área Espectral

Os espectros de absorção foram obtidos na região do ultravioleta-visível (190-800 nm), empregando espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico.

### 5.3.4 Determinação de Fenólicos Totais

A determinação do teor de fenóis totais foi realizada por meio de espectroscopia na região do visível, utilizando-se o método de Folin-Ciocalteu (APHA, 1999). Este método se fundamenta na redução do reagente de Folin-Ciocalteu (composto por um complexo polimérico formado a partir de heteropoliácidos fosfomolibídicos e fosfotungstístico), com formação de um complexo Mo-W de coloração azul intensa, com absorção máxima entre 620 e 725 nm em meio básico. O método permite a quantificação de espécies fenólicas, mas pode sofrer interferências de outras substâncias redutoras de natureza não-fenólica (IKAWA *et al.*, 2003; NACZK & SHAHIDI, 2004), tais como ferro II, sulfito, bissulfito, sulfeto, nitrito, cianeto e hidrazina (APHA, 1999).

As leituras das concentrações foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) e as curvas analíticas foram elaboradas a partir de soluções de Ácido Gálico, entre 0,5 e 50 mg L<sup>-1</sup> (NEVES; ALENCAR; CARPES, 2009).

## 5.4 AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE

A toxicidade aguda dos antibióticos foi avaliada, antes durante e após o tratamento por processos avançados de oxidação Fenton e foto-Fenton, através de ensaios com sementes de alface (*Lactuca sativa*) (SOBRERO e RONCO, 2008).

### 5.4.1 Fitotoxicidade Aguda com Sementes de Alface (*Lactuca sativa*)

A avaliação da taxa de germinação e crescimento das raízes foi realizada segundo metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2008). O ensaio consistiu na colocação de um papel filtro na base de placa de Petri e saturado com 4 mL da

amostra de interesse (diluições) em duplicata. Cada placa, contendo 15 sementes adquiridas comercialmente e sem adição de defensivos, foi incubada por 120 horas na temperatura de  $(22 \pm 2)$  °C, na ausência de luz, em duplicata. Como controle positivo de fitotoxicidade foi utilizada uma solução de glifosato (6% m/v) e como controle negativo somente água reconstituída (água de osmose reversa com a adição de cátions e ânions em concentração conhecida). Terminado o tempo de exposição, foi avaliada a quantidade de sementes germinadas, comprimento médio das radículas e quaisquer anomalias em seu desenvolvimento em cada tratamento, além dos controles positivo e negativo. É apresentada na Figura 9 de forma resumida, a metodologia do teste utilizado. Os resultados permitiram os cálculos dos índices de germinação (IG) e de crescimento relativo (ICR) de acordo com as equações (5) e (6) (Adaptado de GARCIA *et al.*, 2009).

$$IG = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} * 100 \quad (5)$$

$$ICR = \frac{\text{Comp. Médio das raízes do controle} - \text{Comp. Médio das raízes da amostra}}{\text{Comp. Médio das raízes do controle}} \quad (6)$$

Como cuidados principais antes da execução do teste, cada lote de semente foi testado com relação à porcentagem de germinação (> 90%), e para o caso das amostras onde a fitotoxicidade era desconhecida, foi realizado um teste de rastreio (preliminar) utilizando diluições de registro do padrão (100, 10, 1, 0,1, 0,01), que estabeleceram o intervalo de efeito desejável para valores entre 100 e 0% (Adaptado de SOBRERO e RONCO, 2008).

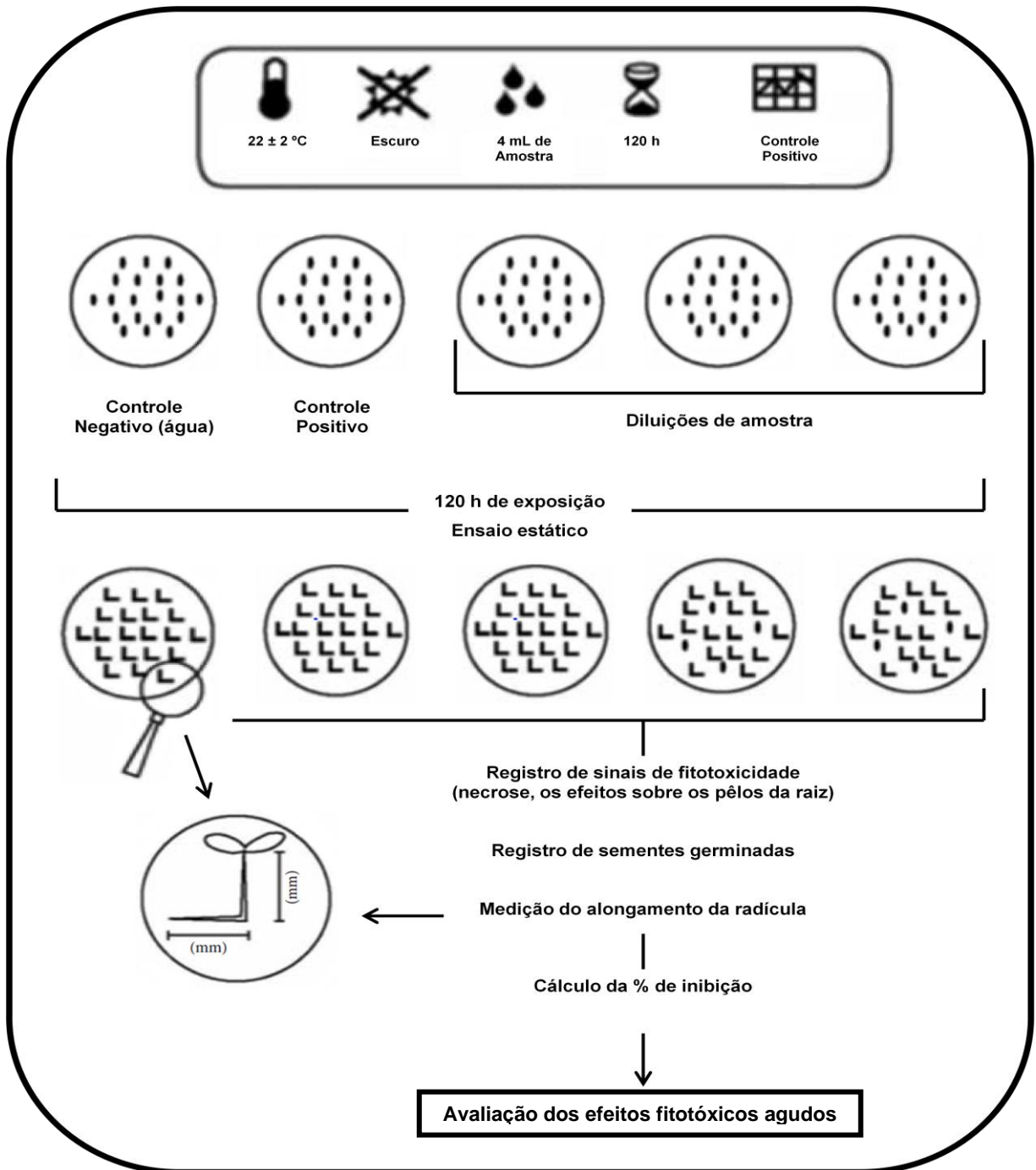


Figura 9 - Esquema geral do teste de fitotoxicidade com sementes de alface.  
Fonte: Adaptado de GARCIA *et al.*, 2009.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 PROTOCOLOS DE ANÁLISE DOS REAGENTES

Com o intuito de criação de protocolos de análise dos reagentes necessários para a realização dos processos, foram elaboradas curvas de calibração para determinar as concentrações de ferro, peróxido de hidrogênio e ácido gálico (baixas e altas concentrações), principalmente durante o tratamento. A partir dos gráficos obtidos com as concentrações (eixo x) e as absorvâncias (eixo y), foram obtidas as regressões lineares de cada método, que teve seus pontos avaliados perante a exatidão e foram traçadas suas respectivas equações de reta, permitindo assim, os cálculos de concentrações dos reagentes durante os processos. As equações das retas estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Equações de reta obtidas a partir das regressões lineares dos métodos e seus respectivos coeficientes de correlação.**

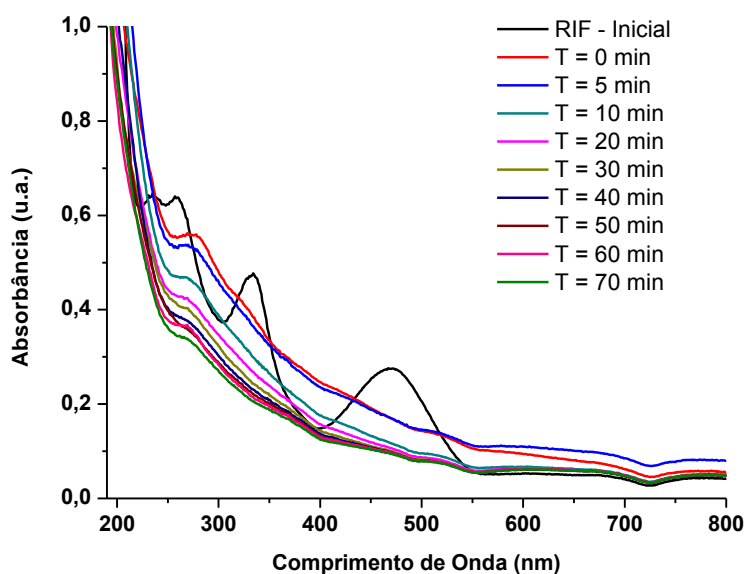
Reagente	Equação da Reta	R <sup>2</sup>
Ferro	Abs = 0,17501 * concentração + 0,06388	0,99921
Peróxido de hidrogênio	Abs = 0,00214 * concentração + 0,34947	0,99943
Ácido gálico (baixas conc.)	Abs = 0,0047 * concentração + 0,00000208	0,99891
Ácido gálico (altas conc.)	Abs = 0,00532 * concentração - 0,00795	0,99821

### 6.2 PROTOCOLOS DE ANÁLISE DOS PADRÕES

Com o intuito de avaliar os efeitos das variáveis de relevância para o processo de degradação, a otimização dos experimentos foi previamente realizada com os padrões puros e separados de RIF (50 mg L<sup>-1</sup>) e de INH (50 mg L<sup>-1</sup>) através de um planejamento fatorial de experimentos 2<sup>2</sup> completo, acrescidos de um ponto central, ensaiado em triplicata. A utilização deste sistema de planejamento permitiu avaliar os diferentes fatores no processo de degradação em diferentes níveis, indicando a melhor condição de degradação dos padrões. O monitoramento foi realizado por espectrofotometria UV-Vis no controle de redução da área espectral. Dessa forma, a melhor condição encontrada de degradação da RIF e INH separadamente, em pH 3, foi utilizando 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>II</sup> e 125 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como concentrações iniciais dos reagentes de trabalho.

### 6.3 DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA POR PROCESSO FENTON

Inicialmente, foram realizados estudos de degradação do fármaco rifampicina por processo Fenton, nas condições de degradação previamente otimizadas. Através da Figura 10 é possível constatar uma redução de absorção do composto entre 550 e 250 nm, porém, ainda é possível observar sinais de absorbância na faixa próxima a 250 nm, que pode ser atribuída à grande presença de compostos aromáticos na amostra. Podem-se observar na região próxima de 200 nm, sinais de absorbância com valores acima de 1,0 (extrapolando a linearidade do método espectrofotométrico) que são atribuídos à presença peróxido de hidrogênio residual e também de ácidos carboxílicos de cadeia pequena, os quais representam um indicativo de degradação do fármaco, evidenciando assim a quebra da molécula de grande peso molecular do fármaco em outros compostos de cadeias menores.



**Figura 10 - Espectros de absorção obtidos na degradação do fármaco Rifampicina por processo Fenton. Nota: Tempo total = 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.**

A variação da área espectral integrada, avaliada por  $(A/A_0)$  indicou redução na área na ordem de 40% em 70 minutos de reação, com uma tendência à estabilização do processo após o vigésimo minuto de reação (Figura 11). Nesta figura também pode ser observado que o  $Fe^{II}$  isolado proporcionou degradações próximas a 10% em 70 minutos, ao passo que o  $H_2O_2$  não influencia no processo Fenton isoladamente.

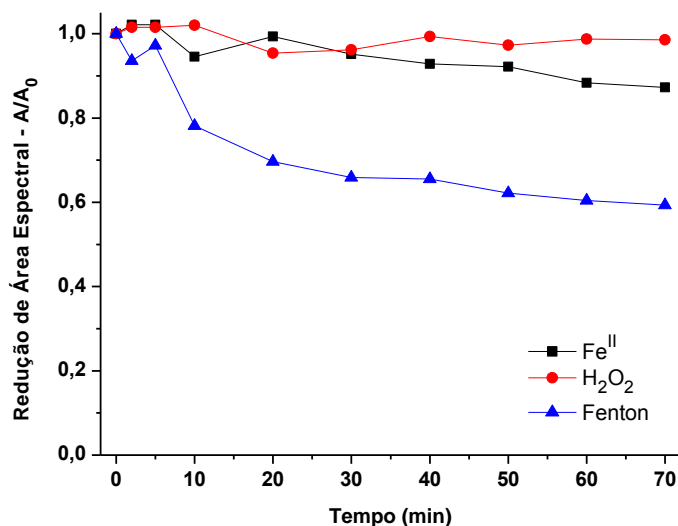


Figura 11 - Redução da área espectral após Processo Fenton e análises da influência das variáveis Fe<sup>II</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

A extensão da reação de Fenton é principalmente influenciada pela concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de íons ferrosos e férricos no meio reacional, sendo essa a fonte de formação de radicais hidroxila durante o processo. Portanto, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual durante o processo de degradação foi monitorada (Figura 12a), assim como as concentrações de ferro total (Fe<sup>T</sup>), íons ferrosos (Fe<sup>II</sup>) e íons férricos (Fe<sup>III</sup>) (Figura 12b).

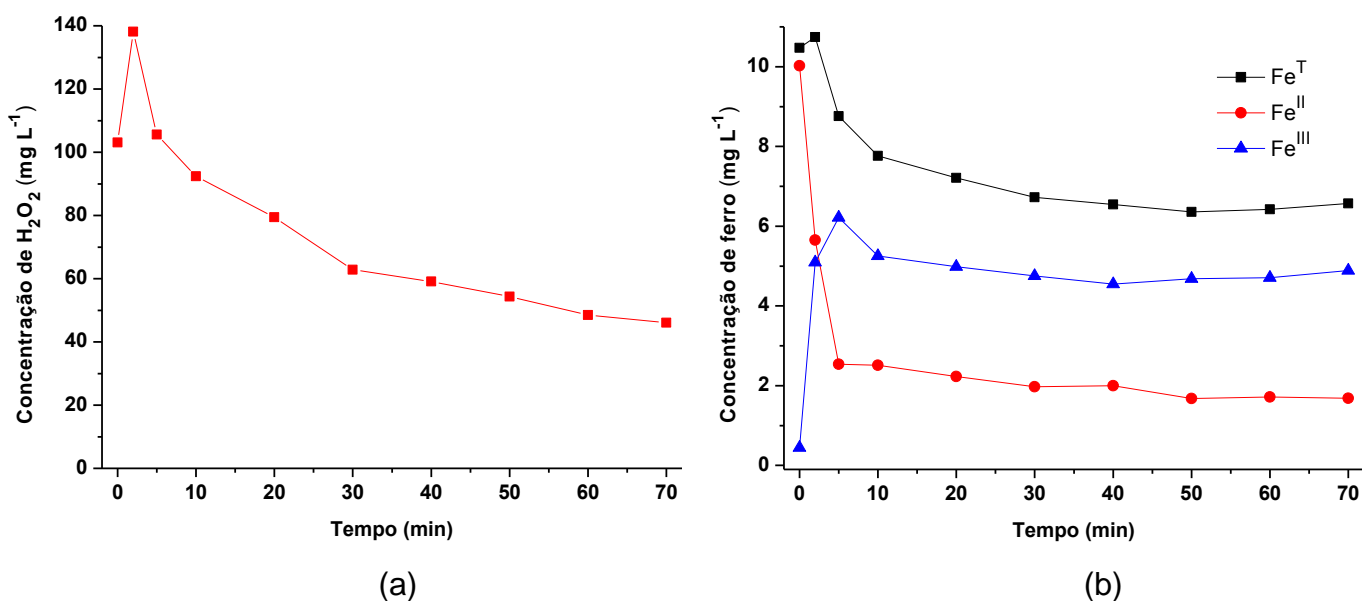
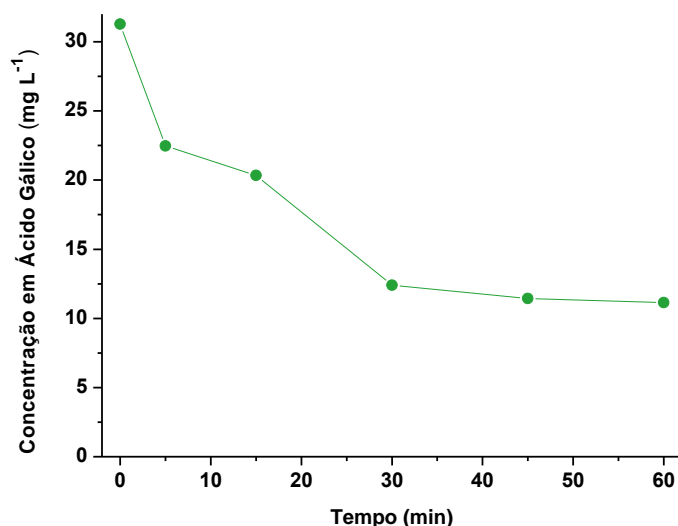


Figura 12 - Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o tratamento de RIF por Processos Fenton (a) e variações nas concentrações de Fe<sup>T</sup>, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> (b). Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Através da Figura 12a observa-se um consumo contínuo na concentração de peróxido de hidrogênio, sendo mais acentuado nos primeiros 30 minutos de reação. Em relação ao ferro (Figura 12b), pode ser observado uma rápida oxidação dos íons ferrosos nos primeiros cinco minutos de reação, período após o qual é observado um equilíbrio entre as concentrações de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . A rápida oxidação dos íons ferrosos, juntamente com o elevado consumo inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , está relacionado a uma grande geração de radicais hidroxila nos primeiros minutos de reação, coerente com os resultados de degradação (Figura 11), que mostram um processo mais rápido nos primeiros minutos de reação. Além disso, também pode ser observado na Figura 12b uma redução na concentração de ferro total, que pode ser atribuída à complexação do ferro com subprodutos gerados no próprio processo de degradação.

