

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

GRACIELLE MAYRA RODRIGUES CARVALHO

Avaliação do tratamento de efluente farmacêutico endoparasiticida por
processos Fenton e Foto-Fenton

Lorena - SP

2013

GRACIELLE MAYRA RODRIGUES CARVALHO

Avaliação do tratamento de efluente farmacêutico endoparasiticida por processos Fenton e Foto-Fenton

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos.

Orientador: Prof. Dr. Hécio José Izário Filho

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP
Dezembro, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Carvalho, Gracielle Mayra Rodrigues

Avaliação do tratamento de efluente farmacêutico endoparasiticida por processos Fenton e Foto-Fenton / Gracielle Mayra Rodrigues Carvalho. - ed. reimpr., corr. - 2013.

217p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador : Helcio José Izário Filho.

1. Efluente Farmacêutico Endoparasiticida 2. Processos Oxidativos Avançados
3. Fotocatálise 4. Planejamento de Experimentos 5. Reagente Fenton. I. Título. II. Izário Filho, Hélcio José, orient.

628.349:544.526.5 - CDU

DEDICATÓRIA

Dedico ao meu marido Ronaldo pelo amor, apoio e compreensão, aos meus irmãos Carlos Eduardo, Deivis Juliano e Amanda, aos meus pais Carlos Tadeu e Eva pelos ensinamentos da vida e para todos aqueles que acreditaram em mim e sempre estiveram ao meu lado.

Muito obrigada!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre esteve comigo dando proteção e mostrando soluções brilhantes para os mais diversos desafios que a vida tem me apresentado.

A minha mãe Eva, pelo amor, carinho, confiança, força, incentivo, apoio, por tudo que sou e que sei.

A meu marido Ronaldo, pelo amor, carinho, apoio, dedicação e por tudo que fez para que eu conseguisse vencer esta etapa da minha vida.

A meu pai Carlos Tadeu e a meus irmãos Carlos Eduardo, Deivis Juliano e Amanda, pelo apoio e por todo carinho que eles têm por mim.

A meus avós Maria e José, por todo amor, carinho e incentivo.

As minhas tias, tios e primos também pelo incentivo.

As amigas Adna e Lívia por todo apoio que me deram na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Hélcio José Izário Filho, pela orientação e aprendizado ao longo destes anos.

Aos colegas do laboratório de meio ambiente da Escola de Engenharia de Lorena, Guilherme, Brandão, Bruno, Alessandro, Thaís, Thiago, Mariana e João.

Aos funcionários dos laboratórios da graduação do Departamento de Engenharia Química.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela minha formação acadêmica e pessoal.

Aos amigos e colegas que contribuíram para que este trabalho se concretizasse.

RESUMO

CARVALHO, G. M. R. **Avaliação do tratamento de efluente farmacêutico endoparasiticida por processos Fenton e Foto-Fenton.** 2013. 217p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

A ocorrência de fármacos no meio ambiente tem se tornado um assunto de interesse nos últimos anos. A preocupação com a presença de produtos farmacêuticos decorre de sua persistência química, resistência microbiana, e efeitos sinérgicos, que levam às implicações toxicológicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida. Para isso, os processos Fenton e Foto-Fenton foram usados para se obter a redução da carga orgânica do efluente em questão. Para a caracterização analítica do efluente farmacêutico in natura e tratado foram empregados métodos estabelecidos e otimizados, tais como DQO, COT, DBO₅, Ferro, Sólidos (ST, STF, STV), fenol e análise de elementos via absorção atômica. Por meio de dois arranjos ortogonais - Taguchi L₉ e Taguchi L₁₆ - os parâmetros de melhor eficiência para o tratamento por Fenton e Foto-Fenton foram determinados. A matriz L₉ foi utilizada para estudo exploratório dos fatores mais importantes na redução percentual da DQO. Este estudo mostrou que a condição experimental na qual se observou a maior porcentagem de redução de DQO (da ordem de 86,2 %) no efluente farmacêutico foi o experimento com reagente Fenton igual a 31,7g H₂O₂ e 2,2 g Fe²⁺, sem radiação ultravioleta, pH igual a 3,0 e temperatura de 30 °C. Já com a matriz L₁₆ foram determinados os melhores experimentos, tendo como fatores resposta o percentual de redução do COT e percentual de degradação dos princípios ativos Fenbendazol e Triclabendazol. Portanto, a melhor configuração dos fatores foi Temperatura de 20°C, massa de H₂O₂ igual a 30 g, massa de Fe²⁺ igual a 2,5 g, pH igual a 3,0 e potência de radiação ultravioleta de 28 W, ou seja, a configuração que apresentou as maiores porcentagens de redução do COT (da ordem de 73,6%), degradação do Fenbendazol (da ordem de 77,8 %) e degradação do Triclabendazol (da ordem de 91,5 %).

Palavras-chave: 1. Efluente Farmacêutico Endoparasiticida 2. Processos Oxidativos Avançados 3. Fotocatálise 4. Planejamento de Experimentos 5. Reagente Fenton

ABSTRACT

CARVALHO, G. M. R. **Evaluation of the treatment of endoparasiticide pharmaceutical effluent by Fenton and photo-Fenton processes.** 2013. 217p. Dissertation (Master of Science), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

The occurrence of the drugs in the environment has become a subject of interest in the latest years. The concern with the presence of pharmaceutical products comes from its chemical persistence, microbial resistance and synergistic effects which lead to toxicological implications. The objective of this work was to evaluate of the treatment of endoparasiticide pharmaceutical effluent. For that, the photo-Fenton and Fenton were used for achieving the reduction of the organic load of the effluent in question. For the analytical characterization of pharmaceutical effluent in natura and treated were employed methods established and optimized such as DQO, COT, TOC, DBO₅, Iron, Solid (ST, STV, STF), phenol and element analysis via atomic absorption. By means of two orthogonal arrangements - Taguchi L₉ and L₁₆ - parameters of better efficiency in the treatment by Photo-Fenton and Fenton were determined. The L₉ matrix was used for exploratory study of the most important factors in reducing the percentage of DQO. This study showed that the experimental condition, in which it was observed the highest percentage reduction of DQO (approximately 86.2%) in the pharmacist effluent, was the experiment with Fenton's reagent equal to 31,7g H₂O₂ e 2,2 g Fe²⁺, without ultraviolet radiation, pH equal to 3.0 and a temperature of 30 ° C. With the L₁₆ matrix were determined as the best experiment with response factors the percentage reduction of COT and percentage of degradation of the active Fenbendazole and Triclabendazole. Therefore, the best configuration of the factors was 20 ° C, H₂O₂ mass equal to 30g, Fe²⁺ mass of 2.5 g, and pH equal to 3.0 and power of 28W ultraviolet radiation, in other words the configuration that had the greatest percentage reduction of COT (the order of 73.6%), Fenbendazole degradation (the order of 77.8%) and degradation Triclabendazole (the order of 91.5%).

Keywords: effluent pharmacist endoparasiticide - advanced oxidation processes - photocatalysis - Planning of experiments - Fenton reagent.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 1 - | Fórmula estrutural da Abamectina..... | 29 |
| Figura 2 - | Fórmula estrutural do Fenbendazol..... | 30 |
| Figura 3 - | Fórmula estrutural do Triclabendazol..... | 30 |
| Figura 4 - | Esquema eletrônico de um processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea..... | 53 |
| Figura 5 - | Reator tubular para o tratamento fotoquímico. | 82 |
| Figura 6 - | Reservatório do Efluente utilizado no processo foto-Fenton..... | 83 |
| Figura 7 - | Layout do procedimento experimental para a etapa de tratamento com POAs..... | 84 |
| Figura 8 - | Bloco digestor utilizado na análise de DQO | 86 |
| Figura 9 - | Analizador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC - VCPH..... | 91 |
| Figura 10 - | Foto do efluente farmacêutico in natura..... | 101 |
| Figura 11 - | Gráficos dos Efeitos principais das medidas de variação do percentual de redução de DQO dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton, segundo a matriz L ₉ de Taguchi..... | 105 |
| Figura 12 - | Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função do pH e temperatura do planejamento Taguchi L ₉ | 108 |
| Figura 13 - | Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função de UV e temperatura do planejamento Taguchi L ₉ | 109 |
| Figura 14 - | Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da concentração de Fenton e temperatura do planejamento Taguchi L ₉ | 110 |
| Figura 15 - | Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da concentração de Fenton e pH do planejamento Taguchi L ₉ | 111 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 16 - | Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da potência de UV e pH do planejamento Taguchi L ₉ | 112 |
| Figura 17 - | Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da potência de UV e concentração de Fenton do planejamento Taguchi L ₉ | 113 |
| Figura 18 - | Probabilidade normal do percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Taguchi L ₁₆ para o efluente farmacêutico tratado com os processos Fenton e Foto-Fenton..... | 115 |
| Figura 19 - | Histograma para o percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Taguchi L ₁₆ no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 116 |
| Figura 20 - | Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de redução do COT) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico segundo matriz de Taguchi L ₁₆ | 117 |
| Figura 21 - | Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L ₁₆ de Taguchi, em relação à porcentagem de redução de COT..... | 118 |
| Figura 22 - | Efeitos principais em relação á razão sinal-ruído (“ maior é melhor”) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton utilizando a matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 119 |
| Figura 23 - | Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L ₁₆ de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N)..... | 120 |
| Figura 24 - | Perfis para o percentual médio de redução para COT em função do tempo de reação, para o melhor experimento da matriz de Taguchi L ₁₆ | 123 |
| Figura 25 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e Temperatura para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 124 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 26 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e massa de H ₂ O ₂ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 125 |
| Figura 27 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e massa de Fe ²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 126 |
| Figura 28 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 127 |
| Figura 29 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus Temperatura e massa de H ₂ O ₂ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 128 |
| Figura 30 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus Temperatura e massa de Fe ²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 129 |
| Figura 31 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus Temperatura e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 130 |
| Figura 32 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus massa de H ₂ O ₂ (g) e massa de Fe ²⁺ para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 131 |
| Figura 33 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus massa de H ₂ O ₂ (g) e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 132 |
| Figura 34 - | Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus massa de Fe ²⁺ (g) e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 133 |
| Figura 35 - | Probabilidade normal do percentual de degradação do Fenbendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L ₁₆ para o efluente farmacêutico tratado com os processos Fenton e Foto-Fenton..... | 135 |
| Figura 36 - | Histograma para o percentual de degradação do Fenbendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L ₁₆ no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 136 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 37 - | Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de degradação do Fenbendazol) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico segundo matriz de Taguchi L ₁₆ | 137 |
| Figura 38 - | Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L ₁₆ de Taguchi, em relação à porcentagem de degradação de Fenbendazol..... | 138 |
| Figura 39 - | Efeitos principais em relação á razão sinal-ruído (“ maior é melhor”) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton utilizando a matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 139 |
| Figura 40 - | Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L ₁₆ de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N)..... | 140 |
| Figura 41 - | Cromatograma da amostra inicial (Efluente in natura)..... | 143 |
| Figura 42 - | Cromatograma da amostra final (após 60 minutos de reação) obtido no experimento 8 da matriz de Taguchi L ₁₆ | 143 |
| Figura 43 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e Temperatura para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 144 |
| Figura 44 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e massa de H ₂ O ₂ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 145 |
| Figura 45 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e massa de Fe ²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 146 |
| Figura 46 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 147 |
| Figura 47 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus Temperatura e massa de H ₂ O ₂ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 148 |
| Figura 48 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus Temperatura e massa de Fe ²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 149 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 49 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus Temperatura e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 150 |
| Figura 50 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus massa de H ₂ O ₂ (g) e massa de Fe ²⁺ para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 151 |
| Figura 51 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus massa de H ₂ O ₂ (g) e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 152 |
| Figura 52 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus massa de Fe ²⁺ (g) e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 153 |
| Figura 53 - | Probabilidade normal do percentual de degradação do Triclabendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L ₁₆ para o efluente farmacêutico tratado com os processos Fenton e Foto-Fenton..... | 155 |
| Figura 54 - | Histograma para o percentual de degradação do Triclabendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L ₁₆ no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 156 |
| Figura 55 - | Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de degradação do Triclabendazol) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico segundo matriz de Taguchi L ₁₆ | 157 |
| Figura 56 - | Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L ₁₆ de Taguchi, em relação à porcentagem de degradação de Triclabendazol..... | 158 |
| Figura 57 - | Efeitos principais em relação à razão sinal-ruído (“ maior é melhor”) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton utilizando a matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 159 |
| Figura 58 - | Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L ₁₆ de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N)..... | 160 |
| Figura 59 - | Cromatograma da amostra inicial (Efluente in natura).6 na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 163 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figura 60 - | Cromatograma da amostra final (após 60 minutos de reação) obtido no experimento 8 da matriz de Taguchi L ₁₆ | 163 |
| Figura 61 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e Temperatura para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton | 164 |
| Figura 62 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e massa de H ₂ O ₂ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 165 |
| Figura 63 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e massa de Fe ²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton | 166 |
| Figura 64 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton | 167 |
| Figura 65 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus Temperatura e massa de H ₂ O ₂ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 168 |
| Figura 66 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus Temperatura e massa de Fe ²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton | 169 |
| Figura 67 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus Temperatura e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 170 |
| Figura 68 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus massa de H ₂ O ₂ (g) e massa de Fe ²⁺ para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 171 |
| Figura 69 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus massa de H ₂ O ₂ (g) e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 172 |
| Figura 70 - | Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus massa de Fe ²⁺ (g) e UV para a matriz de Taguchi L ₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton..... | 173 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 1 - | Mercado Veterinário por Espécie Animal..... | 31 |
| Tabela 2 - | Mercado Veterinário por Classe Terapêutica..... | 32 |
| Tabela 3 - | Ecotoxicidade aquática de alguns fármacos veterinários em diferentes organismos..... | 35 |
| Tabela 4 - | Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas..... | 44 |
| Tabela 5 - | Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila..... | 49 |
| Tabela 6 - | Relatos de Degradação de Compostos Orgânicos por reações com Fenton..... | 61 |
| Tabela 7 - | Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton.... | 65 |
| Tabela 8 - | Relações estequiométricas (molares) envolvidas no tratamento de diversos poluentes pelo.... processo Fenton..... | 69 |
| Tabela 9 - | Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório do efluente farmacêutico endoparasiticida com processo Fenton e Foto-Fenton, utilizando a matriz L ₉ de Taguchi..... | 96 |
| Tabela 10 - | Arranjo Ortogonal L ₉ de Taguchi em 3 níveis (baixo representado por 1, intermediário representado por 2 e alto representado por 3), para o estudo exploratório do tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida com processo Fenton e Foto-Fenton..... | 97 |
| Tabela 11 - | Valores utilizados para a matriz experimental de Taguchi L ₁₆ para os fatores temperatura, pH, radiação ultravioleta, H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 98 |
| Tabela 12 - | Arranjo ortogonal de Taguchi L ₁₆ utilizada no estudo do tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton, por meio dos fatores temperatura, pH, radiação UV, H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ , operando em 2 níveis (baixo representado por 1 e alto representado por 2)..... | 99 |
| Tabela 13 - | Abreviaturas usadas no arranjo ortogonal de Taguchi..... | 100 |
| Tabela 14 - | Características físico-químicas do efluente farmacêutico in natura avaliado neste projeto de tratamento por POAs..... | 102 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabela 15 - | Valores do percentual de redução de DQO nos específicos fatores e níveis para os experimentos da matriz L ₉ de Taguchi após o tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 104 |
| Tabela 16 - | Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores de redução percentual de DQO do arranjo ortogonal L ₉ para o tratamento do efluente farmacêutico por processo Fento e Foto-Fenton..... | 106 |
| Tabela 17 - | Variação do percentual de redução do COT em função dos fatores e níveis para a matriz de Taguchi L ₁₆ para o efluente farmacêutico tratado por processo Fenton e Fot-Fenton..... | 114 |
| Tabela 18 - | Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação na matriz de Taguchi L ₁₆ no tratamento do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida..... | 121 |
| Tabela 19 - | Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de percentual de redução de COT da matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 122 |
| Tabela 20 - | Variação do percentual de degradação de Fenbendazol em função dos fatores e níveis para a matriz de Taguchi L ₁₆ para o efluente farmacêutico tratado por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 134 |
| Tabela 21 - | Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação na matriz de Taguchi L ₁₆ no tratamento do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida..... | 141 |
| Tabela 22 - | Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de percentual de degradação do Fenbendazol da matriz L ₁₆ de Taguchi... | 142 |
| Tabela 23 - | Variação do percentual de degradação de Triclabendazol em função dos fatores e níveis para a matriz de Taguchi L ₁₆ para o efluente farmacêutico tratado por processo Fenton e Foto-Fenton..... | 154 |
| Tabela 24 - | Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação na matriz de Taguchi L ₁₆ no tratamento do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida..... | 161 |
| Tabela 25 - | Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de percentual de degradação do Triclabendazol da matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 162 |
| Tabela 26 - | Resultados das análises físico-químicas para o melhor experimento.... | 175 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 23 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 25 |
| 2.1 Medicamento..... | 25 |
| 2.1.1 Composição do medicamento | 25 |
| 2.2 Medicamento Veterinário | 26 |
| 2.2.1 Medicamentos Endoparasiticidas | 27 |
| 2.2.1.1 Fármacos anti-helmínticos | 27 |
| 2.2.1.1.1 Abamectina..... | 28 |
| 2.2.1.1.2 Fenbendazol..... | 29 |
| 2.2.1.1.3 Triclabendazol | 30 |
| 2.3 Mercado da Indústria Veterinária..... | 31 |
| 2.4 Resíduo Farmacêutico | 32 |
| 2.5 Efluente Farmacêutico Endoparasiticida..... | 36 |
| 2.6 Legislação Ambiental e Qualidade das Águas | 36 |
| 2.6.1 Parâmetros de controle para a qualidade das águas..... | 37 |
| 2.7 Tratamento Convencional de Efluentes | 40 |
| 2.8 Tratamento de Efluente Farmacêutico | 42 |
| 2.9 Processos de Tratamento de Efluentes | 43 |
| 2.9.1 Processos Físicos | 43 |
| 2.9.2 Processos biológicos..... | 44 |
| 2.9.3 Processos Oxidativos Convencionais | 45 |
| 2.9.4 Processos Oxidativos Avançados | 46 |
| 2.9.4.1 Abstração de átomo de hidrogênio | 47 |
| 2.9.4.2 Adição eletrofílica | 47 |
| 2.9.4.3 Transferência eletrônica | 48 |
| 2.9.4.4 Reações radical-radical | 48 |
| 2.9.5 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados..... | 51 |
| 2.9.6 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados | 52 |
| 2.9.7 Processos Heterogêneos..... | 52 |
| 2.9.8 Processos Homogêneos..... | 53 |
| 2.9.8.1 Ozonização | 53 |

| | |
|---|----|
| 2.9.8.2 Radiação UV | 55 |
| 2.9.8.3 Peroxidação | 56 |
| 2.9.8.4 Processos H ₂ O ₂ / UV | 57 |
| 2.9.8.5 Processo Fenton..... | 59 |
| 2.9.8.6 Processo Foto-Fenton | 62 |
| 2.9.8.7 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio | 67 |
| 2.9.8.8 Efeito da concentração de íons de ferro..... | 68 |
| 2.9.8.9 Relação estequiométrica entre H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ | 68 |
| 2.9.8.10 Efeito do pH..... | 70 |
| 2.9.8.11 Efeito da temperatura..... | 72 |
| 2.9.8.12 Efeito de íons inorgânicos e espécies capturadoras de radicais hidroxila no meio reacional..... | 72 |
| 2.10 Planejamento de Experimentos | 74 |
| 2.10.1 Método de Taguchi..... | 75 |
| 3 OBJETIVOS | 78 |
| 3.1 Geral..... | 78 |
| 3.2 Específicos | 78 |
| 4 MATERIAS E MÉTODOS | 77 |
| 4.1 Amostragem e preservação | 80 |
| 4.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados | 80 |
| 4.2.1 Reagentes | 80 |
| 4.2.2 Equipamentos..... | 81 |
| 4.2.2.1 Processo Foto-Fenton para a degradação do efluente da produção de medicamentos veterinários endoparasiticidas | 81 |
| 4.3 Metodologias Analíticas | 85 |
| 4.3.1 Determinação de pH..... | 85 |
| 4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) | 86 |
| 4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅) | 86 |
| 4.3.4 Razão de Biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO) | 87 |
| 4.3.5 Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV) | 87 |
| 4.3.5.1 Sólidos Totais (ST)..... | 88 |
| 4.3.5.2 Sólidos Totais Fixos (STF) | 88 |
| 4.3.5.3 Sólidos Totais Voláteis (STV) | 89 |
| 4.3.6 Determinação de íon ferroso (Fe ²⁺) | 89 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.7 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual..... | 89 |
| 4.3.8 Análise do Carbono Orgânico Total (COT)..... | 90 |
| 4.3.9 Óleos e Graxas..... | 91 |
| 4.3.10 Medidas de Turbidez | 92 |
| 4.3.11 Determinação de Elementos Metálicos..... | 92 |
| 4.3.12 Análise de Cianeto (VOGEL, 2005)..... | 93 |
| 4.3.13 Análise de Fluoreto..... | 93 |
| 4.3.14 Análise por Cromatografia Líquida | 94 |
| 4.4 Delineamento Experimental para a degradação do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida por POA..... | 94 |
| 4.4.1 Cálculo teórico da massa de H ₂ O ₂ para a degradação do efluente farmacêutico endoparasiticida..... | 94 |
| 4.4.2 Determinação da relação mássica entre o H ₂ O ₂ e o Fe ²⁺ do reagente Fenton..... | 95 |
| 4.4.3 Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L ₉)..... | 96 |
| 4.4.4 Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L ₁₆)..... | 98 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 101 |
| 5.1 Caracterização do efluente bruto..... | 101 |
| 5.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a matriz L ₉ de Taguchi..... | 103 |
| 5.3 Carbono Orgânico Total (COT) para a matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 114 |
| 5.4 Degradação do Fenbendazol para a matriz L ₁₆ de Taguchi | 134 |
| 5.5 Degradação do Triclabendazol para a matriz L ₁₆ de Taguchi..... | 154 |
| 5.6 Avaliação dos parâmetros após o tratamento do efluente farmacêutico..... | 174 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 176 |
| REFERÊNCIAS | 177 |

1 INTRODUÇÃO

A indústria farmacêutica acarreta a geração de uma quantidade significativa de resíduos potencialmente poluidores. Ao serem lançados em corpos d'água, os efluentes das indústrias farmacêuticas provocam desequilíbrio no ambiente, por transportarem compostos de difícil degradação.

Os resíduos da indústria farmacêutica provêm, principalmente, das áreas de produção, desde a pesagem das matérias primas até a embalagem e o acondicionamento do produto final (BEATI ; ROCHA, 2009). Os efluentes gerados em cada um dos processos produtivos apresentam características distintas e quantidade variada, incluindo os princípios ativos, solventes e excipientes. A remoção destas substâncias é uma tarefa difícil devido à grande variedade de substâncias químicas gerada nesta atividade, o que conduzirá a águas residuais de composição variável (MELERO et al, 2009).