Segundo Malato *et al.* (2009), a reação de Fenton não alcança a completa mineralização devido à formação de complexos entre ácidos mono e dicarboxílicos, provenientes do próprio processo de degradação, e de íons férricos que estão presentes no meio, inibindo assim a reação com o peróxido de hidrogênio, explicando a perda de velocidade da reação após 30 minutos de processo.

Além do monitoramento da concentração do oxidante e formas ferrosas, foram retiradas alíquotas do meio reacional para a realização de análise de compostos fenólicos totais. Essas alíquotas foram diluídas e submetidas ao método de Folin-Ciocalteu, com a adição de Tampão de Carbonato Tartarato, para elevar o valor de pH, e de reativo de Folin-Ciocalteu para complexação. As amostras foram deixadas em repouso por 30 minutos em local escuro e sua absorbância foi medida em 700 nm (Figura 13). Os valores encontrados foram submetidos à curva analítica elaborada de Ácido Gálico, e devido à heterogeneidade estrutural dos compostos fenólicos, os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico ( $\text{mg L}^{-1}$  GAE).



**Figura 13 - Variação na concentração de compostos fenólicos em equivalentes de ácido gálico durante o tratamento de RIF por Processos Fenton. Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.**

Tais resultados variaram de 30 a 11 mg L<sup>-1</sup> de GAE durante o processo. A degradação de compostos fenólicos foi maior nos primeiros 30 minutos de reação, tendendo para uma estabilização após esse período. Esse resultado é similar ao observado no processo de redução da área espectral.

Em um trabalho realizado por Martins, Rossi e Quinta-Ferreira (2010), não foi possível encontrar compostos fenólicos, onde nem mesmo por cromatogramas de HPLC obtidos após as experiências de Fenton, comprovando assim a eficácia do processo na degradação destes compostos.

Devido à baixa degradação atingida pelo processo Fenton investigou-se a influência da reinjeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo, bem como a existência de possíveis variações no pH do meio que pudessem estar provocando uma redução na velocidade da reação, uma vez que o aumento do pH poderia estar provocando a precipitação do ferro. A reação foi repetida nas mesmas condições descritas anteriormente, havendo reinjeção de peróxido em 50 minutos, quando a degradação já se mostrava com tendência de estabilização (Figura 11).

Os resultados desse novo ensaio mostraram uma redução de 45% da área do fármaco, entretanto, nenhum ganho foi obtido após a reinjeção do peróxido e esses 5% adicionais foram atribuídos a variação normal do processo realizado em duplicata. Portanto, mesmo com concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disponível para o acontecimento do processo, maiores eficácias de degradações não foram alcançadas, comprovando assim, a estabilização da reação e a não mineralização completa.



Resultados similares foram também encontrados na literatura. Segundo Malato *et al.* (2009), a influência da concentração de oxidante no processo de degradação foi investigada em diversos estudos, e de acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que, quando se utiliza baixas concentrações de  $H_2O_2$ , pode haver uma redução na velocidade da reação de Fenton e quando se utiliza concentrações muito elevadas, o excesso de  $H_2O_2$  compete no meio reacional com os radicais hidroxila e se decompõe.

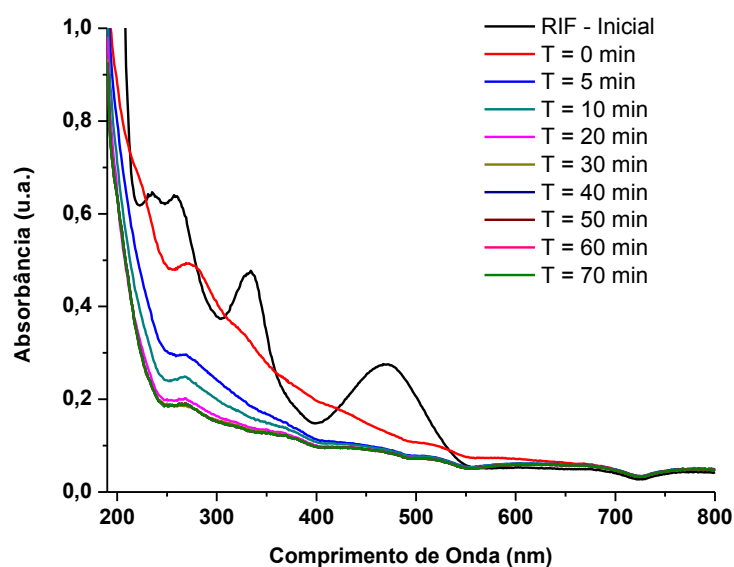
Além disso, o monitoramento das formas de ferro também não mostrou ganhos na concentração de  $Fe^{II}$ . Entretanto, um aumento da ordem de  $1\text{ mg L}^{-1}$  foi observado na concentração de  $Fe^{III}$  solúvel após a reinjeção do  $H_2O_2$ . Esse aumento pode estar relacionado com a liberação do ferro complexado durante o processo de tratamento.

Em relação ao monitoramento do pH do meio observou-se uma variação do seu valor de 3,0 a 2,5 durante todo o processo de degradação, mostrando que a perda de ferro não foi ocasionada por precipitação devido a um possível aumento do pH. Valores de pH superiores a 4,0 reduzem consideravelmente a quantidade de ferro solúvel levando a uma fraca taxa de decomposição de  $H_2O_2$  e, conseqüente, a diminuição na produção de radicais hidroxila. Além disso, com a precipitação do ferro, a solução se turva e a reação tende a ficar estagnada. Por outro lado, um valor de pH 2,8 evita a precipitação do ferro e maximiza a concentração de complexos mono e dihidroxilados de Ferro II, que absorvem luz UV de forma mais eficiente do que o ferro não hidroxilado (MALATO *et al.*, 2009).

#### 6.4 DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA POR PROCESSO FOTO-FENTON

Como continuação dos estudos de degradação, utilizou-se o processo foto-Fenton nas mesmas condições do processo Fenton (250 mL do fármaco Rifampicina  $50\text{ mg L}^{-1}$ ; pH ~ 3;  $10\text{ mg L}^{-1}$  de  $Fe^{II}$  e  $125\text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , com 70 a 80 minutos de reação) com adição de radiação UVA, através de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio protegida com bulbo de vidro Pyrex.

A sequência de espectros de absorção obtidos (Figura 14) indicou que a degradação do fármaco se dá de forma mais rápida e mais eficiente em relação ao sistema Fenton, havendo estabilização em aproximadamente 20 minutos. Estabilização melhor evidenciada na Figura 15, onde é apresentada a redução de área espectral integrada.



**Figura 14 - Espectros de absorção obtidos na degradação do fármaco RIF por processo foto-Fenton. Nota: Tempo total = 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.**

Através do monitoramento da reação, foi possível comprovar que o processo foto-Fenton possui maior velocidade de degradação do fármaco, quando comparado ao processo Fenton, alcançando uma redução de área de aproximadamente 58% do padrão em 30 minutos de reação, com a maior parte do processo ocorrendo nos primeiros 10 minutos de reação. Através dos resultados mostrados na Figura 15, também é possível observar que as variáveis Fe<sup>II</sup> - luz e somente radiação isolada, proporcionam degradações da ordem de 10% durante o tratamento, enquanto o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - luz, proporcionou uma degradação próxima a 30% em 70 minutos.

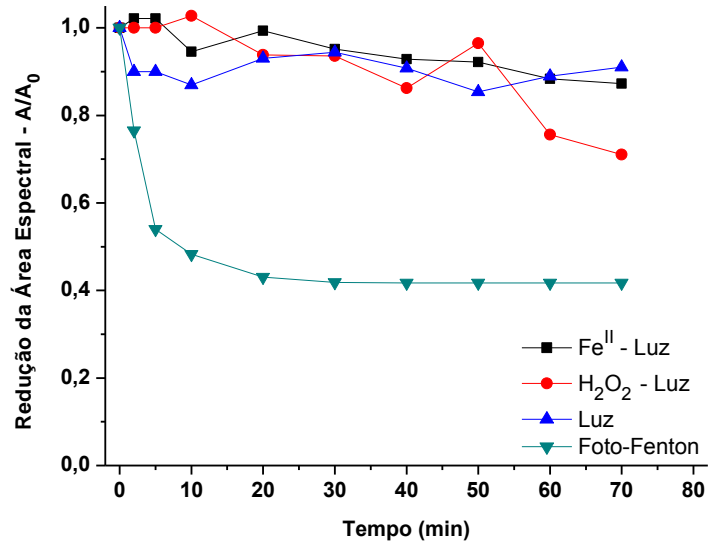


Figura 15 - Redução da área espectral após Processo foto-Fenton de RIF e análise da influência das variáveis Fe<sup>II</sup>-Luz e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Luz e Luz. Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Assim como no processo Fenton, a extensão da reação de foto-Fenton é influenciada pela concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de íons ferrosos e férricos no meio reacional, portanto, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual durante o processo de degradação foi monitorada (Figura 16a), assim como as concentrações de Ferro Total (Fe<sup>T</sup>), íons ferrosos (Fe<sup>II</sup>) e íons férricos (Fe<sup>III</sup>) (Figura 16b).

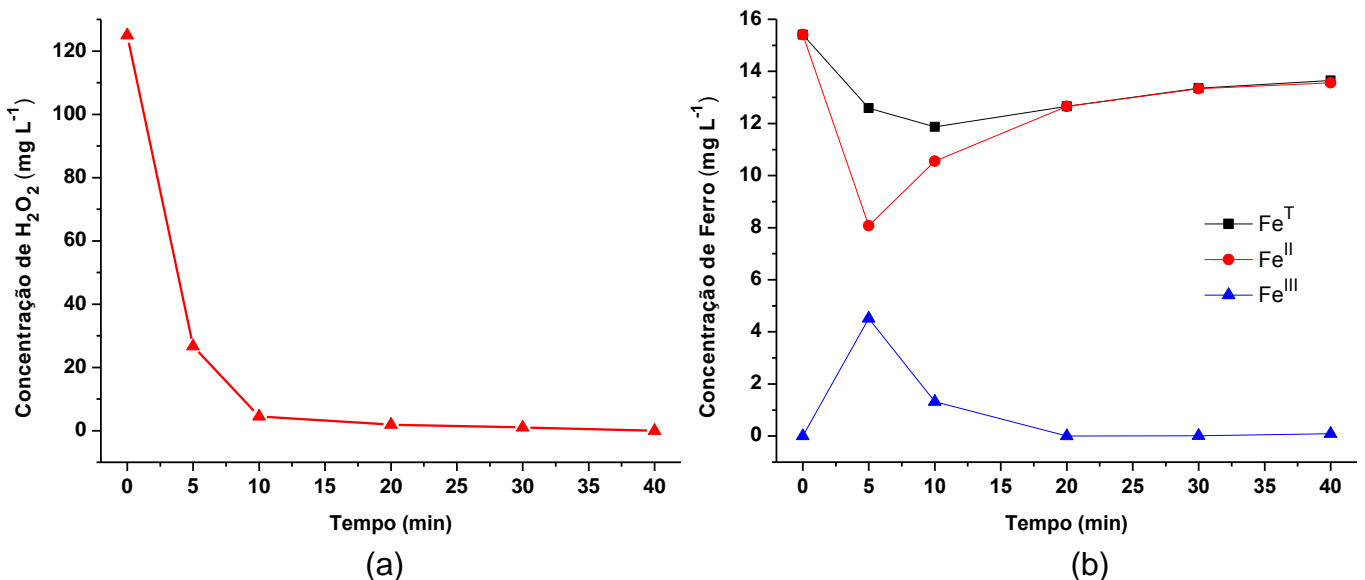


Figura 16 - Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o tratamento de RIF por Processos foto-Fenton (a) e variações nas concentrações de Fe<sup>T</sup>, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> (b). Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Através da Figura 16a observa-se um rápido consumo da concentração de peróxido de hidrogênio nos primeiros 10 minutos de reação, que provavelmente prejudicou a continuidade do tratamento. Em relação ao ferro (Figura 16b), cabe ressaltar que houve consumo dos íons ferrosos nos primeiros 5 minutos, porém houve regeneração deles nos minutos seguintes, observando então, um equilíbrio entre as concentrações de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , que era esperado para o processo foto-Fenton (MALATO *et al.*, 2009).

Para a análise de compostos fenólicos totais, as alíquotas foram diluídas e submetidas ao método de Folin-Ciocalteu. Os valores encontrados foram submetidos à curva de Ácido Gálico (Figura 17), e os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico ( $\text{mg L}^{-1}$  GAE).

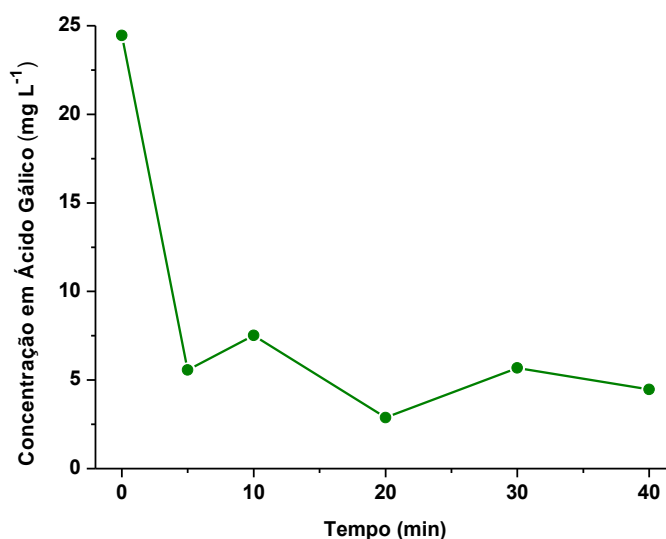
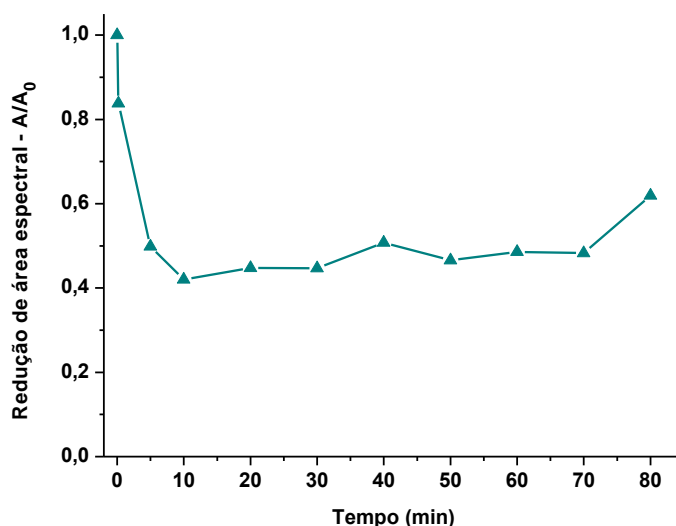


Figura 17 - Variação na concentração de c. fenólicos em equivalentes de ácido gálico durante o tratamento de RIF por Processos foto-Fenton. Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Com relação aos compostos fenólicos totais (Figura 17) as concentrações variaram de  $24$  a  $4,5 \text{ mg L}^{-1}$  de GAE durante o processo. A degradação de compostos fenólicos foi maior e mais rápida nos primeiros 5 reacionais, resultado similar ao observado no processo de redução da área espectral e esperado para a reação foto-Fenton, porém, não foi totalmente eficiente para proporcionar a completa degradação dos subprodutos fenólicos.

Devido ao consumo total do  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos 10 minutos iniciais do processo (Figura 16a), foram realizados novos experimentos de degradação com reinjeções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $125 \text{ mg L}^{-1}$ ), sempre que era constatada concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2 \leq 20 \text{ mg L}^{-1}$ . Dessa forma, foram realizadas reinjeções nos tempos 5, 20, 40 e 70 minutos. Essas reinjeções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  serviram para garantir a continuidade da geração de radicais hidroxila durante o processo.