Segundo Balcioglu e Ötker (2003) os efluentes gerados pela atividade farmacêutica são caracterizados por uma fração orgânica rapidamente biodegradável e compostos recalcitrantes ou refratários, que não são removidos por tratamentos biológicos convencionais. Isso ocorre devido à ação biocida dos fármacos ou às estruturas químicas muito complexas não passíveis de biodegradação.

A contaminação dos corpos hídricos com fármacos apresenta-se como um problema ambiental em todo o mundo. Vários autores relatam em diversos países, inclusive no Brasil, a ocorrência de resíduos de diferentes grupos de fármacos ao longo de corpos hídricos (SORENSEN *et al.* 1998).

De acordo com Melo et al. (2009), apesar dos fármacos serem detectados no ambiente em baixas concentrações ($\text{ng} - \mu\text{g L}^{-1}$ - micropoluentes), este quadro gera grande preocupação, uma vez que são substâncias biologicamente ativas que podem desencadear efeitos fármacos-dinâmicos em organismos aquáticos que possuam receptores enzimáticos compatíveis.

A contaminação de águas naturais tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Atualmente existe um grande interesse tanto da ordem econômica quanto sanitária e social, para que os despejos domésticos e industriais sejam submetidos a tratamentos adequados antes de seu lançamento em corpos aquáticos (CORDI et al., 2008).

A partir das décadas de 70 e 80, uma conscientização maior quanto ao problema ambiental levou alguns pesquisadores a estudar sobre a aplicabilidade de novas técnicas e metodologias que atendessem às exigências cada vez mais rigorosas quanto à preservação ambiental, bem como, o controle da emissão e descarte de poluentes. Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar os danos causados pelos efluentes, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização, e assim garantir a qualidade dos recursos hídricos.

Entre os processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Os Processos Oxidativos Avançados, têm sido utilizados como alternativa para o tratamento de compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (FREIRE; KUBOTA; DURAN, 2000). Os POA's se caracterizam pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes. De um modo geral, nesses processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações em cadeia (muitas das quais envolvem radicais livres) iniciadas, por exemplo, pela abstração de um átomo de hidrogênio do composto poluente alvo pelo radical hidroxila.

Dentre esses processos a reação Fenton e Foto-Fenton têm atraído grande interesse no tratamento de efluentes devido ao seu alto poder oxidante que, gerando radicais hidroxila, é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos. Sendo uma das vantagens da utilização dos POA's no tratamento de efluentes de farmacêutico, é que este procedimento não utiliza espécies químicas que agridem o meio ambiente, pois o peróxido de hidrogênio decompõe-se em água e oxigênio, e o sulfato de ferro II é eliminado facilmente pelo aumento do pH, tornando essa técnica viável na remoção de uma ampla faixa de matéria orgânica.

O presente trabalho tem como objetivo buscar, por meio dos chamados Processos Oxidativos Avançados, Fenton e Foto-Fenton, uma alternativa viável de tratamento de efluente farmacêutico endoparasiticida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Medicamento

O medicamento é um produto farmacêutico tecnicamente obtido ou elaborado com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico. É uma forma farmacêutica terminada que contém o fármaco, geralmente em associações a adjuvantes farmacotécnicos (Brasil, 2002).

2.1.1 Composição do medicamento

Os medicamentos são compostos por substâncias ativas (fármacos), adicionadas ou não de excipientes (adjuvantes).

Substâncias ativas ou fármacos, também chamados de princípios ativos farmacêuticos, constituem um conjunto de produtos químicos, em especial de natureza orgânica, que atendem aos requisitos químicos, físicos e físico-químicos (especificações técnicas) que constam das farmacopeias internacionais, além de possuírem características de aplicações típicas muito bem definidas, como a atividade biológica, pelo que são também conhecidos na química fina, como intermediários químicos de performance. É a substância de estrutura química definida e ação farmacológica conhecida responsável pela ação terapêutica (OLIVEIRA, 2005).

Os excipientes são produtos químicos que, embora sem ação farmacológica, são usados para a elaboração de formas farmacêuticas que carregam os fármacos para os organismos a que se destinam (humano ou veterinário). Esses excipientes são também chamados de insumos farmacêuticos não ativos ou adjuvantes farmacotécnicos (PEREIRA, 2010).

2.2 Medicamento Veterinário

O artigo 2º do Decreto 1.662/95 assim define produto veterinário:

Entende-se por produto veterinário toda substância química, biológica, biotecnológica ou preparação manufaturada, cuja administração seja aplicada de forma individual ou coletiva, direta ou misturada com os alimentos, destinada à prevenção, ao diagnóstico, à cura ou ao tratamento das doenças dos animais, incluindo os aditivos, suplementos, melhoradores de produção animal, anti-sépticos, desinfetantes de uso ambiental ou equipamentos, pesticidas e todos produtos que, utilizados nos animais e/ou no seu habitat, protejam, restaurem ou modifiquem suas funções orgânicas e fisiológicas. Compreendem-se ainda, nesta definição os produtos destinados à higiene e ao embelezamento dos animais.

Os produtos veterinários, assim como os farmacêuticos dedicados à saúde humana, são subdivididos em classes terapêuticas: parasiticidas, biológicos (vacinas), tratamento de infecções, aditivos alimentares e outros farmacêuticos. A indústria de saúde animal é responsável, portanto, por manter a saúde e a produtividade dos diversos rebanhos em todo o mundo, bem como por assegurar a sanidade e a abundância do alimento que produzem. Além disso, a indústria também é responsável por prover a saúde e o bem-estar de animais domésticos (CAPANEMA, et al., 2007).

De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Saúde Animal (Sindan), o mercado está dividido em:

- **Biológicos** – Denominação de produtos terapêuticos obtidos com base em organismos vivos ou derivados destes, como soros, vacinas, antitoxinas e antígenos.
- **Antimicrobianos** – Substâncias que inibem o crescimento de microrganismos ou os destroem. Quando esses agentes são originalmente produzidos por espécies de microrganismos, são denominados antibióticos. Quando são produzidos de forma sintética, denominam-se quimioterápicos.
- **Ectoparasiticidas** – Substâncias utilizadas para o tratamento de ectoparasitoses (parasitas externos) causadas por moscas, ácaros, pulgas e carrapatos.
- **Endectocidas** – Substâncias que combatem os principais ectoparasitos e endoparasitos que atacam os animais. Com o aparecimento de focos de resistência, os endectocidas são a primeira opção no controle das ecto/endoparasitoses.

- **Endoparasitícidias** – Substâncias farmacêuticas utilizadas no controle de parasitas internos, tais como vermes.
- **Terapêuticos** – Substâncias químicas utilizadas para a prevenção e o tratamento de doenças, tratamentos endócrinos, sintomas inflamatórios, entre outros. Nesse grupo estão incluídos anti-inflamatórios, analgésicos e hormônios (natural e sintético).
- **Tônicos/Fortificantes** – Produtos utilizados para restabelecer e reestruturar o estado geral do animal.
- **Desinfetante** – Indicado para higienização de instalações e equipamentos de criação dos animais em geral. Nessa classe terapêutica encontram-se também os antissépticos utilizados para a desinfecção de ferimentos nos animais.
- **Dermatológicos** – Substâncias indicadas para prevenção e tratamento de doenças de pele.
- **Outros** – Nessa categoria encontram-se vários tipos de produtos, como suplementos nutricionais e embelezadores.

2.2.1 Medicamentos Endoparasitícidias

Os medicamentos Endoparasitícidias são usados para controlar parasitas internos, incluem anti-helmínticos (vermífugos) para o controle de vermes gastrointestinais, vermes de pulmão e trematódeos, bem como, antiprotozoários e coccidiostáticos, que estão incluídos na alimentação dos animais, principalmente para fins terapêuticos ou profiláticos. Uma vasta gama de ingredientes ativos é utilizada para tratar vermes gastrointestinais, vermes de fígado, pulmão e vermes em aves, bovinos, ovelhas e cavalos (BOXALL et al., 2004).

2.2.1.1 Fármacos anti-helmínticos

Anti-helmínticos, vermífugos ou vermicidas são fármacos que agem localmente para expelir os vermes do trato gastrointestinal, ou sistematicamente para erradicar helmintos adultos ou formas de desenvolvimento, que invadem órgãos e tecidos em animais e humanos.

O anti-helmíntico pode atuar ao produzir paralisia do verme ou ao lesar a sua cutícula, resultando em digestão parcial ou rejeição do verme por mecanismos imunológicos. Os agentes anti-helmínticos podem também interferir no metabolismo do verme e, como as necessidades metabólicas desses parasitas variam acentuadamente de uma espécie para outra, as drogas que se mostram altamente eficazes contra determinado tipo de verme podem ser ineficazes contra outros tipos (RANG et al., 2006).

O efluente em estudo é proveniente do processo de fabricação de produtos veterinários endoparasiticidas, contendo geralmente os anti-helmínticos Fenbendazol, Triclabendazol e Abamectina como ingredientes ativos. Estes fármacos anti-helmínticos serão descritos a seguir.

2.2.1.1.1 Abamectina

A Abamectina (Figura 1) é uma lactona macrocíclica pertencente ao grupo das avermectinas, que são uma série de compostos naturais e sintéticos, que tem um mecanismo de ação comum como potente anti-helmíntico e endectocida (PALMA, 2006). Possui um largo espectro de atividade em doses baixas, sendo utilizada extensivamente em pequenas doses no tratamento de infecções causadas por endo e ectoparasitas em diversas espécies animais. Segundo recomendações do *Codex Alimentarius*, a abamectina somente deve ser usada em gado de corte. Este composto também é utilizado como agrotóxico, podendo ocorrer em baixos níveis no leite de animais que consomem vegetais tratados com o princípio ativo.

No Brasil, a Abamectina tem uso autorizado, entre outros vegetais, nas culturas de cítricos e algodão, que podem transferir resíduos para o leite devido à ingestão de polpa cítrica e caroço de algodão utilizados na alimentação animal.

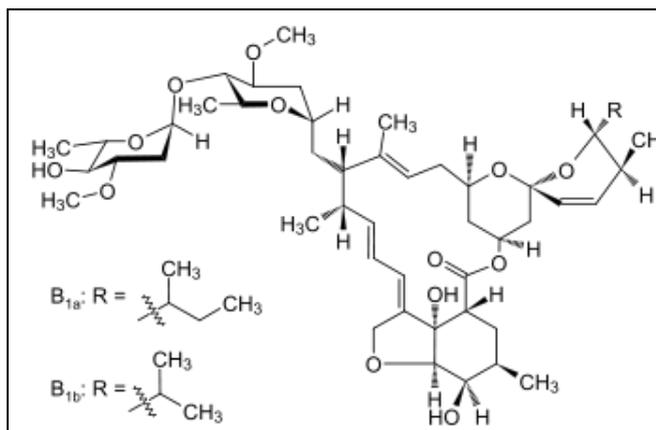


Figura 1- Fórmula estrutural da Abamectina.

2.2.1.1.2 Fenbendazol

O Fenbendazol (methyl *N*-(6-phenylsulfanyl-1*H*-benzoimidazol-2-yl)carbamate) (Figura 2) é um anti-helmíntico pertencente ao grupo dos benzimidazóis. Possui largo espectro e há muito tempo é utilizado no controle de verminoses de ruminantes (SANTIAGO et al., 1981). Ele é considerado um anti-helmíntico com ação vermícida, larvícida e ovícida sobre parasitas de diferentes gêneros (ARIEL et al., 2011). No tratamento das parasitoses, o Fenbendazol tem demonstrado uma eficiência de quase 100 % na remoção de adultos e 82,5 % na remoção de ovos. Ele funciona através da polimerização da tubulina impedindo assim a formação de microtúbulos. Como consequência, produz alterações tegumentárias e intestinais que levam a fome, já que não há absorção adequada de nutrientes e alterações reprodutivas (na oviposição). É seguro para o hospedeiro devido as diferentes composições da tubulina. Atua sobre todas as fases do parasita (MONTAÑÉZ et al., 2007).

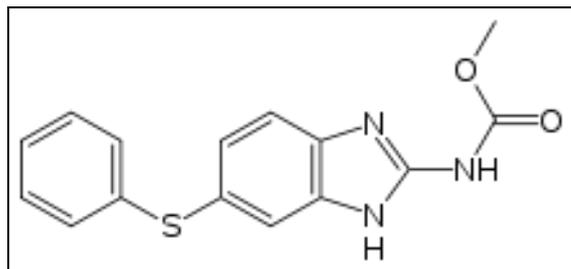


Figura 2- Fórmula estrutural do Fenbendazol.

2.2.1.1.3 Triclabendazol

Esse fármaco anti-helmíntico do grupo dos benzimidazóis age sobre os vermes, inibindo a enzima fumarato redutase, responsável pela síntese de adenosina trifosfato (ATP) nas mitocôndrias, levando o verme à morte por falta de energia para manter suas funções vitais. Pode ainda levar os helmintos à morte por inibir a produção de microtúbulos, que são estruturas essenciais para a vida do parasita por participarem de vários processos celulares como mitose, síntese protéica e metabolismo energético (CARVALHO et al., 2009).

Triclabendazol (5-chloro-6-(2,3-dichlorophenoxy)-2-(methylthio)-1*H*-benzimidazole) (Figura 3) tem alta atividade frente aos estágios imaturos e adultos da Fasciola Hepática, tendo demonstrado uma eficácia fasciolicida elevada em ovinos, caprinos e bovinos. Esta ação é principalmente associada com o metabólito ativo Triclabendazol Sulfóxido (TCBZSO), já que o fármaco original TCBZ é rapidamente metabolizado no fígado a sulfóxido e depois sulfona (TCBZSO₂), que é inativa (PALMA et al., 2006).

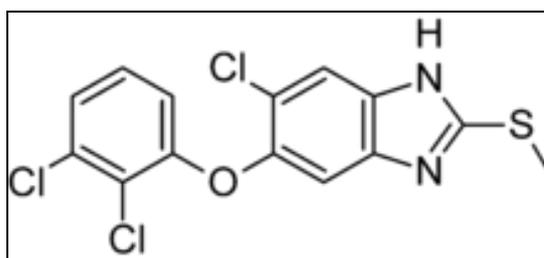


Figura 3- Fórmula estrutural do Triclabendazol

2.3 Mercado da Indústria Veterinária

A melhoria das condições de vida da população do planeta, que cresce de forma acentuada, implica no aumento do consumo de alimentos, principalmente de origem animal.

O Brasil é um dos principais fornecedores mundiais deste tipo de alimentos e o aumento na produtividade com garantia da segurança alimentar, tanto química como microbiológica, é uma das metas da produção agropecuária nacional. Neste cenário, a criação intensiva de aves e suínos para corte e de bovinos, tanto para corte quanto para a produção de leite, cresceu e a produção animal tornou-se mais eficiente, utilizando áreas cada vez menores. Como consequência, a aglomeração de animais tornou-se maior e a ocorrência de infecções, ectoparasitoses (infestações por carrapatos, berne, sarnas etc) e verminoses, passaram a ser uma preocupação constante. Assim, o regime de criação intensiva implica no uso de drogas veterinárias, principalmente fármacos com atividades antimicrobianas e antiparasitárias, que passaram a ser considerados insumos para a produção, e destacam-se como as classes de maior faturamento da indústria farmacêutica veterinária (DA COSTA et al., 2011).

A fim de assegurar a produtividade e a competitividade do setor, a utilização de medicamentos com fins terapêuticos e de profilaxia é uma prática bastante comum (THIELE; BRUHN, 2003). Cresce, então, a produção de medicamentos veterinários.

Um aumento da produção de medicamentos traz como consequência a geração de maior quantidade de resíduos, os quais, coletados ou dispostos inadequadamente, trazem significativos impactos à saúde pública e ao meio ambiente.

A Tabela 1 mostra a distribuição do mercado veterinário por espécie.

Tabela 1- Mercado Veterinário por Espécie Animal

| ESPÉCIE | PARTICIPAÇÃO % | R\$ MIL |
|-------------------|----------------|-----------|
| Bovinos | 56,6 | 1.251.310 |
| Aves | 18,1 | 400.154 |
| Pets | 10,1 | 223.290 |
| Suínos | 9,2 | 203.393 |
| Eqüinos | 3,0 | 66.324 |
| Ovinos e Caprinos | 3,0 | 66.324 |

Fonte: Castro (2012); Capanema et al. (2007) e Sindan (2005)

A participação de cada classe terapêutica no mercado brasileiro é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Mercado Veterinário por Classe Terapêutica

| CLASSE TERAPÊUTICA | % | R\$ |
|------------------------------|-------|-------------|
| Biológicos | 29,41 | 650.304.910 |
| Antimicrobianos | 21,30 | 470.860.421 |
| Ectoparasiticidas | 13,09 | 289.423.388 |
| Endectocidas | 13,04 | 288.393.049 |
| Endoparasiticidas/Vermífugos | 8,96 | 198.160.967 |
| Terapêuticos | 4,13 | 91.276.505 |
| Tônicos/Fortificantes | 3,45 | 76.195.727 |
| Desinfetantes | 2,40 | 52.971.070 |
| Dermatológicos | 0,75 | 16.556.872 |
| Outras categorias | 3,47 | 76.652.677 |

Fonte: Castro (2012); Capanema et al. (2007) e Sindan (2005)

De acordo com os dados das tabelas 1 e 2, pode-se observar que o mercado veterinário é bastante representativo, o que infere uma alta produtividade e consequentemente geração de grande volume de efluentes.

2.4 Resíduo Farmacêutico

Anualmente são produzidas grandes quantidades de produtos farmacêuticos com aplicação nas áreas da saúde humana e animal.

A principal fonte de contaminação ambiental que tem sido observada é a consequente ineficiente disposição de resíduos provenientes de indústrias farmacêuticas em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo nas cercanias do aterro.

Fármacos vêm sendo introduzidos no ambiente há décadas, entretanto, apenas recentemente (nos últimos 10 anos), a ocorrência e o potencial impacto dessas moléculas no ambiente começaram a ser efetivamente investigados (BOXALL, 2004). Ainda assim, estima-se que aproximadamente metade das águas residuais de indústrias farmacêuticas produzidas em todo o mundo são descartadas sem passar por um tratamento específico (ENICK E MOORE, 2007).

Os fármacos residuais merecem uma atenção especial, pois têm sido amplamente discutidos na literatura, devido ao seu potencial de desenvolvimento de bactérias resistentes no meio ambiente e por serem usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana, quanto na medicina veterinária (crescimento do gado, na aquicultura e produção avícola e suína (BILA, 2003).

O uso desenfreado de diversos princípios ativos acarreta dois problemas ambientais: um é a contaminação dos recursos hídricos e, o outro, é que alguns microorganismos presentes na biota tendem a criar resistência a esses fármacos. As bactérias podem fazer mudanças no seu material genético, adquirindo resistência aos fármacos. Assim, uma bactéria presente em um rio que contenha traços do princípio ativo, ou até mesmo de seus metabólicos, pode adquirir resistência a essas substâncias (CAPANEMA, 2007).

Além disso, os fármacos são desenvolvidos com a intenção de desempenhar um efeito biológico, ou seja, são lipofílicos, capazes de passar pelas membranas, e são persistentes, pois não são inativados antes de ter o efeito de cura. Assim, os fármacos têm muitas propriedades necessárias para bioacumular e provocar efeitos nos ecossistemas aquáticos e terrestres (SORENSEN et al. 1998).

Em adição às questões já mencionadas, sabe-se muito pouco sobre os efeitos, em diferentes organismos animais, da exposição crônica, em longo prazo, a baixas concentrações desses compostos (BOXALL, 2004). No ambiente, organismos aquáticos e terrestres estão expostos a uma ampla gama de moléculas residuais (JORGENSEN; HALLING-SORENSEN, 2000), que podem interagir entre si, manifestando efeitos aditivos, antagônicos, sinérgicos, etc. (SARMAH et al., 2006).

Atualmente, uma avaliação de risco ambiental devido à contaminação por fármacos tem sido requerida em vários países. Com isso, vários pesquisadores vêm desenvolvendo metodologias de testes ecotoxicológicos e modelos para avaliação de risco ambiental, para alguns fármacos de uso veterinário (BILA, 2003).

A ocorrência de fármacos residuais no meio ambiente pode apresentar efeitos adversos em organismos aquáticos e terrestres. O efeito pode ser em qualquer nível da hierarquia biológica: célula – órgãos - organismo - população - ecossistema. De acordo com Bila (2003), alguns desses efeitos podem ser observados em concentrações na ordem de ng/L.

Zhou et al. (2009), destacam que dados sobre concentrações máximas para fármacos em meio aquático são limitados e, frequentemente, relacionados a ensaios de

toxicidade de um único composto em um único organismo teste, e ainda estão limitados a avaliação dos efeitos agudos. Outro ponto destacado pelos autores é o impacto da mistura de diferentes fármacos no ambiente, que pode resultar em efeitos de toxicidade mais pronunciados do que aqueles causados por um determinado composto sozinho. Um estudo mostra que misturas de diferentes compostos se comportam de forma imprevisível em meio aquático, e causam sérios efeitos em *Daphnia magna*, como deformidades e aumento na mortalidade (CARVALHO, 2009).

Poucos dados de toxicidade aquática foram avaliados para vermífugos endoparasiticidas, como abamectina, triclabendazol, fenbendazol e levamisol, e para os vermífugos coccidiostáticos, como dimetrizole e endectocida doramectin (BOXALL et al., 2004).

Alguns estudos aquáticos demonstram que vermífugos benzimidazóis não tem efeitos tóxicos sobre plantas e minhocas, mas são altamente tóxicos para dáfias e peixes (KOSCHORRECK, 2002).

As avemectinas são particularmente tóxicas para crustáceos com efeito (LC 50) de $0.0026 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ivermectina) to $22 \mu\text{g L}^{-1}$ (Abamectina) (BOXALL, 2004).

A tabela 3 apresenta dados de toxicidade aquática de alguns fármacos veterinários em diferentes organismos.

Os dados de LC 50 expostos nesta tabela salientam a importância de um tratamento eficaz para efluentes com ativos anti-helmínticos, já que pequenas quantidades dos mesmos se mostram tóxicas.

Outro aspecto, que evidencia a importância de se buscar alternativas de tratamento para esse efluente, se dá pelo fato de que os fármacos são desenvolvidos para serem resistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico, ou seja, 50 a 90 % de uma dosagem do fármaco são excretados inalterados e persistem no meio ambiente (TERNES, 1998).