Nestas condições de reinjeções, os resultados obtidos foram de uma degradação máxima de 58% no tempo de 10 minutos de reação (Figura 18), não havendo melhora na redução da área espectral quando comparado com o processo sem reinjeção de peróxido. Observou-se também um aumento na área espectral após 15 minutos de reação, onde pode ter ocorrido a formação de subprodutos de difícil degradação. Simultaneamente a isso a solução passou de incolor para amarelada.



**Figura 18 - Redução da área espectral após Processo foto-Fenton de RIF com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .**

Em relação ao ferro (Figura 19), foi observada uma oxidação mais efetiva dos íons ferrosos com a reinjeção do peróxido em 5 minutos, levando à formação de uma maior quantidade de íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nos primeiros 10 minutos. Até 20 minutos, quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  já se encontrava baixa novamente, os íons ferrosos já haviam sido regenerados na solução. As novas reinjeções de peróxido (aos 20, 40 e 70 min) proporcionaram leve aumento na concentração de íons férricos, entretanto, a concentração total de íons de ferro disponível em solução foi diminuindo continuamente, diferente do processo sem reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

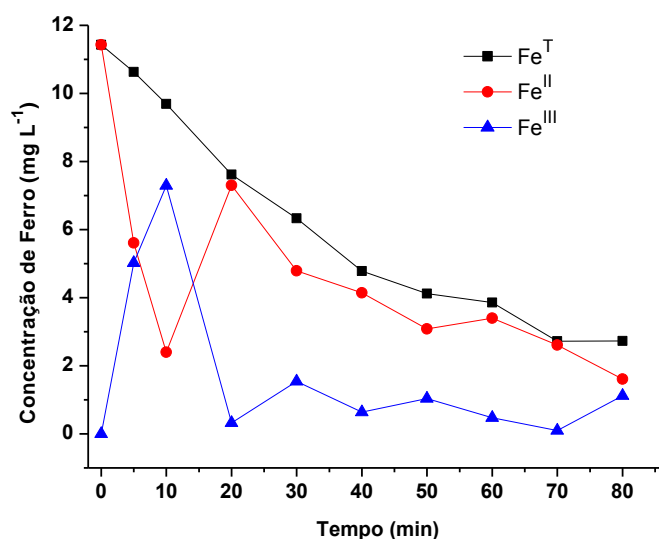


Figura 19 - Variações nas concentrações de Fe<sup>T</sup>, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> no Processo foto-Fenton de RIF com reinjeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

O surgimento da coloração amarelada da solução poderia indicar uma precipitação de íons ferrosos devido a um possível aumento do pH da solução. Porém, essa hipótese foi descartada, pois um monitoramento contínuo do pH do meio mostrou que esse valor variou entre 2,9 e 2,6 durante o tratamento. Por outro lado, a contínua reinjeção de peróxido e a variação nas concentrações de Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> indicam a formação de mais radicais hidroxila, que possivelmente estão degradando alguns subprodutos, levando à formação de ácidos carboxílicos de cadeia menor, havendo assim, a complexação de ácidos carboxílicos produzidos durante o tratamento com as espécies férricas e ferrosas do próprio meio.

Dados da literatura (ZAPATA *et al.*, 2010; FRONTISIS *et al.*, 2011; MALATO *et al.*, 2009), também relatam a ocorrência da diminuição de ferro na solução, evidenciada pela redução da concentração de Ferro Total (Fe<sup>T</sup>) disponível para reação com os complexantes Orto-fenantrolina e Hidroquinona, utilizados no método espectrofotométrico de determinação de sua concentração. Esses autores sugerem redução do ferro disponível à possível formação de complexos de ácidos dicarboxílicos de cadeia pequena com os íons ferro em solução, indicando que estudos envolvendo o uso de cromatografia líquida poderiam ajudar a identificar esses subprodutos.

Com relação ao aumento da área espectral, ele também pode estar atribuído ao aumento da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual remanescente das reinjeções realizadas.

## 6.5 DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA POR FOTO-FENTON SOLAR – ESCALA PILOTO

Os experimentos solares em escala piloto foram realizados com o reator CPC posicionado na saída de emergência do bloco C, ao lado da central de gases (Figura 20), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - Sede Ecoville, localizada na Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, nº 5000 - Curitiba - PR - Brasil, com coordenadas de Latitude 25°26'36.8"S e Longitude 49°21'12.4"W.

Os ensaios foram realizados no mês de julho (inverno) e dezembro de 2014 (verão). Utilizou-se no processo as mesmas condições dos processos Fenton e foto-Fenton, entretanto, utilizando 10 litros de solução do fármaco 50 mg L<sup>-1</sup> (pH ~ 3; 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>II</sup> e 125 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



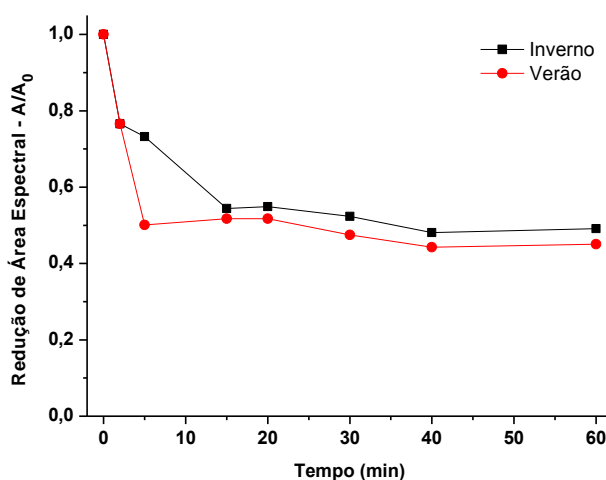
**Figura 20 - Fotografia retirada durante a preparação do reator para passagem de solução na saída de emergência do bloco C da UTFPR.**

De acordo com a sensibilidade da reação de foto-Fenton ao espectro de luz solar, a utilização desse tipo de reator vem sendo relatada na como uma alternativa simples e econômica, em comparação as lâmpadas UV, especialmente indicada para o tratamento de águas residuais em grande escala.

Vários pesquisadores relataram que este tipo de reator (CPC) é adequado para aplicação de processos de foto-Fenton solar, porque a luz UV é refletida e intensificada, no sentido da solução em movimento no interior dos tubos do reator (ALALM; TAWFIK e OOKAWARA, 2015).

Sendo assim, 10 litros de solução de Rifampicina ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram colocados em um galão de 20 litros de volume máximo, adaptado com uma mangueira na parte inferior que é conectada à uma bomba peristáltica. O pH da solução foi ajustado com ácido sulfúrico  $9 \text{ mol L}^{-1}$  para o valor de 3, e o volume de ferro necessário foi adicionado e homogeneizado com um agitador mecânico (que permaneceu ligado durante todo o processo, para garantir a homogeneização da solução). Então, o volume necessário de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionado ao galão e a bomba foi ligada, utilizando-se uma vazão de aproximadamente,  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ . O reator foi operado em um modo de recirculação, coletando-se amostras após cada ciclo de tratamento.

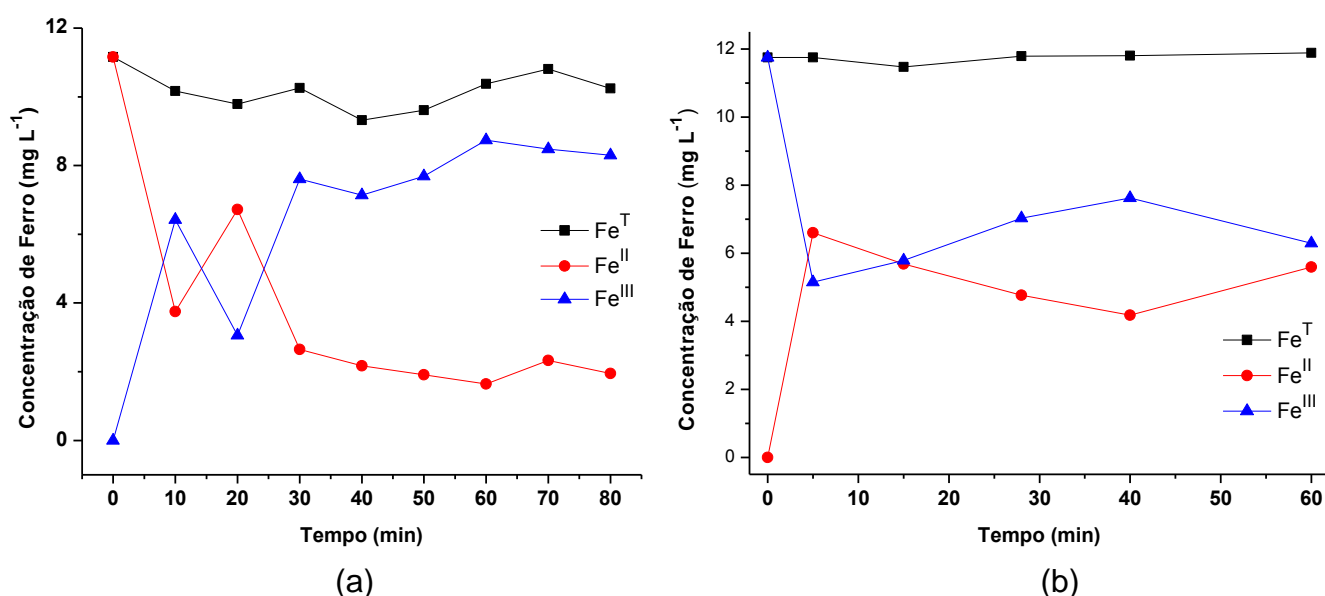
Os resultados de redução de área espectral, para experimentos realizados durante o inverno e o verão, estão apresentados na Figura 21. É possível observar que em 40 minutos de reação o máximo de degradação alcançado foi de 52% no inverno e 56% no verão, próximo ao valor de 58% obtido com reinjeção de peróxido. A diferença entre os processos pode ser observada nos primeiros 5 minutos de reação, pois, no inverno a degradação alcançada foi de 27% em 5 minutos enquanto no verão nesse mesmo tempo reacional proporcionou 50% de degradação.



**Figura 21 - Redução da área espectral após processo foto-Fenton solar de RIF com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no inverno e verão. Nota: Duração máxima de 60 min; Volume = 10 L; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .**



O monitoramento da concentração de ferro no meio reacional (Figura 22a e 22b) demonstra a ocorrência da oxidação de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  para  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , evidenciando a ocorrência do processo foto-Fenton. A oxidação ocorre rapidamente na primeira recirculação, primeira medida em 5 minutos, continuando a ocorrer nos primeiros 30 minutos de reação em ambos os processos.



**Figura 22 - Variações nas concentrações de  $\text{Fe}^{\text{T}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  obtidas na degradação de RIF por processo foto-Fenton solar com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no inverno (a) e no verão (b)**  
 Nota: Duração máxima de 85 min; Volume = 10 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados de peróxido (Figura 23) mostram que nos primeiros 30 minutos o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é quase que completamente consumido ( $\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que possivelmente desfavoreceu o termino completo do processo, mesmo que a concentração de Ferro tenha se mantido constante. Em função disso, foi realizada uma reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (125 mg L<sup>-1</sup>) aos 30 minutos, para garantir a quantidade mínima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional.

Na Figura 23a estão apresentadas duas diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo elas, amostras coletadas na entrada e a outra na saída do reator, a fim de demonstrar o consumo de peróxido durante a circulação da solução do ensaio realizado durante o inverno. A Figura 23b esta apenas apresentando a concentração de oxidante na saída do reator do ensaio realizado durante o verão.

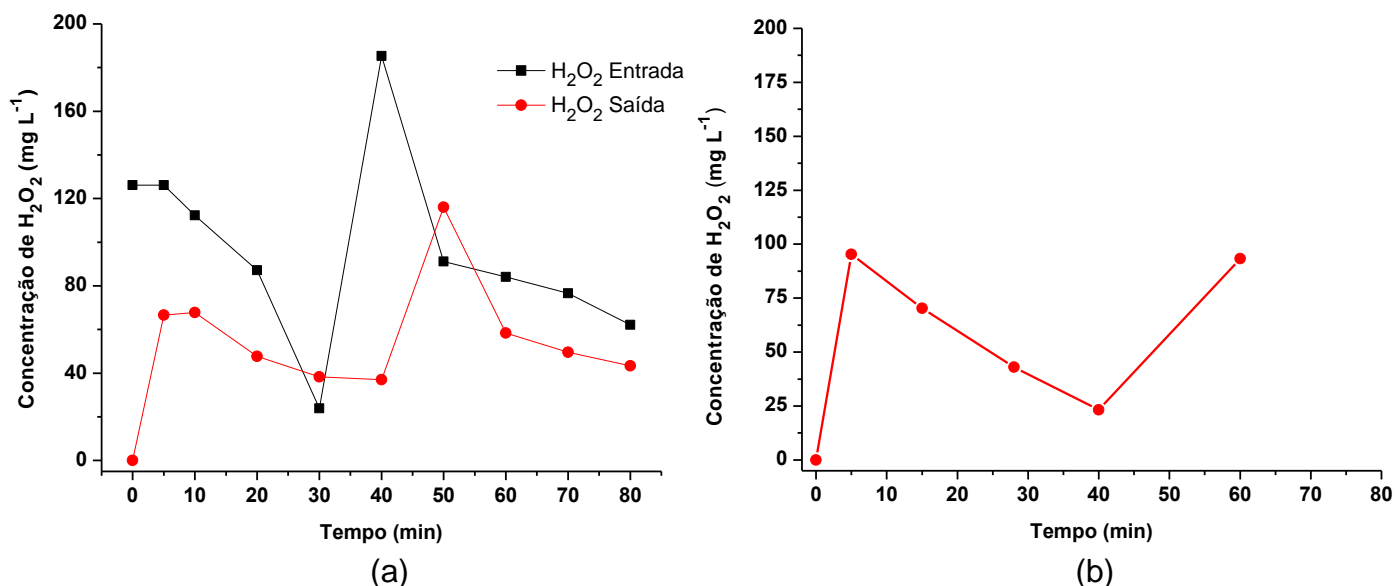


Figura 23 - Concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante o tratamento de RIF por Processos foto-Fenton solar com reinjeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no inverno (a) e no verão (b). Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 10 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Com relação aos compostos fenóis totais, as concentrações variaram de 40 a 5,7 mg L<sup>-1</sup> de GAE durante o processo (Figura 24).

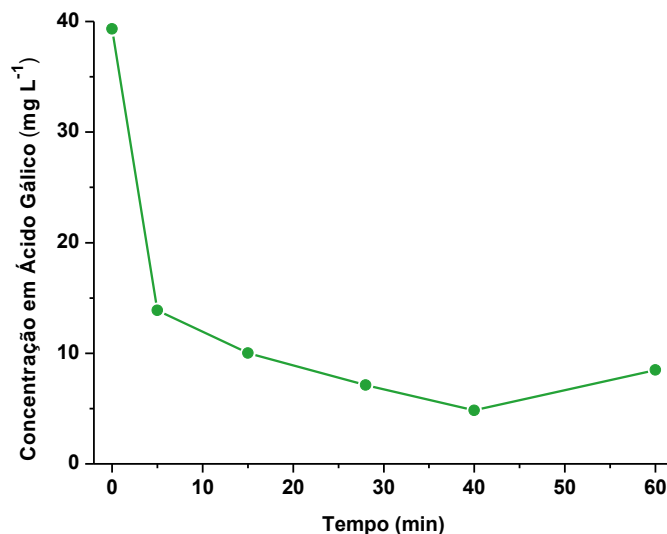
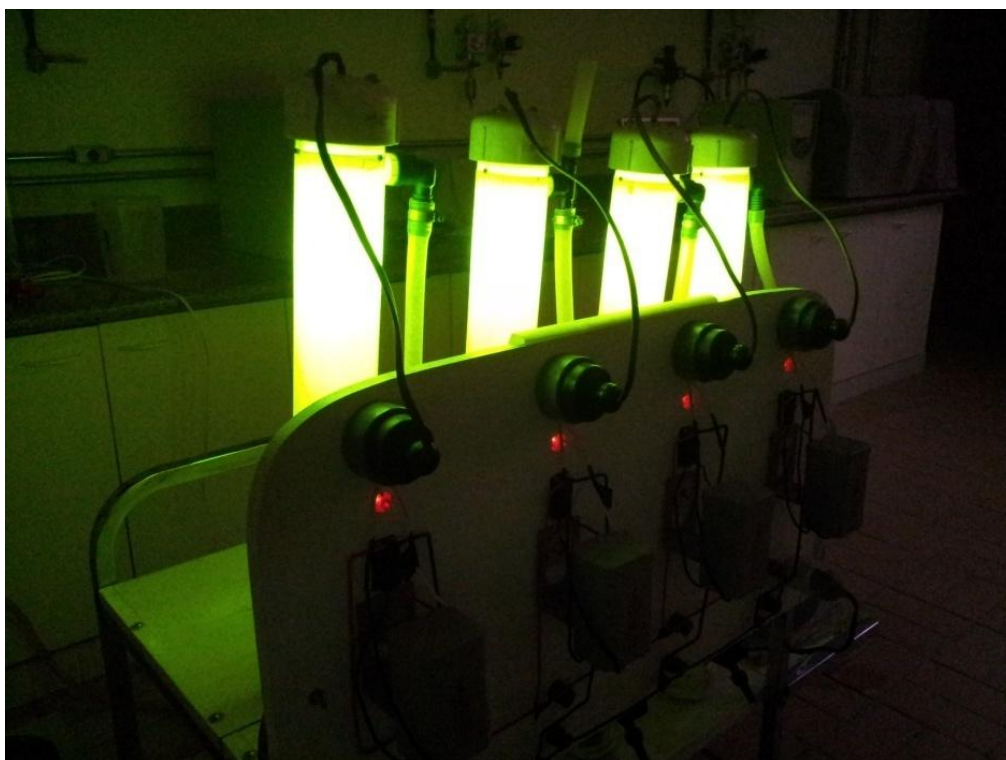


Figura 24 - Variação na concentração de compostos fenólicos em equivalentes de ácido gálico. Nota: Duração máxima de 60 min; Volume = 10 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados comprovam a degradação dos compostos fenólicos em cadeias mais simples. Porém, como não foi observada redução na quantidade de ferro total em solução, acredita-se que ainda não foram formados ácidos dicarboxílicos de cadeias menores, que geralmente complexam os íons de ferro.