Tabela 3 - Ecotoxicidade aquática de alguns fármacos veterinários em diferentes organismos.

| Composto | Organismo teste | Efeito Tóxico | Concentração mg L⁻¹ |
|-----------------------|--------------------------------|---|---------------------------------------|
| Abamectina | <i>Crassostrea virginica</i> | 96 h LC50 | 430 |
| | <i>Daphnia magna</i> | 48 h LC50 | 0,34 |
| | <i>Panaeus duorarum</i> | 96 h LC50 | 1,6 |
| | <i>Mysidopsis bahia</i> | 96 h LC50 | 22 |
| | <i>Callinectes sapidus</i> | 96 h LC50 | 153 |
| | <i>Pseudodactylogyrus</i> | Decréscimo da população over 24 h | 1–10 |
| Fenbendazol | <i>Anguilla anguilla</i> | 24 h (fisiologia e efeito de crescimento) | 1–10 |
| | <i>D. magna</i> | 48 h LC50 | 1000 |
| | Unspecified fish | 96 h LC50 | 500 |
| | <i>A. marina</i> | 10 d LC50 | 0,018 mg kg ⁻¹ |
| | <i>S. gardneiri</i> | 96 h LC50 | 0,003 |
| | <i>L. macrochirus</i> | 96 h LC50 | 0,0048 |
| | <i>Crangon septemspinosa</i> | 96 h LC50 | 0,021 |
| | <i>Neomysis integer</i> | 96 h LC50 | 0,07 |
| | <i>N. integer</i> | 48 h LC50 | 0,000026 |
| | <i>Gammarus spp.</i> | 96 h LC50 | 0,000033 |
| | <i>A. salina</i> | 24 h LC50 | >0,03 |
| Ivermectina | <i>Tapes semidecassata</i> | 96 h LC50 | 0,38 |
| | <i>Pecten maximus</i> | 96 h LC50 | 0,30 |
| | <i>Hydrobia ulvae</i> | 96 h LC50 | >10 |
| | <i>Potamopyrgus jenkinsii</i> | 96 h LC50 | < 9 |
| | <i>Nereis diversicolor</i> | 96 h LC50 | 0.0075 |
| | <i>Biomphalaria glabrata</i> M | 24 h LC50 | 0,03 |
| | <i>D. magna</i> | 48 h LC50 | 0,000025 |
| | <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | 4 d LC50 | 1 >10000 |
| | Unspecified algae | 72 h LC50 | 45 |
| Triclabendazol | <i>D. magna</i> | 48 h LC50 | 133 |
| | Unspecified fish | 96 h LC50 | 117 |

Fonte: (BOXALL et al., 2004)

2.5 Efluente Farmacêutico Endoparasiticida

O efluente farmacêutico endoparasiticida em estudo foi cedido pela empresa MSD Saúde Animal, localizada na cidade de Cruzeiro-SP.

A MSD Saúde Animal (grupo Merck Sharp & Dohme) é reconhecida mundialmente no mercado de saúde animal pela inovação e pesquisa, oferecendo novas e inéditas soluções para o tratamento e prevenção de enfermidades que acometem os animais, seja de criação industrial ou de companhia.

A fábrica de Cruzeiro SP é responsável pela produção de antiparasitários Ectoparasiticidas e Endoparasiticidas. Os produtos endoparasiticidas fabricados nesta unidade, geralmente apresentam em sua composição os princípios ativos anti-helmínticos Febendazol, Triclabendazol e Abamectina, sendo que os compostos Fenbendazol e Triclabendazol são as substâncias ativas encontradas em maior proporção nestes produtos.

O efluente gerado na produção, em batelada, dos medicamentos endoparasiticidas é composto pelas águas de lavagem dos equipamentos e utensílios utilizados nas formulações. Este processo gera efluentes com características e volumes variáveis, dependente da demanda produtiva.

2.6 Legislação Ambiental e Qualidade das Águas

O aumento da atividade industrial nos últimos tempos, associado à crescente escassez de recursos naturais, vem aumentando significativamente a consciência ambiental. Embora exista a preocupação em se evitar episódios de contaminação, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Parte desse problema advém de processos industriais agressivos, em que há uma elevada geração de efluentes líquidos e gasosos, além de resíduos sólidos, com grande impacto à natureza. No entanto, não menos importante é a contribuição das atividades agrícolas, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (DANTAS, 2005; ROSA, 2004). Sendo assim, foram elaborados decretos, leis e normas que têm, por finalidade, resguardar os recursos naturais e normatizar o uso destes resíduos.

Com a legislação ambiental cada vez mais rígida, os prejuízos advindos de seu não-cumprimento podem apresentar um custo muito elevado aos infratores. Paralelamente, a conscientização do consumidor impulsiona-os a adquirir produtos que sejam considerados “verdes/limpos”, “ambientalmente corretos”, ou seja, produtos que, além de apresentarem boa qualidade, possuam uma linha de produção que não gera comprometimento ambiental. Esses aspectos vêm incentivando, a cada dia, a indústria a procurar sistemas eficazes que provoquem a redução de seus impactos ambientais, com custo de mercado compatível (MACÊDO, 2000).

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial, onde a ação antrópica tem atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais vem se caracterizando como uma das principais causas para o agravamento desse problema. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos convencionais, como por exemplo, coagulação/floculação ou biodegradação (MULBRY et al., 2008; AL-MOMANI et al., 2007), sendo, geralmente, descartados inadequadamente, causando grandes danos. Com isso, foram elaborados decretos, leis e normas que têm por finalidade, resguardar os recursos naturais e normatizar o uso destes resíduos.

A Resolução CONAMA 430, publicada em 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Já a legislação vigente para o Estado de São Paulo sobre emissão de efluentes é fiscalizada pela CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, e determina que efluentes de qualquer fonte poluidora somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedeçam as condições estabelecidas pela Legislação Ambiental (CETESB, 2009).

2.6.1 Parâmetros de controle para a qualidade das águas

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é o parâmetro fundamental para o controle da poluição das águas por matéria orgânica. Nas águas naturais, a DBO representa a demanda potencial de oxigênio dissolvido que poderá ocorrer devido à estabilização dos compostos orgânicos biodegradáveis, o que poderá trazer os níveis de oxigênio nas águas abaixo dos exigidos pelos peixes, levando-os à morte, bem como a biota como um todo (PIVELI; MORITA, 1996; RASTOGI et al., 2003; LIMA et al., 2006).

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada juntamente com a DBO, para observar e, de certa forma, avaliar a biodegradabilidade de despejos (HU; GRASSO, 2005). Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que a que resulta mediante a ação de microrganismos, exceto, raríssimos casos, como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO, que utiliza o dicromato de potássio como agente de oxidação, de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (PIVELI; MORITA, 1996; HU; GRASSO, 2005; AQUINO et al., 2006).

Nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, as determinações das concentrações das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral de distribuição das partículas, com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos). No controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, como os sistemas de lodos ativados e de lagoas aeradas, bem como, em processos anaeróbios, os sólidos em suspensão voláteis são utilizados para se estimar a concentração de microrganismos decompositores da matéria orgânica. Isto porque as células vivas são, em última análise, compostos orgânicos e estão presentes em grandes quantidades relativamente às células inativas nos tanques de aeração (PIVELI; MORITA, 1998).

Os materiais solúveis em n-hexano provocam obstrução em redes coletoras de esgotos e inibição nos processos biológicos de tratamento. Por estes motivos, no Estado de São Paulo, o limite para materiais solúveis em n-hexano nos lançamentos de efluentes na rede pública de coleta de esgotos é de 150 mg L^{-1} . Nas águas naturais, os materiais solúveis em n-hexano acumulam-se nas superfícies, podendo trazer sérios problemas ecológicos por dificultar as trocas que ocorrem entre a massa líquida e a atmosfera, como as trocas

gasosas, especialmente a do oxigênio. Acumulam-se em praias e margens de rios, trazendo problemas estéticos e ecológicos. Por estes motivos, a legislação do Estado de São Paulo estabelece o limite de 100 mg L^{-1} para a concentração de materiais solúveis em n-hexano nos efluentes lançados diretamente nas águas naturais (PIVELI; MORITA, 1998).

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica, incluindo-se os metais pesados, são previstos em lei; principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte, conforme o CONAMA 430 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Muitos estudos e metodologias foram desenvolvidos, padronizados e tomados como referência para a análise de águas residuais e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998). Pequenas concentrações de contaminantes inorgânicos nas águas trazem efeitos adversos à saúde. Suas concentrações em águas potáveis são limitadas pela Portaria 36 do Ministério da Saúde. Devido aos prejuízos que podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou de sistemas de tratamento biológicos de esgotos, são também padrões de classificação das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto na do Estado.

Nas águas naturais os metais podem se apresentar na forma de íons solubilizados e de partículas inorgânicas formando precipitados. As águas que recebem efluentes contendo contaminantes inorgânicos apresentam concentrações elevadas destes no sedimento de fundo. Quando lamas insolúveis contendo metais são lançadas em grandes quantidades, estes podem sofrer transformações químicas, inclusive sob ações biológicas, sendo lançados lentamente na corrente líquida (PIVELI; MORITA, 1996).

Em fábricas de produção de polpa celulósica e alimentos em conserva não são toleráveis quaisquer vestígios de ferro (BRAILE; CAVALCANTE, 1993). Conforme a Environmental Protection Agency (EPA), o teor de ferro em água potável padrão não deve ser superior a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto a United Nation for Food and Agriculture Organization (FAO) recomenda teor de ferro em água de irrigação por volta de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece, através da resolução N° 430, que os níveis de ferro dissolvido não devam ser superiores a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em águas doce, salina e salobra (todas Classe 1), e para descarte de efluente não deve ultrapassar a concentração de $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2011). Este controle é importante nos POAs, principalmente quando utiliza-se o processo Fenton.

Os compostos de nitrogênio constituem-se em nutrientes para os microrganismos dos processos biológicos. São tidos como macronutrientes, pois, depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células. Quando descarregados

nas águas naturais, juntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio, o tornando mais fértil e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas. Quando as descargas de nutrientes são muito grandes, ocorre o florescimento muito intenso de gêneros que predominam em cada situação em particular, processo que é chamado de eutrofização. Estas grandes concentrações de algas podem trazer prejuízo aos usos dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição por morte e decomposição (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PIVELI; MORITA, 1996; ROUSSEAU et al., 2004). Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos chamados macronutrientes, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células. Nesta qualidade, torna-se parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico (BRAILE; CAVALCANTE, 1993; PIVELI; MORITA, 1996; ROUSSEAU et al., 2004).

2.7 Tratamento Convencional de Efluentes

Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos. No entanto, alguns compostos são recalcitrantes e podem, inclusive, ser tóxicos aos microrganismos. Em estudos de biodegradação de fármacos as taxas de remoção foram da ordem de 50% para sistemas convencionais de lodo ativado (MELO et al., 2009). Compostos refratários são removidos mais eficientemente por processos químicos de remediação (ALMEIDA, 2004).

Os processos físicos (decantação, flotação, filtração, adsorção) são caracterizados pela transferência de fase do contaminante, sem que este seja de fato degradado. Por outro lado, costumam ser bastante eficientes, podendo ser úteis como pré ou pós-tratamento do processo final. Em estação de tratamento de efluente (ETE) que opera com sistema de

lodos ativados a adsorção é o principal mecanismo de remoção de fármacos lipofílicos (MELO et al., 2009).

A coagulação, seguida de separação por flotação ou sedimentação são muito eficientes na remoção de material particulado de diversos efluentes. No entanto, para a remoção de cor e compostos orgânicos é necessária a aplicação de tratamentos complementares (NOGUEIRA et al., 2007).

Os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização deste tipo de tratamento não promove a mineralização completa dos contaminantes a CO_2 , havendo a formação de uma grande variedade de sub-produtos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização de Cl_2 , há a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (MELO et al., 2009).

A eficiência de remoção dos fármacos em ETE depende das propriedades físico-químicas de cada composto. Vários trabalhos relatam que a eliminação destes compostos é frequentemente incompleta, pois a taxa de remoção é variável. Tal situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes, capazes de promover a mineralização desses contaminantes, ou pelo menos sua transformação em produtos que não apresentem efeitos adversos ao ambiente. Por exemplo, para o anticonvulsivante carbamazepina uma remoção de 7% foi observada, enquanto que para o analgésico ácido acetilsalicílico 99% de remoção foi obtida em uma ETE na Alemanha. Esta oscilação na taxa de remoção também foi observada em ETE na Finlândia, onde 26% de remoção foi obtida para diclofenaco e 92% para ibuprofeno. Compostos polares tendem a permanecer na fase aquosa, o que favorece sua entrada no ambiente aquático. Por outro lado, compostos pouco polares, são removidos por adsorção no lodo, como mencionado anteriormente (MELO et al., 2009).

Diversos autores (KIM et al., 2009; YUANG et al., 2009; VOGNA et al., 2004; ANDREOZZI et al., 2003 e GHALY et al., 2001) verificaram bons resultados de degradação de pesticidas, herbicidas, fenóis e muitas outras substâncias orgânicas como fármacos e estrogênios por POA. Os POA têm mostrado aplicações viáveis e bastante eficientes para os casos em que não é possível solucionar os problemas de tratamento de compostos orgânicos com aplicação de processos físicos e biológicos.

Dependendo das propriedades do efluente a ser tratado e do objetivo do tratamento, os POA podem ser empregados sozinhos ou combinados com os processos físico-químico e biológico. Esta combinação é benéfica para a eficiência do tratamento. POAs podem ser empregados como pré-tratamento para converter os compostos iniciais biorecalcitrantes para intermediários biodegradáveis seguido por tratamento biológico (KLAVARIOTI, 2009).

Sendo assim, ainda que diversos trabalhos com aplicação de POA estejam sendo realizados, ainda existe uma carência grande de estudos sobre o comportamento de cada POA para cada situação ou composto abordado, por essa razão, o presente estudo, utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton se faz tão relevante.

2.8 Tratamento de Efluente Farmacêutico

O tratamento de compostos residuais nos efluentes gerados pela indústria farmacêutica é complexo e dependente dos processos de produção. Efluentes com altas frações de carbono facilmente biodegradáveis (como os solventes e excipientes) e quantidades baixas desses compostos orgânicos recalcitrantes (princípios ativos dos fármacos) levam a um acúmulo de compostos orgânicos não-biodegradáveis, em baixas concentrações, no ambiente (VASCONCELOS, 2011).

Águas residuais da indústria farmacêutica tem sido tratadas tradicionalmente com o uso de processos físico-químicos (KULIK et al, 2008) e biológicos aeróbios (SUMAN RAJ e ANJANEYULU, 2005; MASCOLO et al., 2010). Uma vez que estes processos convencionais de tratamento de efluentes são incapazes de eliminar completamente fármacos persistentes é, então necessário, introduzir tecnologias avançadas de tratamento.

Os Processos Oxidativos Avançados têm sido bastante estudados como uma tecnologia para o tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias, demonstrando ser uma alternativa bastante promissora para o tratamento de efluentes farmacêuticos, como os provenientes da produção de medicamentos veterinários endoparasiticidas.

2.9 Processos de Tratamento de Efluentes

2.9.1 Processos Físicos

Os tratamentos físicos são caracterizados por processos de:

- Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- Transição de fases: destilação, evaporação, cristalização;
- Transferência de fases: adsorção, “air-stripping”, extração por solventes;
- Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. A utilização dos métodos físicos como etapa de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo. Neste sentido, tecnologia de filtração com membranas vem demonstrando um alto potencial, principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos industriais (ROBINSON et al., 2001).

Önal et al. (2007) estudaram a adsorção de naproxeno sódico sobre carvão ativado (Área BET de 1060 m²/g), preparado a partir de resíduos de damasco. A adsorção de naproxeno sódico sobre carvão ativado aumentou ligeiramente com um aumento na temperatura, indicando que o processo é endotérmico. Também foi reportado que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou a adsorção de naproxeno sódico sobre o carvão ativado e a constante de equilíbrio de Langmuir a 25°C foi de 54,68 L/g.

Tambosi (2008), avaliou a eficiência da remoção de três fármacos anti-inflamatórios acetaminofeno, cetoprofeno e naproxiteno) e três antibióticos (roxitromicina, sulfametoxazol e trimetoprima) com adsorção em carvão ativado onde alcançou uma eficiência de remoção maior do que 90% para todos os compostos. A adsorção dos compostos alcançou estado de equilíbrio após 6h e foi descrita por meio do uso de isotermas lineares.

2.9.2 Processos biológicos

Sem dúvida, os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes, transformando, principalmente, os compostos orgânicos com elevada concentração, em função dos tipos de micro-organismos e tipos (aeróbio e anaeróbio), em CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2), com custos relativamente baixo; porém para muitos efluentes industriais não são satisfatórios, devido a presença de alguns poluentes altamente recalcitrantes e tóxicos (REY et al., 2008).

Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios (utilizam bactérias e fungos, que requerem oxigênio molecular, formando CO_2 e H_2O) ou anaeróbios (utilizam bactérias, que levam à formação de CO_2 e CH_4 , na ausência de oxigênio molecular) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o aceptor de elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbios, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex.: NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2).

A principal aplicação deste tipo de processo está condicionada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT). Na Tabela 4 são mostrados processos biológicos tradicionais, adotados com a finalidade de estabilização da matéria a ser tratada.

Tabela 4 - Sistemas biológicos tradicionais e funções específicas.

| Sistemas biológicos | Funções |
|--|--|
| Lagoa de estabilização | Fornecimento natural pelo desenvolvimento de algas em lagoas, para a degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes e conversão a CO_2 e água. |
| Lodos ativados, filtros biológicos, lagoas aeradas e valas de oxidação | Degradação microbiana de compostos orgânicos poluentes por meio do metabolismo aeróbio, facilitado pela disponibilidade artificial do oxigênio em reatores ou em lagoas e conversão a dióxido de carbono e água. |

continua

continuação

| Sistemas biológicos | Funções |
|---|--|
| Sistemas de nitrificação | Conversão de compostos orgânicos nitrogenados e amônia a nitritos. |
| Sistemas de desnitrificação | Conversão de nitrito e nitrato gerados durante a nitrificação a N ₂ . |
| Sistema alternado anaeróbico e aeróbico | Remoção de nutrientes, particularmente de fosfatos. |
| Biodigestão anaeróbia | Degradação microbiana de compostos orgânicos a ácidos orgânicos álcoois, hidrogênio, CO ₂ e metano. |

conclusão

Fonte: (COOKSON JR,1995; MENDES, 2004).

Conforme Mendes (2004), “os processos anaeróbios são conduzidos”, principalmente, por bactérias e arqueas (classe de bactérias que sobrevivem em condições ambientais extremas)”. A eficiência global de conversão da matéria orgânica em produtos estabilizados e/ou mineralizados depende da eficiência de cada reação, e o equilíbrio entre as espécies e entre os grupos de bactérias presentes no sistema anaeróbio (LEMA et al., 1991; MENDES, 2004).

Contrário aos processos aeróbios, os processos anaeróbios não necessitam de equipamentos de aeração artificial e há geração de biogás (CH₄), que pode ser aproveitado na indústria como fonte de energia.

2.9.3 Processos Oxidativos Convencionais

A incineração é um processo utilizado no tratamento de resíduos em geral, por ser o método oxidativo mais antigo e conhecido. Este método baseia-se na oxidação dos compostos orgânicos, submetendo-os a altas temperaturas. Entretanto, apresenta desvantagens como o custo e a dificuldade de operação, devido à necessidade de se trabalhar em temperaturas geralmente superiores a 850 °C. Além disso, todo o material é

incinerado, não apenas o contaminado, possibilitando a formação de compostos ainda mais tóxicos (OPPELT, 1986).

Comparado ao valor econômico, o tratamento biológico, por sua vez, é a técnica mais utilizada devido ao baixo custo e versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos. Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo, a possibilidade de tratar grandes volumes e, no caso de solos, permitir o tratamento *in situ*, o processo é sensível às condições ambientais e às características do efluente, como por exemplo, a presença de materiais tóxicos ou não biodegradáveis. Outras desvantagens são a grande quantidade de biomassa gerada, o longo tempo envolvido para a total oxidação da matéria orgânica (ou na concentração de descarte), a dificuldade de disposição do lodo e a faixa pequena de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo (HIDAKA et al., 1989; AUGUGLIARO et al., 1991).

2.9.4 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs são definidos como processos com grande potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (POULOPOULOS et al., 2006; KUSIC et al., 2007). Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Equação 1), este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.



Essa é sua grande vantagem, serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como ocorre, por exemplo, em processos físico-químicos de adsorção, filtração, precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004) onde, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução, ou seja, um passivo.

É um reagente pouco seletivo, tem caráter eletrofílico, fácil de produzir e detém controle da cinética de reação (OPPENLÄNDER, 2003). Os radicais hidroxila podem ser

obtidos a partir de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 combinados ou não com radiação UV, com sais de Ferro II ou III combinados ou não com radiação, fotocatalise com TiO_2 ou fotólise de água com radiação UV (FERREIRA; DANIEL, 2004).

Nos processos oxidativos avançados (POAs), dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica às substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical, como descritas a seguir.

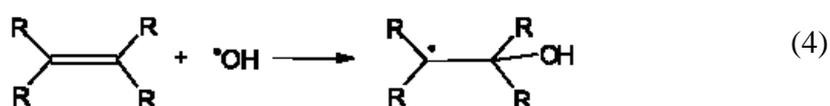
2.9.4.1 Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 2). Posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 3), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

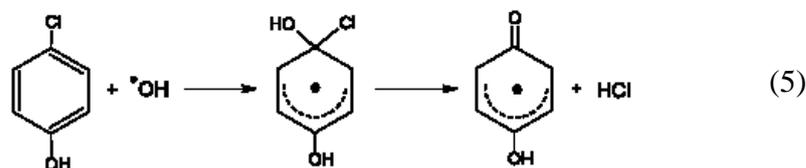


2.9.4.2 Adição eletrofílica

Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações π resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 4. Ocorre geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (NOGUEIRA et al., 2007).

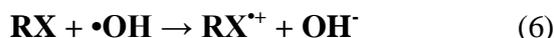


A rápida descloração de clorofenóis também é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto (Equação 5).



2.9.4.3 Transferência eletrônica

Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 6) (NOGUEIRA et al., 2007).



2.9.4.4 Reações radical-radical

Outras reações radiculares também podem ocorrer (Equações 7 e 8), no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como sua recalcitrância.

Os vários POAs encontram-se divididos em dois grupos: Processos Homogêneos e Processos Heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, H_2O_2 ou reagente de Fenton (mistura de H_2O_2 com sal de Fe^{2+}) como geradores de radicais

hidroxila. Os segundos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco etc.) (TOBALDI et al., 2008). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxila e a consequente oxidação do efluente. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. A Tabela 5 mostra os sistemas mais utilizados para a produção de radical hidroxila.

Tabela 5 - Sistemas mais explorados para a produção de radical hidroxila

| | Com Irradiação | Sem Irradiação |
|-----------------------|---|---|
| | O ₃ /UV | O ₃ /H ₂ O ₂ |
| Sistemas Homogêneos | H ₂ O ₂ /UV | O ₃ /OH ⁻ |
| | H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV | H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ |
| | *Sc/O ₃ /UV | Eletro-Fenton |
| Sistemas Heterogêneos | *Sc/H ₂ O ₂ /UV | - |
| | *Sc/UV | - |

*Sc: semicondutor (ZnO, TiO₂, entre outros).

Fonte: (MORAIS, 2005).

Se o nível de toxicidade de um efluente é bastante alto, impossibilitando o tratamento pelos métodos biológicos convencionais, a oxidação química pode ser utilizada como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade à montante de um processo biológico convencional. Pode também ser utilizada como pós-tratamento, para oxidar resíduos não biodegradados no processo biológico.