## 6.6 DEGRADAÇÃO DA RIFAMPICINA COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL - ESCALA PILOTO

Posteriormente aos estudos de degradação utilizando radiação solar, partiu-se para a utilização do reator em fluxo contínuo assistido por radiação artificial em escala piloto (Figura 25), com os ensaios realizados nas condições otimizadas, utilizando-se a solução aquosa de RIF ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ , 20 litros), passada pelos quatro cilindros do reator com vazão de aproximadamente  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ . O reator foi operado em um modo de recirculação, coletando-se amostras primeiramente, a partir do momento em que cada cilindro era completamente cheio, de três pontos distintos do reator (entrada, terceiro cilindro e saída), a cada 10 minutos, totalizando um tempo reacional de 80 minutos. O volume de 20 litros, superior ao usado no reator solar, foi devido ao maior volume do reator, que foi operado em modo de recirculação (a cada  $\sim 12$  minutos), coletando-se amostras após cada ciclo de tratamento.



**Figura 25 - Fotografia do Reator de Fluxo Contínuo em funcionamento, com radiação artificial proporcionada por 4 lâmpadas de alta pressão de vapor de mercúrio.**

Nestas condições foi alcançada uma degradação máxima de 52% no tempo de 30 minutos de reação (Figura 26), após a segunda recirculação pelo reator.

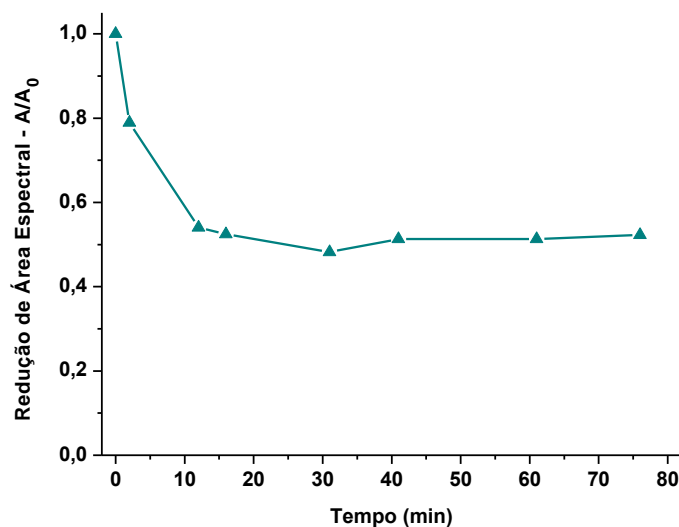


Figura 26 - Redução de área espectral após processo foto-Fenton com radiação artificial de RIF. Nota: Duração máxima de 75 min; Volume = 20 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Em relação ao ferro (Figura 27), podem-se confirmar transformações ferrosas e férricas durante o processo, observando que a concentração de Fe<sup>T</sup> reduziu para 8 mg L<sup>-1</sup> no tempo de 60 minutos, sendo este um resultado coerente com os outros ensaios em escala de bancada. Também se deve considerar uma interação (redução para 6 mg L<sup>-1</sup>) nos primeiros 15 minutos de reação, e logo após aumentando a quantidade de Ferro Total disponível para reação. Essa oscilação pode ser atribuída a uma liberação de íons complexados em um primeiro momento.

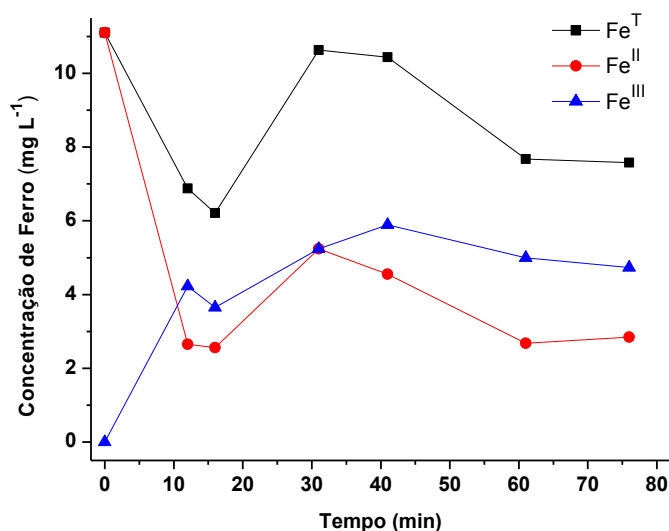
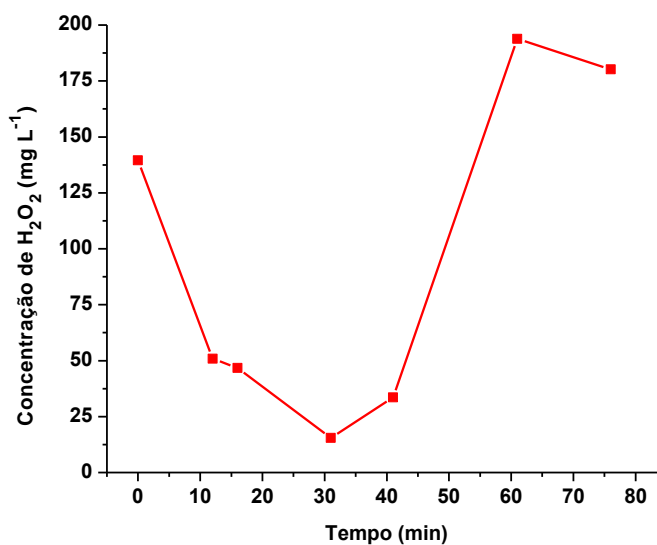


Figura 27 - Variações nas concentrações de Fe<sup>T</sup>, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> obtidas na degradação de RIF por processo foto-Fenton com radiação artificial. Nota: Duração máxima de 75 min; Volume = 20 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Com relação à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na saída do reator com aproximadamente 30 minutos de reação, a concentração observada foi de aproximadamente  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Em função disso, foi realizada uma reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $125 \text{ mg L}^{-1}$ ), para garantir a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mínima necessária para a ocorrência do processo (Figura 28).



**Figura 28 - Apresentação das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sua reinjeção.**  
 Nota: Duração máxima de 75 min; Volume = 20 L; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

A reinjeção de peróxido não melhorou os resultados de degradação da RIF, mas parece ter influenciado na quantidade de íons ferro em solução.

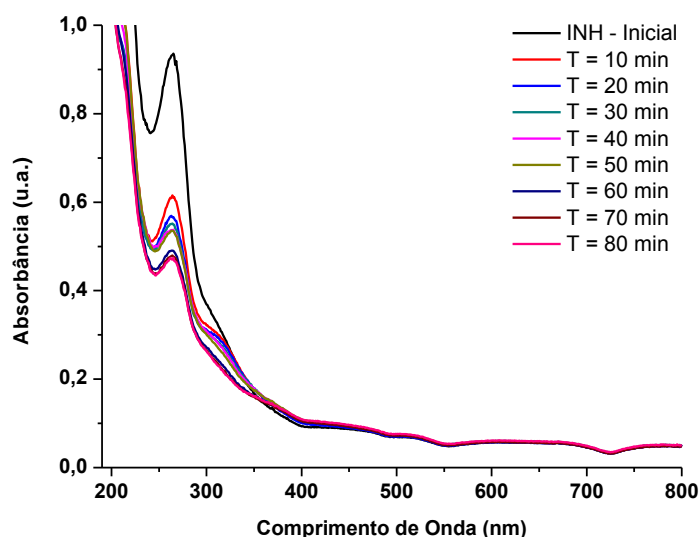
De acordo com os resultados acima, o processo foto-Fenton usando radiação artificial mostrou-se mais lento que os processos de bancada e com uso de energia solar, entretanto, os mesmos níveis de degradação foram alcançados nos três processos.

Como vantagem do processo em escala piloto com radiação artificial pode ser citado o volume tratado por esse reator, 80 vezes superior ao tratado em escala de bancada, alcançando 52% de degradação em 30 minutos, valor próximo ao alcançado pelo reator de bancada após 20 minutos, e em cidades como Curitiba onde a incidência de radiação solar é baixa, uma garantia de operação do sistema.

## 6.7 DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR PROCESSO FENTON

Estudos de degradação do fármaco Isoniazida (INH) foram realizados primeiramente por processo Fenton, utilizando-se condições de degradação previamente otimizadas (INH  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH  $\sim 3$ ;  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$   $125 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Nessas condições foi observada uma redução da absorbância na região de 260 nm do espectro UV-Vis da INH, atribuída ao anel piridínico (Figura 29). Entretanto, segundo Veiga (2011) os principais subprodutos da degradação da isoniazida (a isonicotinamida e o ácido isocotínico) apresentam espectro UV-Vis muito similares (Figura 30). Como ainda há sinal na região de 260 nm pode-se afirmar somente que não houve a completa degradação do anel aromático.



**Figura 29 - Espectros de absorção obtidos na degradação do fármaco Isoniazida por processo Fenton. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .**

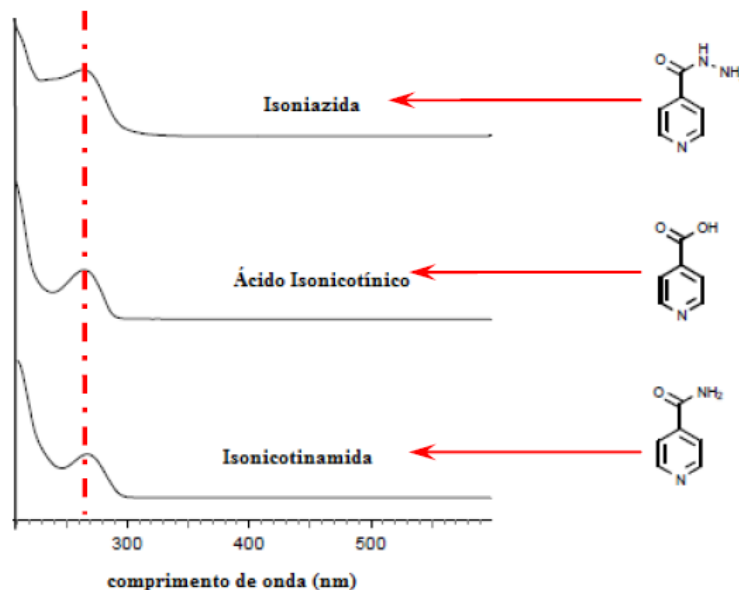


Figura 30 - Espectros de absorção na região do UV-Vis da isoniazida, ácido isonicotínico e isonicotinamida obtidos pelo DAD durante as análises cromatográficas (pH 6,8).  
Fonte: VEIGA, 2011.

Em relação à variação da área espectral ( $A/A_0$ ) a degradação mostrou-se mais rápida nos primeiros 10 minutos de reação, atingindo 23% de redução da área. Após esse período a reação transcorreu de forma mais lenta, tendendo para o equilíbrio. A degradação máxima obtida foi de 32% no tempo de 70 minutos de reação (Figura 31).

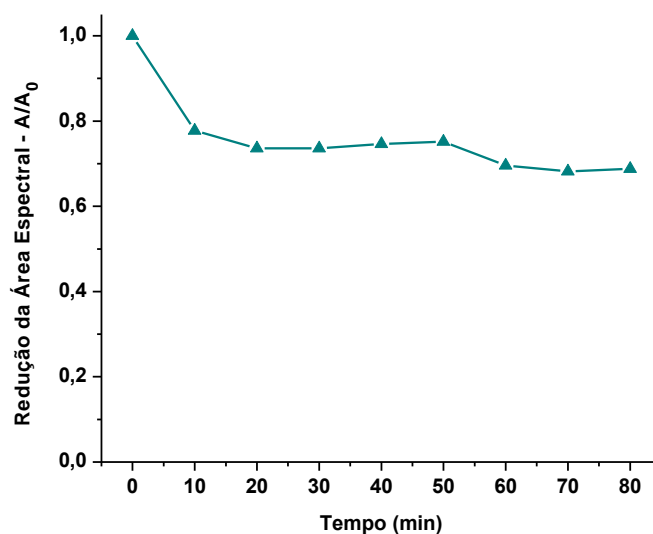
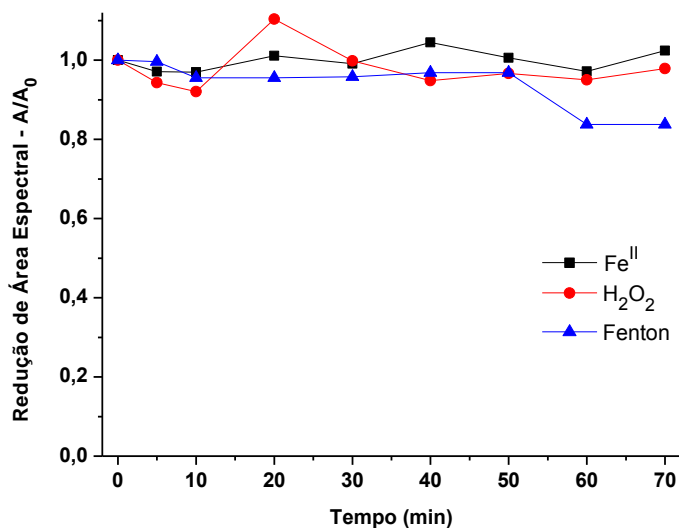


Figura 31 - Redução da área espectral após Processo Fenton de INH.  
Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Além da avaliação da redução de área espectral ( $A/A_0$ ) por Fenton, a solução de INH foi submetida a processos isolados com  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde o uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proporcionou degradação próxima a 5% em 70 minutos, ao passo que o  $\text{Fe}^{\text{II}}$  não influenciou o processo Fenton isoladamente (Figura 32).



**FIGURA 32 - Redução da área espectral após Processo Fenton do fármaco Isoniazida e análises das variáveis isoladamente ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.**

Em relação ao ferro houve uma rápida oxidação dos íons férricos nos primeiros 5 minutos de reação, com uma leve regeneração do  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a partir desse tempo. Esses valores estão de acordo com a rápida degradação observada nos minutos iniciais de reação (Figura 33a).

No caso do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , houve um consumo de aproximadamente 50% da sua concentração, entretanto, mesmo com concentração de oxidante disponível, a reação de Fenton praticamente se estabilizou depois de transcorridos 20 minutos de reação (Figura 33b).