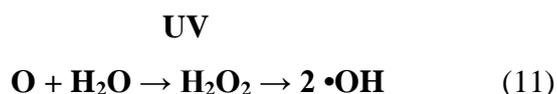
A maioria dos POAs são processos à temperatura ambiente, que utilizam energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial padrão de redução, que, então, mineralizam os compostos orgânicos, através da geração de quantidades significativas de radicais livres hidroxila, •OH. Segundo Kiwi, Lopez e Nadtochenko (2000), a eficiência dos POAs é fortemente influenciada pela presença de altas concentrações de espécies sequestradoras de radicais hidroxila, como carbonato, bicarbonato e íon cloreto que reduzem a eficiência destes processos.

Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar, assim, as oxidações, é usada frequentemente radiação ultravioleta (UV). Comumente, adiciona-se à água poluída

peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , que é irradiado na solução com ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a radiação ultravioleta (mais especialmente próxima a 200 nm do que a 300 nm), e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O–O o que resulta na formação de dois radicais $\bullet\text{OH}$, conforme mostrado na Equação 9.



De maneira alternativa, mas menos comum, o ozônio é produzido e decomposto por via fotoquímica mediante UV; o átomo de oxigênio resultante reage com água para produzir $\bullet\text{OH}$ de forma eficiente, via produção intermediária de peróxido de hidrogênio, que é fotolisado (Equações 10 e 11) (RUFINO e FARIA, 2007). A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de H_2O_2 ao meio reacional e/ou o uso de radiação UV (AGUIAR et al., 2006), onde ambas as técnicas aumentam a geração de $\bullet\text{OH}$ (RATHI et al., 2003; KURBUS et al., 2003).



Uma fração dos átomos de oxigênio, produzidos pela fotólise do ozônio, está excitada eletronicamente e reage com a água para produzir radicais hidroxila.

A degradação de amoxicilina, bezafibrato, diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol em concentrações entre 1,51 a 365 mg L⁻¹ foi estudada empregando o processo de ozonização. A ozonização direta mostrou-se eficiente na oxidação dos fármacos (>90%), com exceção de ibuprofeno cuja degradação só foi possível pela combinação de O_3 com H_2O_2 , atingindo 90% de oxidação após 10 min de reação. No entanto, a remoção de COT variou entre 10 e 30%, evidenciando a formação de intermediários recalcitrantes (MELO et al., 2009).

2.9.5 Vantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados apresentam uma série de vantagens, conforme descrito a seguir por Gabardo Filho (2005), Domènech et al. (2001), Teixeira e Jardim (2004):

- Em comparação às tecnologias convencionais, que utilizam espécies fortemente oxidantes e não alcançam a total oxidação, através dos POAs geralmente consegue-se a mineralização completa dos poluentes;
- São muito utilizados na destruição de compostos refratários resistentes a outros tratamentos, sobretudo o biológico;
- Permitem a conversão de compostos recalcitrantes e contaminantes refratários em produtos degradáveis e biodegradáveis;
- Podem ser empregados juntamente a outros processos como pré ou pós-tratamento;
- Possuem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamento alternativo, como a desinfecção;
- Tendo sido utilizada a quantidade de oxidante otimizada, podem mineralizar o contaminante sem formar subprodutos de reação;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Quando comparado aos processos de destruição térmica (incineração) para efluentes líquidos, em muitos casos os POAs consomem menos energia, devido a esses tratamentos apresentarem muitas limitações, tanto de custo quanto de quantidade;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

2.9.6 Desvantagens dos Processos Oxidativos Avançados

Como qualquer outra forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente ao tratamento de qualquer tipo de resíduo. Existem condições que limitam a sua aplicação, dentre as quais é possível destacar (DOMÉNECH et al., 2001; MORAIS, 2005):

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;
- Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- Pode haver formação de subprodutos de reação, que em alguns casos podem ser tóxicos; ou subprodutos passivos (“lama”) após a precipitação de reações oxidativas específicas, como, por exemplo, o processo Fenton;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes;
- Podem sofrer alteração em função do pH, como afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas e as posições das bandas de condução e valência (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

2.9.7 Processos Heterogêneos

A fotocatalise heterogênea vem sendo apontada como uma das formas mais promissoras no tratamento de resíduos recalcitrantes. Trata-se de um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Neste processo criam-se sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas, podendo ser utilizados no tratamento de efluentes industriais e domésticos (FREIRE et al., 2000).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor geralmente TiO_2 por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de Valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas “bandgap”. Uma representação da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 4.

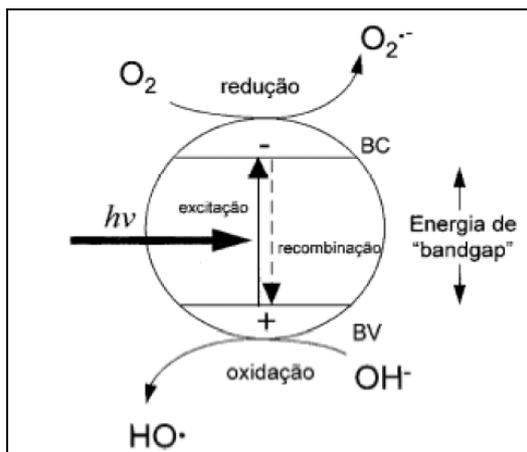


Figura 4 – Esquema eletrônico de um processo fotoquímico durante a fotocatalise heterogênea

2.9.8 Processos Homogêneos

Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Nestes processos, tem-se a utilização de Peróxido de Hidrogênio e/ou Ozônio e do Reagente Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou ausência de irradiação luminosa.

2.9.8.1 Ozonização

O ozônio é um gás incolor de odor pungente e com alto poder oxidante ($E^0 = 2,10$ V). Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (KUNZ et al., 2002). O ozônio tem sido estudado a muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos, pois é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes, como os micropoluentes presentes em fontes de água potável (KANG et al., 1997). Camel e Bermond (1998) relataram em seu trabalho os diferentes usos de ozônio, como pré-tratamento, oxidação e desinfecção para água potável. Além disso, pode ser utilizado tanto na degradação de

poluentes na fase líquida como na remoção de odores em fase gasosa (HWANG et al., 1994).

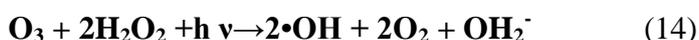
O tempo de vida da molécula de Ozônio está diretamente relacionado à temperatura. Quanto maior a temperatura ambiente menor o tempo de vida do Ozônio, conseqüentemente seu poder de ação. Por exemplo, a meia vida do Ozônio é de 140 minutos a 0°C, já a 20°C atinge apenas 40 minutos (OLIVEIRA, 2008; BOCCI, 2005). Devido à sua instabilidade, torna-se necessária sua geração *in situ* (ROBINSON, 2001). O Ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O₂ à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica (BALAKRISHNAN, 2002). Dentre os diferentes processos de produção apresentados, o que utiliza descarga elétrica, conhecido por efeito corona, é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em Ozônio (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Neste método, o Ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10kV), conforme Equações 12 e 13. O rendimento desse processo varia entre 1 e 4% (m/m) e 6 e 14% (m/m) para sistemas alimentados por ar e oxigênio puro, respectivamente (LIN, 1993; ROBINSON, 2001; BALAKRISHNAN, 2002; ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).



Ozônio é um dos oxidantes mais versáteis que existe superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Quando utilizado em conjunto com agentes catalíticos (compostos de ferro, luz UV, semicondutores, etc.) pode ser convertido em radicais hidroxila (•OH), com reatividade inferior apenas ao flúor.

A degradação de compostos farmacêuticos por O₃ vem sendo reportada na literatura. De acordo com Ikehata et al. (2006), sulfametoxazol é facilmente degradável por ozonização, como muitos outros antibióticos da classe sulfonamida. Ternes et al. (2003) demonstraram que uma dosagem de 5 mg/L de ozônio poderia eliminar completamente 0,62 µg/L de sulfametoxazol presente em efluente municipal tratado biologicamente abaixo do seu limite de detecção. Resultados semelhantes também foram reportados por Huber et al. (2003).

O emprego de ozônio associado ao uso do peróxido de hidrogênio - H₂O₂ aparece como uma forma de aumentar o rendimento do processo, pois o H₂O₂ atua como fornecedor de radicais hidroxila ao sistema, retroalimentando a reação. Zwiener & Frimel (2000) concluíram que uma associação O₃/H₂O₂, pode aumentar a eficiência no processo de remoção de fármacos em águas. Esse trabalho relatou um aumento na degradação de até 40% nos fármacos ácido clofíbrico e ibuprofeno, quando a ozonização foi combinada ao uso do peróxido de hidrogênio. As reações de ozonização podem ocorrer com ou sem a presença de radiação ultravioleta e/ou visível, porém deve-se salientar a importância do processo irradiado, uma vez que, potencializa a degradação, ativando as moléculas orgânicas e promovendo a fotólise do H₂O₂, conforme Equação 14.



O emprego de ozônio pode estar associado a outras tecnologias. Além do O₃ /UV, O₃ / H₂O₂, O₃ /UV/ H₂O₂, O₃/ultrasom, O₃ /TiO₂. Polo et al (2008) compararam as diferenças no processo de degradação dos nitroimidazóis, presentes em matrizes aquosas, entre estes o metronidazol, usando O₃ e O₃/carvão ativado. Os resultados indicaram que a presença do carvão ativado teve influência na velocidade de decomposição dos compostos em questão, uma vez que, ocorre transformação do ozônio solúvel em radicais hidroxila. Pôde-se ainda inferir que o carvão ativado reduziu em 30% a quantidade de matéria orgânica livre no sistema pela geração dos radicais hidroxila, e pela capacidade de adsorção dos subprodutos, bem como diminui a toxicidade do resíduo tratado. Silveira e colaboradores (2009) conseguiram elevada degradação do metronidazol empregando reação com ozônio, com redução da toxicidade após o tratamento.

2.9.8.2 Radiação UV

A radiação UV pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser dividida em (SOBOTKA, 1993):

- UV vácuo – 40 a 200 nm;
- UV C – 200 a 280 nm;

- UV B – 280 a 315 nm;
- UV A – 315 a 400 nm;

O processo é baseado no fornecimento de energia na forma de radiação UV, a qual é absorvida por moléculas de compostos recalcitrantes que passam para estados mais excitados e tem tempo suficiente para promover as reações (ESPLUGAS et al., 2002).

A radiação UV também pode ser usada como um modo complementar da degradação dos compostos orgânicos com sistemas oxidativos avançados. Alguns autores citam a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV. Em geral, somente radiação UV não é suficiente para alcançar a degradação de compostos orgânicos (BÉLTRAN et al., 1997; GOI; TRAPIDO, 2002).

Os processos de degradação de compostos, mediados por luz UV, não são adequados para serem aplicados em misturas de substâncias de elevada absorvidade ou com altos teores de sólidos em suspensão, pois a eficiência quântica diminui pela perda de luz, por dispersão e/ou absorção competitiva (HUANG et al., 1993).

A degradação de compostos farmacêuticos por radiação UV tem sido reportada na literatura. Nakajima et al. (2005) estudaram a ação fotodinâmica de cetoprofeno, determinando a geração de radicais livres e espécies ativas de oxigênio por foto-irradiação, a identificação de 3 produtos diferentes de degradação bem como a estimativa de mecanismos de fotodecomposição do composto.

Diversos estudos sobre a degradação de poluentes orgânicos com tratamento por radiação UV vêm sendo conduzidos. Kim et al. (2009) avaliaram a aplicação de UV no tratamento de efluente secundário de tratamento biológico de esgoto fortificado com fármacos como atenolol, azitromicina, carbamazepina, diclofenaco, eritromicina, cetoprofeno e tetraciclina, dentre outros, obtendo eficiência de degradação por volta de 90%. Escalada et al. (2008) verificaram que a abamectina é facilmente fotolisada sob radiação UV-C.