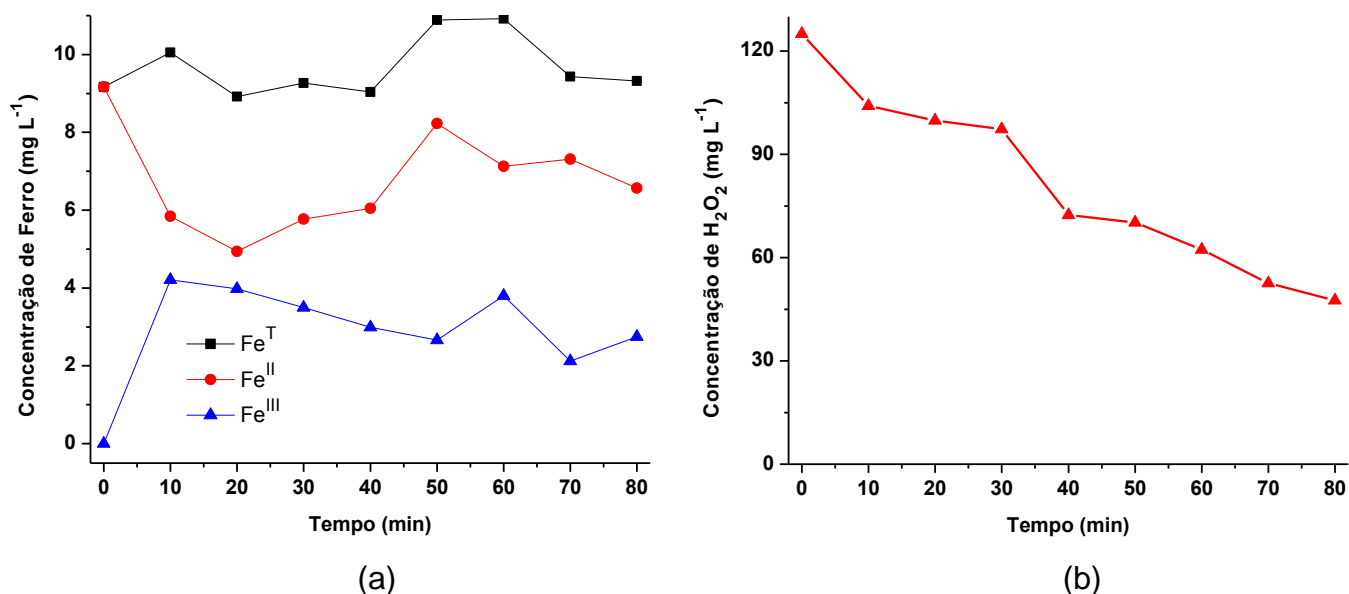


Figura 33 - Variações nas concentrações de Fe<sup>T</sup>, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> (a); Apresentação das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b). Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

O monitoramento de compostos fenólicos totais em equivalentes de ácido gálico demonstrou uma rápida redução de compostos fenólicos nos primeiros 20 minutos de reação (Figura 34). Em um estudo realizado por Veiga (2011), foram monitorados e identificados compostos intermediários da fotodegradação por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV da isoniazida via CLAE-EM, foram identificados alguns compostos intermediários que poderiam ser formados, como o ácido isonicotínico (*m/z* 123,11), isonicotinamida (*m/z* 122,12), ácido isonicotínico etilideno hidrazida (*m/z* 163,18), ácido isonicotínico N'- (piridil-4-carbonil)-hidrazida (*m/z* 242,23), ácido isonicotínico piridino-4-ilmetileno-hidrazida (*m/z* 226,23) e a hidrazina (*m/z* 32,05). Além de alguns deles ainda apresentarem anel aromático, a hidrazina é considerada um interferente de natureza não-fenólica da medição de compostos fenólicos totais (APHA, 2012).

De acordo com o trabalho de Veiga (2011), tais compostos podem ser formados antes mesmo da fotodegradação quando, por exemplo, há uma redução no pH, o que necessariamente foi realizado na preparação da solução de INH para a degradação por processo Fenton.

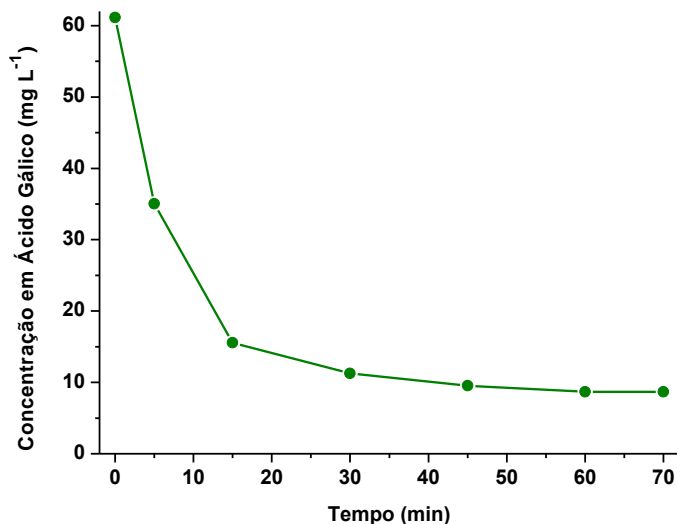


Figura 34 - Variação na concentração de compostos fenólicos em equivalentes de ácido gálico. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os subprodutos aromáticos e a formação de hidrazina podem explicar a grande concentração em Equivalentes de Ácido Gálico - GAE (62 mg L<sup>-1</sup>) nos pontos iniciais das degradações de isoniazida, concentração reduzida à 8 - 7 mg L<sup>-1</sup> em GAE ao final do processo Fenton.

## 6.8 DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR PROCESSO FOTO-FENTON

Nas condições otimizadas, foram então realizados estudos de degradação da INH por foto-Fenton. Foi observada uma redução mais acentuada da absorbância na região de 260 nm do espectro UV-Vis da INH, atribuída ao anel piridínico (Figura 35). Entretanto, como ainda há sinal na região de 260 nm, pode-se afirmar somente que não houve a completa degradação do anel aromático.

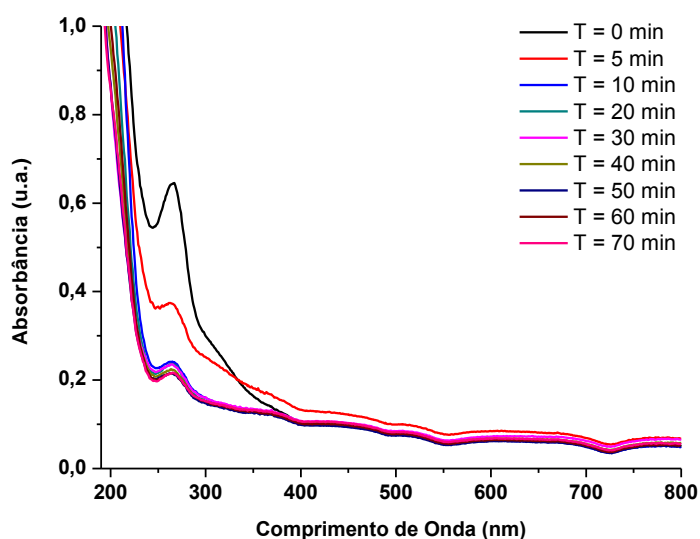
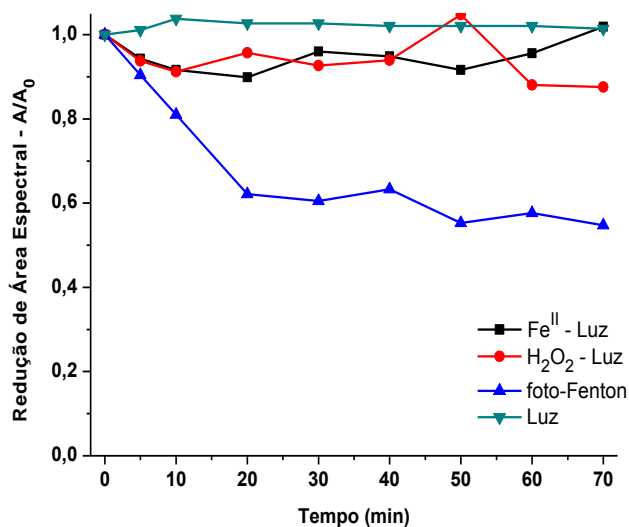


Figura 35 - Espectros de absorção obtidos na degradação do fármaco isoniazida por processo foto-Fenton. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Em relação à redução da área espectral ( $A/A_0$ ) a degradação ocorreu mais rapidamente nos primeiros 20 minutos de reação, atingindo 40% de redução da área em 50 minutos (Figura 36). Além da avaliação da redução de área espectral, a solução foi submetida a processos isolados com  $\text{Fe}^{\text{II}}$  - Luz,  $\text{H}_2\text{O}_2$  - Luz e somente radiação, isoladamente, onde o emprego de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Luz juntas proporcionaram degradações próximas a 12% em 70 minutos, ao passo que o  $\text{Fe}^{\text{II}}$  com radiação e somente a radiação, não influenciaram no processo de degradação isoladamente.



**Figura 36 - Redução da área espectral após Processo foto-Fenton de INH e análises das variáveis isoladamente ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Luz,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Luz, Luz). Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.**

O monitoramento da concentração de ferro no meio reacional (Figura 37a) demonstra a ocorrência das transformações ferrosas de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  para  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nos primeiros 10 minutos de reação, evidenciando o processo foto-Fenton. Nos primeiros minutos o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é quase completamente consumido ( $\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que possivelmente desfavoreceu o término completo do processo, mesmo que a concentração de Ferro total tenha se mantido constante (Figura 37b).

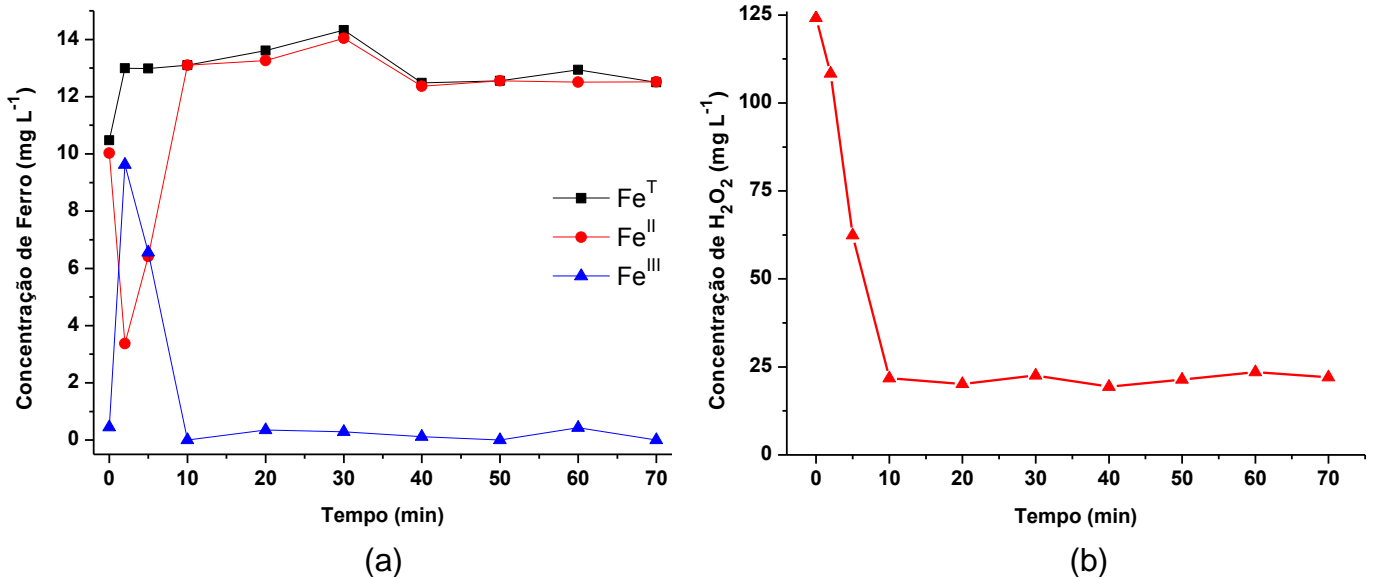


Figura 37 - Variações nas concentrações de Fe<sup>T</sup>, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> (a); Apresentação das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (b) durante o tratamento por Processo foto-Fenton de INH. Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

No monitoramento de compostos fenólicos totais (Figura 38) as concentrações em Equivalentes de Ácido Gálico (GAE) variaram de 74 mg L<sup>-1</sup> para 1,6 mg L<sup>-1</sup>, do início para o final do processo foto-Fenton.

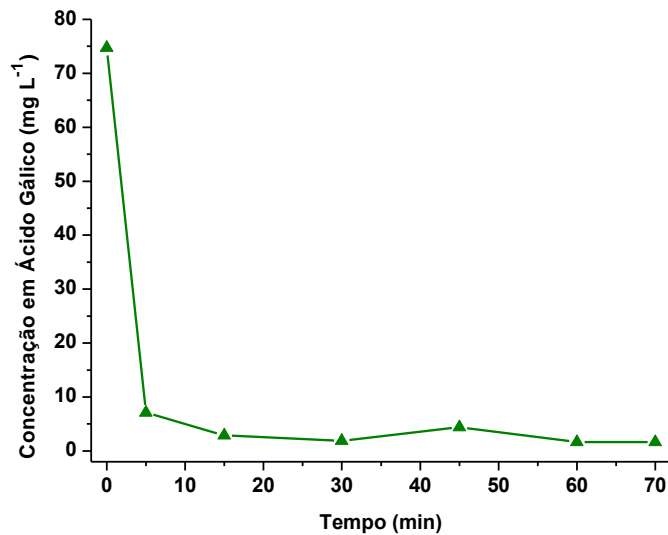
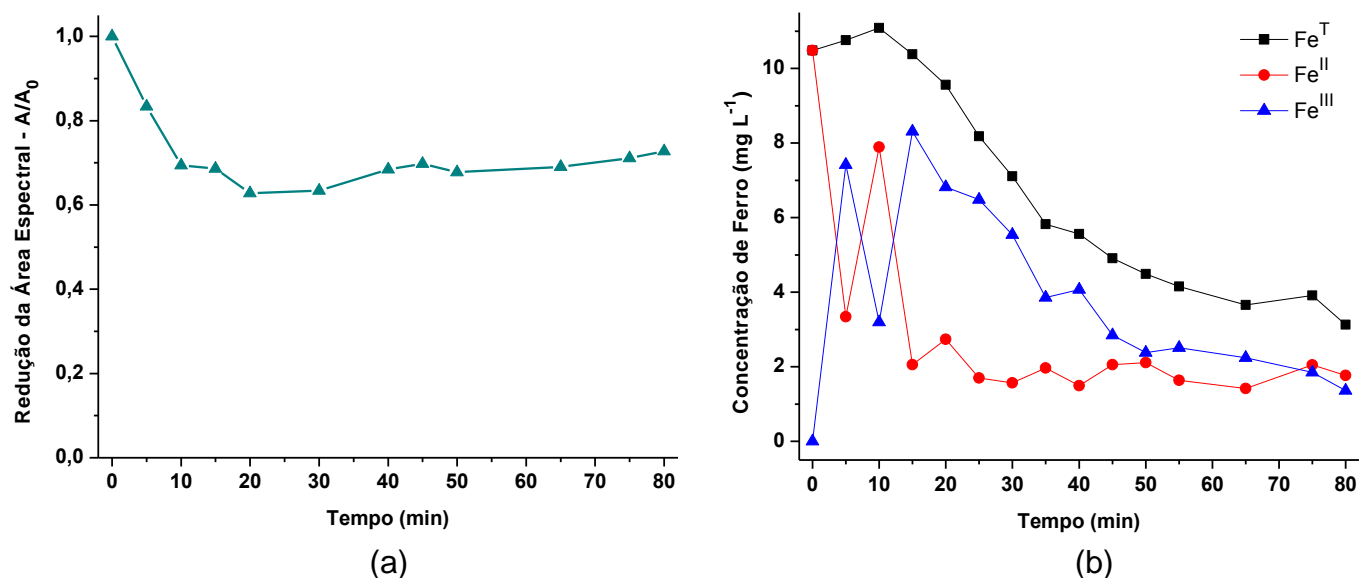


Figura 38 - Variação na concentração de compostos fenólicos em equivalentes de ácido gálico. Nota: Duração máxima de 70 min; Volume = 250 mL; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Em função da baixa concentração do peróxido após 10 minutos, foram realizados novos ensaios, com reinjeções de aliquotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (125 mg L<sup>-1</sup>) no tempos 10, 20, 30 e 50 minutos para permitir a continuidade do processo de degradação.

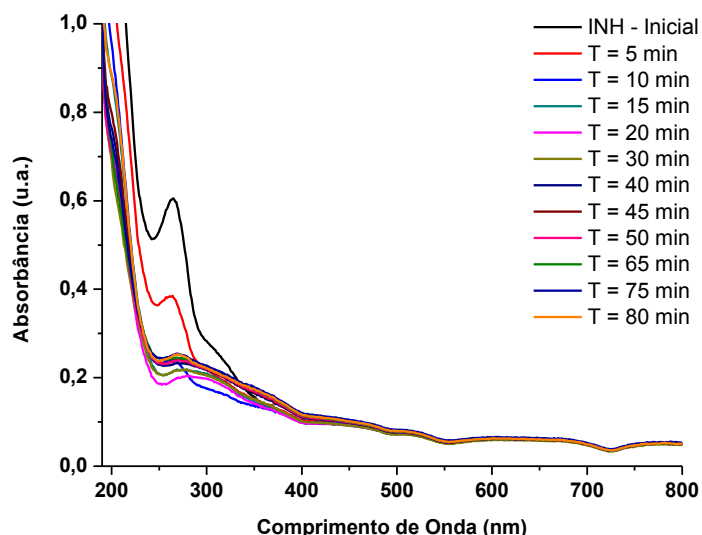
Pode-se observar nos experimentos conduzidos com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma degradação máxima de 40% no tempo de 20 minutos de reação (Figura 39a), alcançada em menor tempo de reação quando comparada com o processo foto-Fenton sem reinjeção de peróxido porém, observou-se também um aumento na área espectral após os 40 minutos de reação, o que pode ser explicado pela maior quantidade de peróxido residual presente no meio.

Em relação ao ferro total presente no meio observa-se uma redução desse a partir dos primeiros 10 minutos de reação (Figura 39b). Além disso, a partir dos 40 minutos de reação, o produto da reação começou a apresentar uma coloração amarelada.



**Figura 39 - Redução da área espectral após Processo foto-Fenton da INH com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a); Variações nas concentrações de  $\text{Fe}^{\text{T}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (b);. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 250 mL; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .**

O acompanhamento do pH durante a reação mostrou pouca variação, o que descarta a possibilidade de estar havendo precipitação de íons férricos no meio. Como o processo está ocorrendo mais rápido e pode ser observada uma redução na banda em 260 nm (Figura 40) admite-se que esteja ocorrendo a complexação dos íons de ferro com ácidos carboxílicos produzidos durante o tratamento (MALATO *et al.*, 2009). Para maiores conclusões são necessários estudos mais aprofundados dos mesmos, como por exemplo, a aplicação de técnicas cromatográficas para a identificação dos produtos formados (CLAE-EM).



**Figura 40 - Espectros de absorção obtidos na degradação da INH por processo foto-Fenton com reinjeção de  $H_2O_2$ . Nota: Duração máxima = 80 min; Volume = 250 mL; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .**

## 6.9 DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR FOTO-FENTON SOLAR – ESCALA PILOTO

A partir dos experimentos em escala de bancada sob luz artificial e de relatos da literatura que demonstram elevada capacidade de degradação dos processos foto-Fenton assistidos por luz solar (FRONTISIS *et al.*, 2011), estudos de degradação da Isoniazida foram realizados utilizando a unidade de tratamento operada com radiação solar a partir de condições otimizadas, utilizando-se a solução aquosa de INH ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ , 10 L), a qual foi passada pelo reator com vazão de  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ , sendo que o reator foi operado em modo de recirculação, coletando-se amostras após um ciclo completo de 5 a 6 minutos.

Os espectros das amostras tratadas (Figura 41a) mostram uma redução do sinal da banda de 260 nm, característico da isoniazida e de seus subprodutos, indicando que não houve completa degradação do anel aromático. Esses resultados estão de acordo com a pouca redução de área espectral observada (Figura 41b), da ordem de 22% em 50 minutos. Foram realizados ensaios durante o período do inverno e verão, porém, não houve diferença nas degradações realizadas nos dois experimentos.

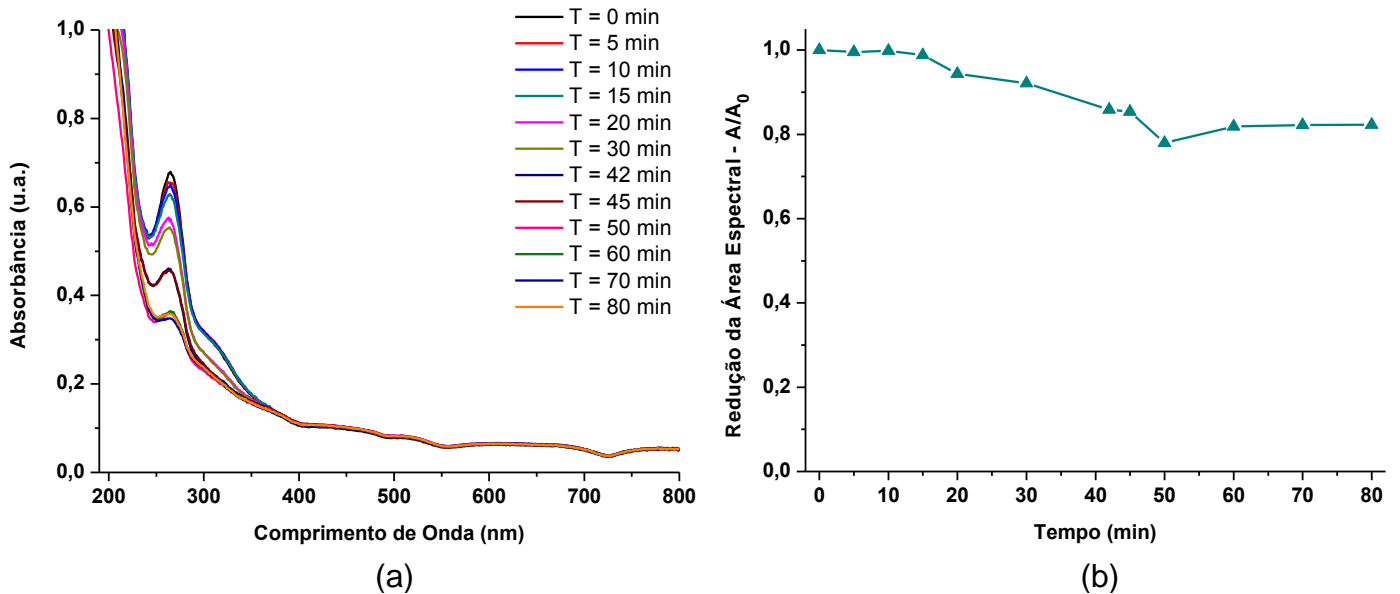


Figura 41 - Espectros de absorção obtidos na degradação da INH por processo foto-Fenton solar com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  realizado no inverno (a) e redução da área espectral (b). Nota: Duração máxima = 80 min; Volume = 10 L; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os resultados obtidos para o ferro em solução (Figura 42) mostraram pouca eficiência na regeneração dos íons ferrosos. O processo de degradação em presença de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (Like-Fenton) é reconhecidamente mais lento que na presença de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Entretanto, não pode ser explicada a deficiência do processo de redução dos íons férricos.

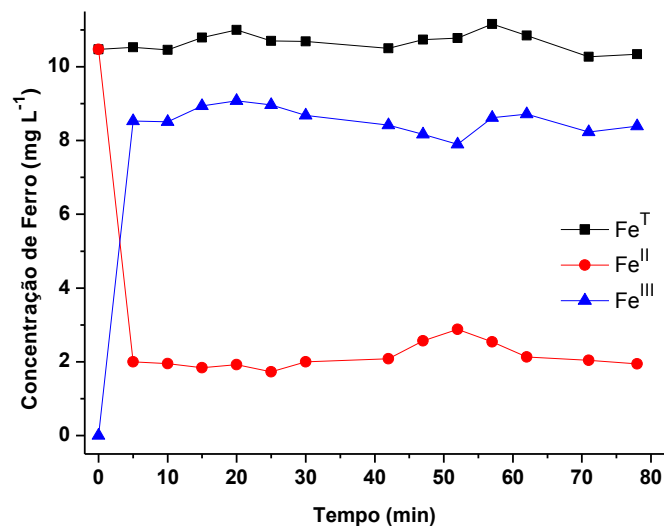
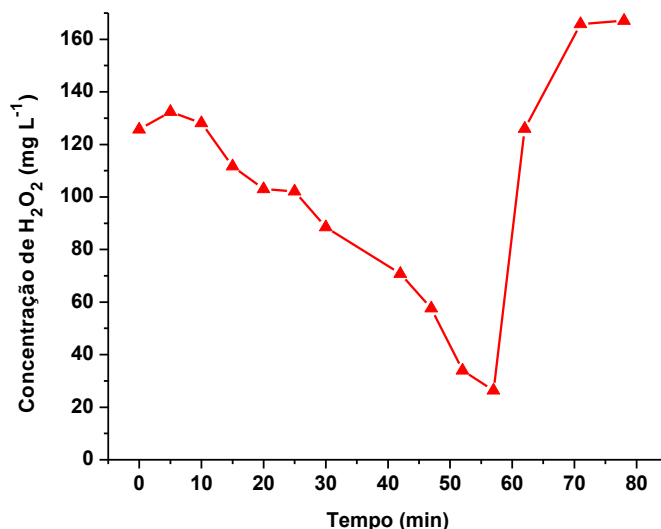


Figura 42 - Variações nas concentrações de  $\text{Fe}^{\text{T}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  durante o Processo foto-Fenton solar da INH com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  realizado no inverno. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 10 L; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Em relação ao peróxido de hidrogênio (Figura 43), nos primeiros 50 minutos de reação ele é quase que completamente consumido ( $\leq 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que também prejudica o andamento do processo.



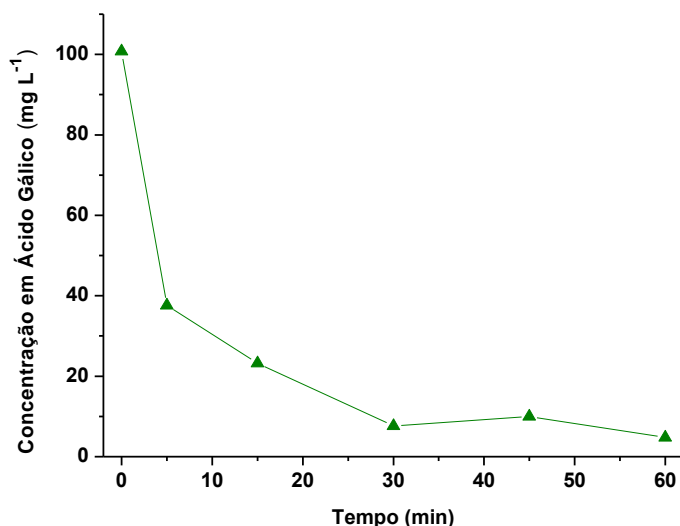
**Figura 43 - Apresentação das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e reinjeção durante o Processo foto-Fenton solar da INH realizado no inverno. Nota: Duração máxima de 80 min; Volume = 10 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.**

Em função disso, foi realizada uma reinjeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (125 mg L<sup>-1</sup>) em 60 minutos (Figura 43), para garantir a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária durante o processo, porém, não houve melhora no resultado de degradação.

Devido ao baixo rendimento obtido nesses ensaios, foi levantada a hipótese de que o tempo de exposição da solução à radiação solar estava sendo relativamente baixo para ocorrer maiores degradações da INH. Como forma de provar esta hipótese, após as três recirculações feitas na unidade de tratamento, uma amostra de solução (100 mL) foi colocada em um maior tempo de exposição solar em um béquer tampado por um vidro de relógio, sob agitação magnética, durante mais 20 minutos. Essa exposição mais prolongada à radiação solar permitiu observar a degradação de mais 10% de INH com relação aos 80 minutos iniciais de tratamento, atingindo 32% de redução da área espectral, valor mais próximo dos 40% obtidos em escala de bancada.

Entretanto, em relação aos compostos fenólicos ocorreu uma redução da ordem de 92% destes nos primeiros 30 minutos, período em que ainda era observado sinal na região de 260 nm (Figura 44).





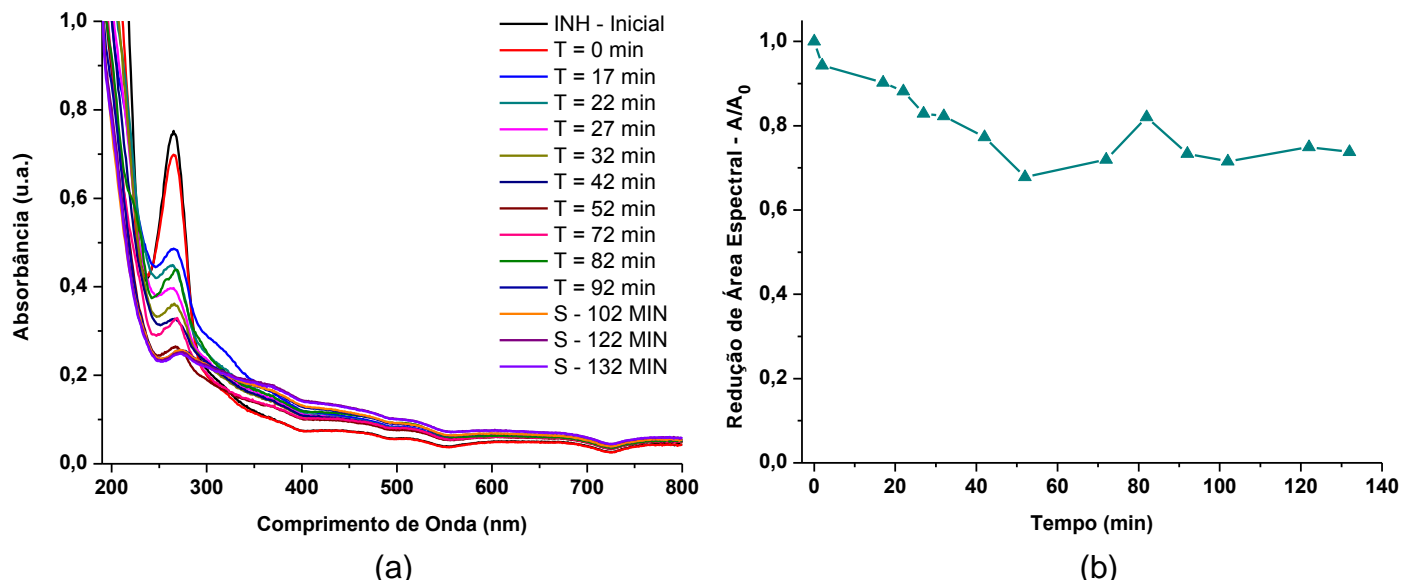
**Figura 44 - Variação na concentração de compostos fenólicos em equivalentes de ácido gálico.**  
Nota: Duração máxima de 60 min; Volume = 10 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

#### 6.10 DEGRADAÇÃO DA ISONIAZIDA POR FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL - ESCALA PILOTO

Ensaio de degradação de isoniazida utilizando o reator em Fluxo Contínuo, foram realizados nas condições otimizadas, partindo da solução aquosa de 50 mg L<sup>-1</sup> (pH ~ 3; 20 L; Fe<sup>II</sup> 10 mg L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 125 mg L<sup>-1</sup>), passada pelos quatro cilindros montados do reator sob radiação UVA artificial, com vazão de aproximadamente 0,3 L min<sup>-1</sup>.

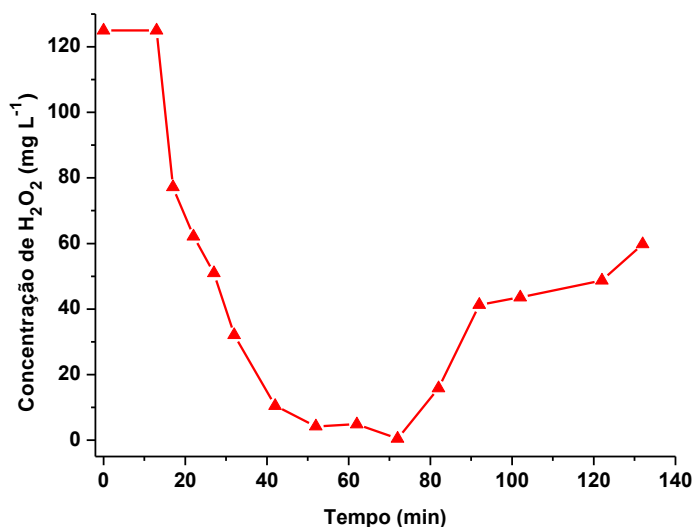
O reator foi operado em um modo de recirculação, coletando-se amostras primeiramente, a partir do momento em que cada cilindro era completamente cheio e depois a cada 10 minutos, totalizando um tempo de reação de 132 minutos.

Nestas condições foi alcançada uma degradação máxima de 32% em 52 minutos de reação, cujos espectros de absorção e de redução da área espectral estão apresentados nas Figuras 45a e 45b, respectivamente.



**Figura 45 - Espectros de absorção obtidos na degradação do fármaco Isoniazida por processo foto-Fenton em Fluxo Contínuo com reinjeção de  $H_2O_2$  (a); Redução de área espectral (b).**  
 Nota: Duração máxima de 132 min; Volume = 20 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

Na leitura realizada em 52 minutos, a concentração de  $H_2O_2$  na saída do reator estava abaixo do Limite de Detecção da curva analítica e, em função disso, foi realizada uma reinjeção de  $H_2O_2$  (125 mg L<sup>-1</sup>) em 60 minutos, para garantir a quantidade de  $H_2O_2$  necessária para ocorrer o processo (Figura 46).

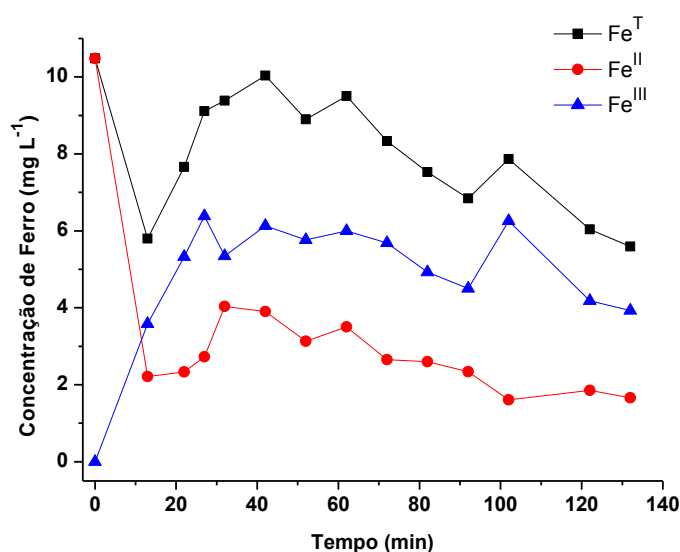


**Figura 46 - Apresentação das concentrações de  $H_2O_2$  e sua reinjeção durante a degradação da INH por processo foto-Fenton em Fluxo.** Nota: Tempo total = 132 min;  
 Volume = 20 L; Concentração = 50 mg L<sup>-1</sup>.

No processo de degradação da INH em reator de fluxo contínuo, observou-se uma redução de área até os 50 minutos de reação, porém, após este tempo a coloração da solução começou a se apresentar amarelada, da mesma maneira que se apresentou no reator de bancada, levando a um aumento da área espectral. A explicação para uma redução de área menor do que nos outros reatores, pode ser

dada por uma menor exposição à luz artificial dentro do reator (somente na parte superior dos cilindros).

Pode-se confirmar a reação das espécies ferrosas com a INH a partir do gráfico da Figura 47, onde é possível perceber a variação da concentração de  $\text{Fe}^{\text{T}}$  para  $6 \text{ mg.L}^{-1}$ , coerente com os primeiros ensaios em escala de bancada. A adição de peróxido após 60 minutos acaba ocasionando um aumento da área espectral medida, levando a uma falsa impressão de que após a terceira recirculação houve perda de eficiência no processo.



**Figura 47 - Variações nas concentrações de  $\text{Fe}^{\text{T}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}$  durante o processo foto-Fenton da INH em Fluxo Contínuo com reinjeção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nota: Tempo total = 132 min; Volume = 20 L; Concentração =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .**

Estes resultados demonstram que o processo Fenton na sua forma foto-assistida permite a degradação do composto inicial (INH), porém leva à formação de novas substâncias que são resistentes ao tratamento proposto, necessitando de maiores investigações a respeito dessas substâncias.

### 6.11 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Os resultados obtidos demonstram a proximidade dos valores de degradação entre a aplicação de escala piloto com escada de bancada para o fármaco RIF, sendo assim, um projeto promissor para fazer parte de uma rotina de

tratamento em grande escala, principalmente em função da clara possibilidade de se utilizar radiação solar.

Com relação a INH, faz-se necessário estudos sobre a formação de subprodutos das reações de degradação aplicadas, pois, não se pode afirmar com clareza a degradação do padrão somente por espectroscopia UV-Vis, devido à absorção dos seus subprodutos gerados, como demonstrado por Veiga (2011).

Na Tabela 2 é apresentado um comparativo entre os diferentes processos aplicados na degradação do fármaco Rifampicina e suas respectivas porcentagens de degradação e na Tabela 3 da Isoniazida.

**Tabela 2: Comparativo entre os diferentes processos de degradação do fármaco Rifampicina**

TEMPO / MIN	% DE DEGRADAÇÃO – RIFAMPICINA					
	Fenton	Fenton*	Foto-Fenton	Foto-Fenton*	Solar*	F. Contínuo*
05	6	25	46	50	5	21
10	22	44	52	58	48	48
**	41	45	58	58	56	52

Legenda: (\*): Com reinjeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (\*\*): Correspondente ao tempo de reação de maior degradação.

**Tabela 3: Comparativo entre os diferentes processos de degradação do fármaco Isoniazida**

TEMPO / MIN	% DE DEGRADAÇÃO – ISONIAZIDA					
	Fenton	Fenton	Foto-Fenton	Foto-Fenton*	Solar*	F. Contínuo*
10	4	26	27	31	1	10
20	4	26	33	37	6	17
**	16	32	40	40	22	32

Legenda: (\*): Com reinjeção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (\*\*): Correspondente ao tempo de reação de maior degradação.

## 6.12 TESTES DE FITOTOXICIDADE AGUDA COM LACTUCA SATIVA

As sementes de *Lactuca sativa* (alface), foram adquiridas comercialmente e as escolhidas para realizar o trabalho são da variedade Aurélia Lisa, marca ISLA PAK, lote 32137-S2, OP 32576, com 85% de germinação, 99,9% de pureza, válidas até setembro de 2015. As sementes foram mantidas em ambiente seco a aproximadamente 4°C.

### 6.12.1 Testes Preliminares Sem Tratamento

Primeiramente, foram realizados testes de sensibilidade com diferentes concentrações dos fármacos sem tratamento (5, 10, 25, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup> - ppm), conforme mostrado na Figura 48 para a rifampicina e na Figura 49 para a isoniazida. Foram utilizadas 15 sementes em cada placa, sendo cada concentração realizada em duplicata.

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que as sementes de alface são capazes de se desenvolver na presença dos fármacos, com algumas restrições, uma vez que, em nenhum teste houve completa inibição de crescimento e desenvolvimento radicular.

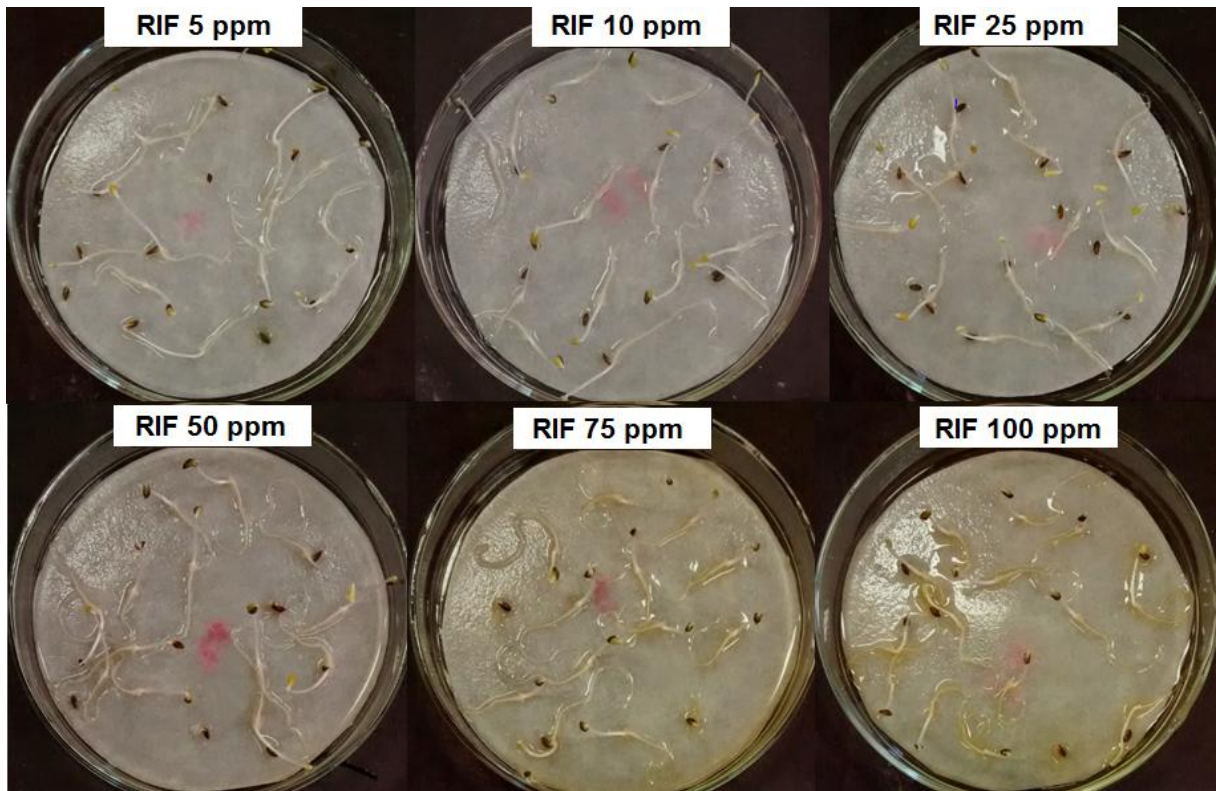
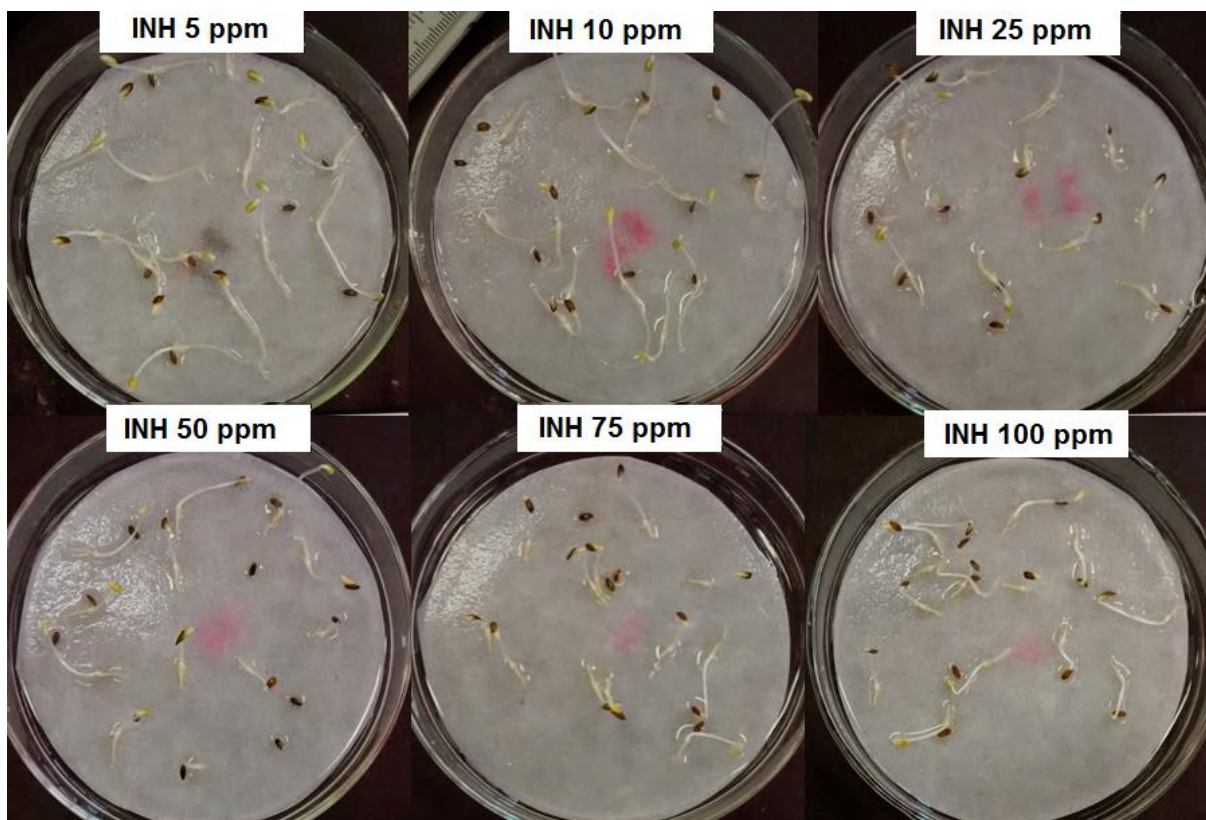


Figura 48 - Testes de fitotoxicidade realizados com *Lactuca sativa* em diferentes concentrações de Rifampicina.



**Figura 49 - Testes de fitotoxicidade realizados com *Lactuca sativa* em diferentes concentrações de Isoniazida.**

Os resultados de crescimento do controle negativo de fitotoxicidade (água reconstituída), a média de crescimento das radículas, o índice de germinação (IG) e o índice de crescimento relativo (ICR) obtidos nos testes com o fármaco rifampicina nas diferentes concentrações podem ser visualizados na Tabela 4 e da isoniazida na Tabela 5.

**Tabela 4 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade preliminar (antes do tratamento) do fármaco rifampicina.**

Amostra	Controle negativo	5 / ppm	10 / ppm	25 / ppm	50 / ppm	75 / ppm	100 / ppm
Germinação	14	15	15	15	15	15	15
Média / cm	2,15	1,51	1,48	1,70	2,69	3,37	3,00
Desvio padrão / cm	0,9	0,2	0,3	0,2	0,4	0,7	0,8
Coef. Variação / %	40	15	23	14	15	21	28
IG / > 90%	93	100	100	100	100	100	100
ICR / adimensional	-	0,30	0,31	0,21	-0,25	-0,57	-0,40

**Legenda:** (-) Não aplicável. Nota: Total de 15 sementes por placa; ensaios realizados em duplicata.

**Tabela 5 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade preliminar (antes do tratamento) do fármaco Isoniazida.**

Amostra	Controle negativo	5 / ppm	10 / ppm	25 / ppm	50 / ppm	75 / ppm	100 / ppm
Germinação	14	15	15	14	14	14	15
Média / cm	2,15	1,93	1,61	0,87	0,66	0,63	0,78
Desvio padrão / cm	0,9	1,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
Coef. Variação / %	40	64	24	39	36	38	29
IG / > 90%	93	100	100	93	93	93	100
ICR / adimensional	-	0,10	0,25	0,59	0,69	0,70	0,64

**Legenda:** (-) Não aplicável. Nota: Total de 15 sementes por placa; ensaios realizados em duplicata.

De acordo com Sobrero e Ronco (2008), os dados de ICR devem ser avaliados com atenção, pois quanto mais próximo de zero este valor for, menor será o seu efeito de fitotoxicidade. Quanto aos valores inferiores à 1,0 porém próximos de 0,99, maior será o efeito de fitotoxicidade observado.

Em algumas amostras o Índice de Crescimento Relativo (ICR) resultaram em valores negativos, isto indica que houve estimulação do crescimento, demonstrando que o fármaco influenciou positivamente no crescimento das radículas, havendo crescimento maior que 100% em relação ao controle.

Sendo assim, pode-se obter uma correlação dos resultados da exposição das sementes aos testes preliminares que, quanto maior fosse a concentração de RIF, maior a estimulação do crescimento (não fitotóxico) e o efeito contrário foi observado com relação à INH (fitotóxico).

#### 6.12.2 Testes dos Reagentes Utilizados no Tratamento

Foram realizados testes preliminares de fitotoxicidade com amostras onde somente continham os reagentes utilizados para o tratamento (Fenton e foto-Fenton) sem a utilização dos fármacos, somente com água reconstituída,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $125 \text{ mg L}^{-1}$  (valores de acordo com a condição ótima encontrada no planejamento fatorial de experimentos). Cabe ressaltar que em todas as análises foram feitas correções do pH de 3 para pH 7 com solução de NaOH  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , mantendo assim a neutralidade do ambiente de teste, e foi feita a adição de 20 gotas de catalase 0,04% em cada amostra, para consumir possíveis concentrações de peróxido de hidrogênio residuais.

As radículas expostas aos reagentes do processo Fenton indicaram crescimentos inferiores às radículas expostas aos do processo foto-Fenton. Os valores de ICR correspondentes ao processo foto-Fenton, em sua maioria, se aproximaram de zero e em alguns casos, foram obtidos resultados negativos, significando crescimento mais efetivo em relação ao controle negativo de poluentes, composto apenas de água reconstituída. Todos os resultados de média de crescimento, total de germinação, coeficiente de variação, desvio padrão, índice de germinação (IG) e índice de crescimento relativo (ICR), obtido nos testes de reagentes, sem a presença dos fármacos, são apresentados na Tabela 6 para Fenton e na Tabela 7 para foto-Fenton.

**Tabela 6 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade dos reagentes utilizados no processo Fenton.**

Amostra	Controle negativo	0 / min	5 / min	15 / min	30 / min	45 / min	60 / min
Germinação	14	13	15	14	15	15	15
Média / cm	2,15	1,15	1,08	1,56	1,41	1,23	1,47
Desvio padrão / cm	0,9	0,6	0,6	1,0	0,3	0,6	0,7
Coef. Variação / %	40	55	53	65	25	47	47
IG / > 90%	93	87	100	93	100	100	100
ICR / adimensional	-	0,47	0,50	0,28	0,34	0,43	0,32

**Legenda:** (-) Não aplicável.

**Tabela 7 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade dos reagentes utilizados no processo foto-Fenton.**

Amostra	Controle negativo	0 / min	5 / min	15 / min	30 / min	45 / min	60 / min
Germinação	14	15	15	13	14	14	14
Média / cm	2,15	1,95	2,65	1,90	2,22	2,13	2,17
Desvio padrão / cm	0,9	0,6	0,4	1,2	0,7	0,8	0,9
Coef. Variação / %	40	32	14	63	32	39	40
IG / > 90%	93	100	100	87	93	93	93
ICR / adimensional	-	0,09	-0,23	0,11	-0,03	0,01	-0,01

**Legenda:** (-) Não aplicável.



### 6.12.3 Fármacos Após o Tratamento

Os testes de fitotoxicidade dos fármacos após o tratamento por processo Fenton e foto-Fenton de escala de bancada foram realizados em pH 7 (ajustado com solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>), utilizando 4 mL de solução tratada feita com água reconstituída, Fe<sup>II</sup> (10 mg L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a (125 mg L<sup>-1</sup>) e 20 gotas de catalase (0,04%).

As radículas expostas aos produtos da reação de degradação da RIF por processo Fenton indicaram crescimentos inferiores ao controle negativo de fitotoxicidade. Os valores de ICR obtidos não se aproximaram do valor 1, evidenciando assim a não fitotoxicidade dos produtos de degradação, entretanto, conforme o decorrer da reação, houve um aumento do valor de ICR, o que indica um aumento da fitotoxicidade dos produtos formados conforme o tempo.

Todos os resultados de média de crescimento, total de germinação, coeficiente de variação, desvio padrão, índice de germinação (IG) e índice de crescimento relativo (ICR), obtido nos testes de Fenton na presença de Rifampicina, estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade do processo Fenton da Rifampicina.**

Amostra	Controle negativo	0 / min	5 / min	15 / min	30 / min	45 / min	60 / min
Germinação	14	14	15	14	15	14	15
Média / cm	2,15	1,48	1,95	1,36	1,36	1,01	1,28
Desvio padrão / cm	0,9	0,6	0,6	0,5	0,9	0,5	0,5
Coef. Variação / %	40	44	29	37	64	45	39
IG / > 90%	93	93	100	93	100	93	100
ICR / adimensional	-	0,31	0,09	0,36	0,37	0,53	0,40

**Legenda:** (-) Não aplicável.

As radículas expostas aos produtos da reação de degradação da INH por processo Fenton indicaram crescimentos inferiores ao controle negativo de fitotoxicidade. Os valores de ICR obtidos não se aproximaram do valor 1, evidenciando assim a não fitotoxicidade dos produtos de degradação, entretanto, conforme o decorrer da reação, houve uma diminuição do valor de ICR, o que indica uma diminuição da fitotoxicidade dos produtos formados conforme o tempo ou uma mineralização mais completa.

Todos os resultados de média de crescimento, total de germinação, coeficiente de variação, desvio padrão, índice de germinação (IG) e índice de crescimento relativo (ICR), obtido nos testes de Fenton na presença de isoniazida, estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade do processo Fenton da isoniazida.**

Amostra	Controle negativo	0 / min	5 / min	15 / min	30 / min	45 / min	60 / min
Germinação	14	14	12	12	14	9	13
Média / cm	2,15	0,57	0,84	1,36	1,66	0,83	1,21
Desvio padrão / cm	0,9	0,2	0,5	0,9	0,7	0,8	0,7
Coef. Variação / %	40	37	60	67	44	91	54
IG / > 90%	93	93	80	80	93	60	87
ICR / adimensional	-	0,74	0,61	0,37	0,23	0,62	0,44

**Legenda:** (-) Não aplicável.

As radículas expostas aos produtos da reação de degradação da RIF por processo foto-Fenton indicaram crescimentos inferiores ao controle negativo de fitotoxicidade. Os valores de ICR obtidos ficaram próximos a zero e foram menores quando comparados aos obtidos por processo Fenton, indicando assim, menor fitotoxicidade nos produtos gerados através do processo. Entretanto, conforme o decorrer da reação, principalmente no tempo de 15 minutos de reação, houve um aumento do valor de ICR, o que indica um aumento da fitotoxicidade dos produtos formados. Todos os resultados obtidos nos testes de degradação da rifampicina por processo foto-Fenton estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade do processo foto-Fenton da rifampicina.**

Amostra	Controle negativo	0 / min	5 / min	15 / min	30 / min	45 / min	60 / min
Germinação	14	15	15	14	15	15	15
Média / cm	2,15	2,03	1,88	1,17	1,87	1,80	1,50
Desvio padrão / cm	0,9	0,5	0,2	0,5	0,5	0,4	0,4
Coef. Variação / %	40	25	12	44	27	20	24
IG / > 90%	93	100	100	93	100	100	100
ICR / adimensional	-	0,05	0,12	0,46	0,13	0,16	0,30

**Legenda:** (-) Não aplicável.

As radículas expostas aos produtos da reação de degradação da INH por processo foto-Fenton indicaram crescimentos inferiores ao controle negativo de fitotoxicidade. Os valores de ICR obtidos ficaram próximos a zero e foram menores quando comparados aos obtidos por processo Fenton, indicando assim, menor fitotoxicidade nos produtos gerados. Também foi observado conforme o decorrer da reação houve uma diminuição dos valores de ICR, devido ao maior crescimento das radículas em comparação com o controle negativo de fitotoxicidade, o que indica da diminuição na fitotoxicidade dos produtos formados. Ao final da reação, também foi observado uma estimulação de crescimento, comprovando assim, a eficiência do tratamento. Todos os resultados obtidos nos testes de degradação da isoniazida por processo foto-Fenton estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11 - Resultados de crescimento e germinação das radículas de *Lactuca sativa* no teste de fitotoxicidade do processo foto-Fenton da isoniazida.**

Amostra	Controle negativo	0 / min	5 / min	15 / min	30 / min	45 / min	60 / min
Germinação	14	14	15	15	14	15	15
Média / cm	2,15	1,08	1,45	1,65	1,64	1,95	2,20
Desvio padrão / cm	0,9	0,4	0,2	0,5	0,5	0,3	0,3
Coef. Variação / %	40	38	13	30	33	15	15
IG / > 90%	93	93	100	100	93	100	100
ICR / adimensional	-	0,50	0,32	0,23	0,23	0,09	-0,02

**Legenda:** (-) Não aplicável.

## 7 CONCLUSÃO

O estudo da degradação contínua permitiu avaliar a degradação dos padrões e realizar um comparativo entre os processos de oxidação. Pode-se concluir que nas reações foto assistidas (presença de UVA) a capacidade de degradação dos sistemas em geral foi melhorada, em razão da ocorrência de reações fotoquímicas que permitiram a regeneração das formas ferrosas e a concomitante geração de mais um equivalente de radical hidroxila. Dentre todos os resultados obtidos, a degradação do padrão rifampicina seguiu na escala de 41 a 58%, variando de acordo com o processo aplicado. E para a Isoniazida a escala de degradação variou de 20 a 40%.

O processo foto-Fenton proporcionou uma maior redução de área espectral em um curto intervalo de tempo, entretanto, não houve a completa mineralização dos padrões, sugerindo a formação de possíveis subprodutos de difícil degradação ou que absorvam na região do UV-Vis, absorção que também pode ser atribuída à do peróxido adicionado, não permitindo assim, a observação mais acentuada de redução da área espectral. Esses resultados poderão ser mais profundamente estudados em trabalhos futuros, possivelmente aplicando metodologias cromatográficas.

O processo de degradação, utilizando a unidade de tratamento solar e a unidade de fluxo contínuo com luz artificial, se mostrou promissor para uma possível aplicação em maior escala, entretanto estudos adicionais se fazem necessários para avaliá-lo na aplicação de amostras de efluentes reais.

Os testes de fitotoxicidade realizados com sementes de alface para avaliação dos fármacos sem tratamento revelaram, através dos índices utilizados, que as sementes são capazes de se desenvolver na presença dos fármacos. Porém, foi observada uma restrição no crescimento das radículas quando utilizado a isoniazida em várias concentrações dos testes preliminares. Entretanto, na presença de rifampicina, o crescimento foi ainda mais efetivo quando comparado ao teste, utilizando apenas água reconstituída.

Com relação à rifampicina, durante e após o tratamento, a fitotoxicidade aumentou, resultado oposto ao encontrado utilizando a isoniazida tratada por processo foto-Fenton, a qual apresentou resultados de incentivo ao crescimento das sementes quando comparado ao controle negativo de fitotoxicidade.

## 8 REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, **Catalysis Today**, 53, p.51-59, 1999.

ALALM, G. M; TAWFIK, A; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 46-51, 2015.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22th ed, 2012. (Method 5550 C).

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, n.1, p.35-43, 2004.

BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method. **Research on Chemical Intermediates**, v.23, n.4, p.341-354, 1997.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v.26, n.4, p.523-530, 2003.

BLANCO, V. Z.; AUW, J. M.; SIMS, C. A.; O'KEEFE, S. F. Effect of processing on phenolics of wines. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 434, p. 327-340, 1998.

CARDONA, S.P.P. **Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Tese (Doutorado em Química) - Universidad Del Valle. Colômbia, 2001.

CHAMORRO, E., MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagen to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v.35, p.1047-1051, 2001.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, 34, p.366-377, 2000.

CORDEIRO, A.C.S.; AROUCA, S.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* **Química Nova**, 27, p. 689-694, 2004.

DUARTE, E.T.F.M.; XAVIER, T.P.; SOUZA, D.R.; MIRANDA, J.A.; MACHADO, A.E.H.; JUNG C.; OLIVEIRA, L.; SATTLER, C. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator). **Química Nova**. v.29, p.921-926, 2005.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M; AMORES, E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.80 p.42–50, 2008.

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**, v.399, p251–275, 2011.

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

FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **Journal of Chemical Society**, v.65, p.899-910, 1894.

FREITAS, A.M.D. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2008.

FRONTISIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; HAPESHI, E.; VENIERI, D.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Fast degradation of estrogen hormones in environmental matrices by photo-Fenton oxidation under simulated solar radiation. **Chemical Engineering Journal**., v.178, p.175-182, 2011.

GARCIA, J.C.; SIMIONATO, J.I.; ALMEIDA, V.C.; PALÁCIO, S..M.; ROSSI, F.L.; SCHNEIDERB, M.V.; SOUZA, N.E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, n.9, p. 1589-1597. São Paulo, 2009.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v.30, p.695-706, 2007.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v.8, n.3/4, p.553-597, 2004.

GOODMAN & GILMAN: **As bases farmacológicas da terapêutica/ revisão de conteúdo Almir Lourenço da Fonseca** – Rio de Janeiro: McGraw Hill Interamericana do Brasil, 2006.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London: Part A**, v.134, p. 332-351, 1934.

HERSHER, R. Indian TB cases highlight need for drug-resistance tests. **Nature Medicine**, v.18, p.333, 2012.

HIJJAR, M.A.; OLIVEIRA, M.J.P.R.; TEIXEIRA, G.M. A Tuberculose no Brasil e no Mundo. **Boletim de Pneumologia Sanitária**, v.9, n.2, 2001.

HUHNERFUSS, H.; SELKE, S.; SCHEURELL, M.; SHAH, M.R.; NADEEM, S. The drug naproxen and its transformation products as an example for emerging environmental pollutants. **Organohalogen Compounds**, v.72, p. 467–470, 2010.

IKAWA, M.; SCHAPER, T. D.; DOLLARD, C. A.; SASNER, J. J. Utilization of Folin-Ciocalteu phenol reagent for the detection of certain nitrogen compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 1811-1815, 2003.

ISO 6332:1998. Determination of Iron – Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline. **Water Quality**, 1998.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M-C.; JAMROENSAN, A. Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process. **Journal of Environmental Management**, v.86, p.545-553, 2008.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M.I.; AGUËRA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L<sup>-1</sup> initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v.44, p.545-554, 2010.

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

KNIE, J.L.W.; LOPES, E.W.B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004.

KRISTIANSSON, E.; FICK, J.; JANZON, A.; GRABIC, R.; RUTGERSSON, C.; WEIJDEGARD, B.; SODERSTROM, H.; LARSSON, D.G.J. Pyrosequencing of antibiotic contaminated river sediments reveals high levels of resistance and gene transfer elements. **PLoS. One**, v.6, p.1–7, 2012.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; DURAN, N.; MORAES, S.G. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v.25, p.78-82, 2002.

LIZ, M.V. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub> e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios Estrona, 17β-Estradiol e 17α-Etinilestradiol**. 196 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LUCAS, M.S.; PERES, J.A.; AMOR, C.; PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; MALDONADO, M.I. Tertiary treatment of pulp Mill wastewater by solar photo-Fenton. **Journal of Hazardous Materials**, p. 225–226, 2012.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v.147, p.1-59, 2009.

MARTINS, R.C.; ROSSI, A.F.; QUINTA-FERREIRA, R.M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. **Journal of Hazardous Materials**, v.180, p.716-721, 2010.

McLOUGHLIN, O..A; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; GILL, L.W. Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. **Solar Energy**, v.77, p.625-633, 2004.

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v.26, n.3, p.373-380, 2003.



MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n.1, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *BRICS propõem acesso universal a medicamentos contra tuberculose, 2014*. Disponível em: <http://portalsaude.saude.gov.br/>. Acessado em fevereiro de 2015.

MITCHISON, D.A. How drug resistance emerges as a result of poor compliance during short course chemotherapy for tuberculosis. **International Journal of Tuberculosis and Lung Disease**, v.22, p.10-15, 1998.

MONCAYO-LASSO, A.; PULGARIN, C.; BENÍTEZ, N. Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. **Water Research**, v.42, p.4125–4132, 2008.

MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, p.1452-1462, 2011.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; MARTÍN, S.I. Optimization of the mineralization of a mixture of pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p.131–139, 2011.

MOURA, A.; PEREIRA, C.; HENRIQUES, I. Novel gene cassettes and integrons in antibiotic resistant bacteria isolated from urban wastewaters. **Research in Microbiology**, v.163, p. 92, 2012.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1-2, p. 95-111, 2004.

NATAL, S.; VALENTE, J.G.; SÁNCHEZ, A.R.; PENNA, M.L.F. Resistência a isoniazida e rifampicina e história de tratamento anterior para tuberculose. **Caderno Saúde Pública**, v.19, p.1277-1281, 2003.

NEVES, L. C.; ALENCAR, S. M.; CARPES, S. T. Determinação da atividade antioxidante e do teor de compostos fenólicos e flavonoides totais em amostras de pólen apícola de *Apis mellifera*. **Brazilian Journal of Food Technology**, p. 107-110, jun. 2009.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A. Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico para Monitorar Peróxido de Hidrogênio em Processo de Fotodegradação por Reação foto-Fenton. **Química Nova**, v.24, p.188-190, 2001.

Organização Mundial da Saúde (OMS). *Global Tuberculosis Report 2013*. World Health Organization (WHO). Disponível em: <http://www.who.int>. Acessado em julho de 2014.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photo assisted  $Fe^{3+}$ - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v.26, n.5, p.944-951, 1992.

PNUD – Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Relatório do Desenvolvimento Humano, **2006**. Disponível em: [www.pnud.org.br/rdh](http://www.pnud.org.br/rdh). Acessado em julho de 2014.

REIS FILHO, R.W.; COUTINHO, A.J; VIEIRA, E.M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v.29, p.817-822, 2006.

RESENDE, J.D. **Degradação de 2,4-Diclorofenol em Solução Aquosa por meio de Processo Fotoquímico Solar**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v.45, p.4311-4340, 2011.

SATTLER, C.; OLIVEIRA, L.de; TZSCHIRNER, M.; MACHADO, A.E.H. Solar photocatalytic water detoxification of paper mill effluents. **Energy**. v.29, p.835–843, 2004.

SILVA JR, J.B. Tuberculose: Guia de Vigilância Epidemiológica. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v.30, 2004.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética Química**, v.29, n.2, p.19-26, 2004.

SINGH, H.; BHANDARI, R.; KAUR, I. P. Encapsulation of Rifampicin in a solid lipid nanoparticulate system to limit its degradation and interaction with Isoniazid at acidic pH. **International Journal of Pharmaceutics**, v.446, p.106-111, 2013.

SIRES, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment International**, v.40, p.212–229, 2012.

SIRTORI, C.; AGÜERA, A.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; Effect of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. **Water Research**, v.44, p.2735-2744, 2010.

SNSA – Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental. Lei Nacional de Saneamento Básico: perspectivas para as políticas e gestão dos serviços públicos. Volume II: Conceitos, características e interfaces dos serviços públicos de saneamento básico, 2007. Disponível em: [www.pmss.gov.br](http://www.pmss.gov.br). Acessado em Julho de 2014.

SOBRERO, M.C.; RONCO, A. **Ensayo de Toxicidad aguda com Semillas de Lechuga *Lactuca Sativa L.*** in: ROMERO, P.R.; CANTU, A.M. Ensayos toxicológicos para La evaluacion de sustancias químicas em água y suelo. Instituto Nacional de Ecologia, p. 55-67, 2008.

SOUZA, M.V.N. Rifampicina, um importante fármaco no combate à tuberculose. **Revista Brasileira de Farmácia**, v.86, p.92-94, 2005.

TAMBOSI, J.L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. 2008. 141 f.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TEIXEIRA, C.P.A.B. **Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. 165 f.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TIBURTIUS, E.R.L. **Desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados Fundamentados em Sistemas Fenton para Remediação de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo.** Tese de Doutorado (Doutorado de Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

TIEMERSMA E.W.; VAN DER WERF, M.J.; BORGDORFF, M.W.; WILLIAMS, B.G.; NAGELKERKE, N.J.D. Natural history of tuberculosis: duration and fatality of untreated pulmonary tuberculosis in HIV-negative patients: A systematic review. **PLoS. ONE**, 2011.

TOTHILL, I. E.; TURNER, A.P.F. Developments in bioassay methods for toxicity testing in water treatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.15, p.178-188, 1996.

USP 33: UNITED STATES PHARMACOPEIA, National Formulary: NF 28. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 2010.

VEIGA, M.A.G. **Estudo da eficiência de degradação da Isoniazida pelo processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV) e identificação dos intermediários**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

ZAPATA, A.; OLLER, I.; RIZZO, L.; HILBERT, S.; MALDONADO, M.I.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A.; MALATO, S. Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration. **Journal Applied Catalysis B-environmental**, B, 97, p. 292-298, 2010.