2.9.8.3 Peroxidação

O comércio de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) teve início em 1800 e, desde então, a produção mundial aumenta a cada ano. Acredita-se que o H_2O_2 , na forma isolada ou,

principalmente combinada, seja um dos reagentes mais empregados em diversas áreas de interesse (MATTOS et al., 2003).

Listando-se o potencial de oxirredução de oxidantes em água, tem-se que os oxidantes mais poderosos, ou seja, com os maiores potenciais padrão de redução (V) são: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4) (MATTOS et al., 2003).

Uma solução de H_2O_2 é transparente e tem odor característico. O peróxido de hidrogênio não é inflamável, é miscível com água em todas as proporções e é, geralmente, vendido como solução aquosa com concentrações entre 20 e 60% (m/v) (MATTOS et al., 2003).

O tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais empregando-se H_2O_2 é uma prática comum em países desenvolvidos, pois o peróxido de hidrogênio, em contraste com muitos outros oxidantes, não introduz no sistema substâncias adicionais que possam formar subprodutos tóxicos, a não ser a água. O seu excesso pode ser facilmente decomposto em água e oxigênio (MATTOS et al., 2003).

O uso de H_2O_2 na oxidação de compostos em efluentes apresenta algumas vantagens como: capacidade de oxidar diretamente compostos orgânicos, solubilidade em água, estabilidade térmica e inexistência de problemas de transferência de massa. No entanto, possui algumas desvantagens, pois a taxa de oxidação química do poluente é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema (LEGRINI et al., 1993; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.9.8.4 Processos H_2O_2 / UV

Uma das maneiras de formação de radicais hidroxila é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, como potencial padrão de redução de 1,8 V. Sob irradiação UV, ocorre a quebra homolítica da molécula de H_2O_2 produzindo radicais hidroxila (Equação 15), com rendimento quântico quase unitário ($\Phi \bullet OH = 0,98$ em 254 nm) (DOMÈNECH et al., 2001).



Geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem em comprimento de onda de 254 nm. No entanto, a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa nesta região do espectro ($\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), sendo necessárias altas concentrações do oxidante para atingir eficiente oxidação dos contaminantes (DOMÈNECH et al., 2001). Porém, o excesso de H_2O_2 e altas concentrações de $\cdot\text{OH}$, conduzem a reações competitivas que produzem um efeito inibidor para a degradação (DEZOTTI, 2008). Estas reações competitivas consomem $\cdot\text{OH}$ e diminuem a probabilidade de oxidação, e portanto, deve-se determinar em cada caso a quantidade ótima de H_2O_2 para evitar um excesso que poderia retardar a degradação. A estabilidade do H_2O_2 varia em função do pH e da temperatura. Em altas temperaturas e em meio alcalino há o favorecimento da sua decomposição (TAMBOSI, 2008).

A concentração ótima de H_2O_2 depende da concentração, do tipo dos poluentes contidos no efluente e da constante cinética da reação de recombinação. A concentração ótima deve ser obtida experimentalmente em escala de laboratório ou, caso contrário, houver dados disponíveis na literatura com condições similares de operação (PEIXOTO, 2008; CARROCCI, 2009).

Diversos autores encontraram bons resultados para a degradação de compostos orgânicos por UV/ H_2O_2 . Hu et al. (2008) degradaram éter metil terc-butílico (MTBE), um aditivo utilizado na gasolina para reduzir as concentrações de monóxido de carbono na atmosfera, a concentração inicial de 1 mmol L^{-1} e obtiveram 98% de degradação após 60 minutos de reação. Andreozzi et al. (2003) degradaram paracetamol, em concentração inicial de 10 mmol L^{-1} e obtiveram eficiência de 40%.

Vogna et al. (2004) estudaram a oxidação avançada de diclofenaco e compararam os resultados entre o tratamento por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3 . Uma solução de diclofenaco (296 mg/L) foi degradada pela radiação UV em mais de 45% em 1,5 h usando uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 17W. A degradação de diclofenaco foi melhorada pela adição de H_2O_2 (170 mg/L) para mais de 90%. Aproximadamente 40% de COT foi removido durante o tratamento. Produtos de degradação foram identificados durante o tratamento de diclofenaco por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. A substituição de 1 ou 2 átomos de cloro por radicais hidroxil foi um dos únicos mecanismos de degradação deste processo.

2.9.8.5 Processo Fenton

Na reação de Fenton (Equação 16), o radical hidroxila é a espécie oxidante catalisada pelo íon ferro neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea, mesmo ocorrendo no escuro (GUEDES, 2000).



Na ausência de um substrato ou na prevalência de altas concentrações de Fe^{2+} , o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon ferroso a íon férrico, como na Equação 17.



É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos. No entanto, para simplificação do texto foram omitidas as águas de hidratação nas reações representadas.

Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas equações 18 a 21, formando também íons ferrosos e radicais. As constantes de velocidade foram determinadas por diferentes autores (RIGG et al., 1954; BUXTON; GREENSTOCK, 1988).



Estas reações mostram que o ferro atua como catalisador, porém, como a redução do Fe^{3+} é geralmente muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} , o ferro existe em solução principalmente no forma de Fe^{3+} (CARDEÑA, 2009).

Como pode ser visto na Equação 8, H_2O_2 pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) que $\bullet\text{OH}$, prejudicando, portanto, o processo de

degradação. Isto ocorre na presença de excesso de H_2O_2 , pois neste caso, a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação a de Fe^{3+} , uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (Equação 18) é muito mais lenta que a decomposição de H_2O_2 na presença de Fe^{2+} (Equação 17). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado por diversos autores (OLIVEIRA et al., 2009; PEIXOTO, 2008), o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada.

O processo de oxidação com Fenton tem sido aplicado com sucesso ao tratamento de efluente têxtil (ALEBOYEH et al., 2008; ARSLAN-ALATON et al. 2008; BARAN et al., 2008). O aspecto chave do processo Fenton é creditado às condições dos reagentes, ou seja, as relações $[\text{Fe}^{+2}]$, $[\text{Fe}^{+3}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e características da reação (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global e é importante entender a relação mútua entre eles, em termos de produção e consumo de radicais hidroxila. Desta forma, o processo para ser efetivo é necessário uma otimização prévia das variáveis, pois, caso contrário, o efeito cinético de uma das variáveis pode ser favorável a diminuição da concentração dos radicais hidroxila. Um exemplo característico deste é o modo de adição dos reagentes peróxido e íons de ferro no início da reação.

O reagente de Fenton foi descoberto há cerca de 100 anos, mas o início de sua aplicação na destruição de compostos orgânicos tóxicos ocorreu a partir de 1970 (HUANG et al., 1993). Diversos autores vêm aplicando o reativo Fenton para o tratamento de águas superficiais e subterrâneas para degradação de compostos orgânicos, obtendo excelentes resultados.

Na Tabela 6 encontra-se um resumo de alguns relatos na literatura sobre degradação de compostos orgânicos por Fenton e as principais condições em que as degradações ocorreram.

Tabela 6 – Relatos de Degradação de Compostos Orgânicos por reações com Fenton.

| Autores | Composto orgânico degradado | Fe(II):H ₂ O ₂ | Tempo de reação | Parâmetro | Eficiência (%) |
|-----------------------------|--|--------------------------------------|-----------------|------------------|----------------|
| Fan <i>et al.</i> (2011) | Paration (20 mg L ⁻¹) | 1:3 | 10 min | C/C ₀ | 50 |
| Badawy <i>et al.</i> (2009) | Efluente de indústria farmacêutica (4.679,4 mg L ⁻¹) | 1:50 | 1:30 h | COT | 61,8 |
| Shemer <i>et al.</i> (2006) | Metronidazol (6 µmol L ⁻¹) | 1:2,5 | 5 min | C/C ₀ | 80 |
| Tekin <i>et al.</i> (2006) | Mistura de fármacos (900 mg L ⁻¹) | 1:150 | 8 h | COD | 52 |
| Kavitha e Palanivelu (2005) | Cresóis (1,85 mmol L ⁻¹) | 1:32 | 120 min | COD | 60 |
| Xu <i>et al.</i> (2004) | Solução com 20 corantes (150 mg L ⁻¹) | 1:10 | 120 min | COT | 20 |
| Chan e Chu (2003) | Atrazina (0,1 mmol L ⁻¹) | 1:3 | 10 min | C/C ₀ | 20 |
| Rivas <i>et al.</i> (2001) | Ácido Benzóico (0,01 mmol L ⁻¹) | 1:400 | 20 min | C/C ₀ | 99 |

A Tabela 6 apresenta resultados interessantes da eficiência do tratamento de efluente farmacêutico por reações Fenton. Shemer *et al.* (2006), por exemplo, alcançaram 80% de degradação do metronidazol em 5 minutos de reação utilizando uma relação de Fe(II):H₂O₂ de 1:2,5. Badawy *et al.* (2009) conseguiram 61,8 % de redução do COT de um efluente de indústria farmacêutica com uma relação de reagente Fenton Fe(II):H₂O₂ de 1:50.

2.9.8.6 Processo Foto-Fenton

A oxidação de compostos orgânicos sob irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido foi verificada na década de 50, quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de $\bullet\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação (BATES e URI, 1953).

A geração de $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de espécies de Fe(III) foi também observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, considerado responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais. Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH. O primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na Equação 22, em que para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação.



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (Equação 23), formando radical hidroxila (LANGFORD; CAREY, 1975).



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (Equação 8). Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação é chamada de reação foto-Fenton.

A absorvância de íons férricos pode se estender até a região do visível, dependendo do pH, pois o pH influencia a formação de espécies hidroxiladas, as quais apresentam maior absorção no visível. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ apresenta máximo de absorvância em comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que

permite que a irradiação solar seja utilizada na reação foto-Fenton. Outras informações sobre a atuação do ferro em função de pH são descritas no trabalho de Cardeña (2009).

É importante ressaltar que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema foto-Fenton, dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorvância das espécies presentes. A fotólise de H_2O_2 , que gera dois radicais hidroxila (Equação 9), pode ocorrer simultaneamente ao processo foto-Fenton. No entanto, sua baixa absorvância ($18,7 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm) faz com que tenha um papel menos importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos.

Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que conseqüentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos, mas sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (PARSONS, 2005).

Esta faixa limitada é decorrência da precipitação de Fe(III) em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\bullet\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 24.



Além disso, a menor absorvância de íons $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em relação a $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, forma de hidroferrosos que formam durante a reação em função do pH, limita a absorção da irradiação. Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e foto-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento durante todo o processo, além da necessidade de neutralização após tratamento antes do descarte em corpos d'água. Para superar a limitação com relação ao pH, algumas estratégias têm sido estudadas como a utilização de complexos de ferro visando sua estabilização até valores de pH próximos da neutralidade, bem como, a imobilização de Fe em membranas. A utilização do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com o ferro

imobilizado em membranas ou outros suportes apresenta vantagens, como a reutilização do ferro, dispensando procedimentos de remoção de ferro que se fazem necessários, considerando-se o limite de 15 mg L^{-1} deste metal imposto para o descarte de efluentes tratados.

A degradação dos fármacos amoxicilina, bezafibrato, paracetamo e tetraciclina foi estudada em efluente de ETE empregando o processo foto-Fenton sob radiação solar. Observou-se degradação superior a 95% para todos os fármacos em intervalos de tempo de no máximo 5 min, evidenciando a aplicabilidade do processo à degradação de fármacos nesta matriz, na qual são frequentemente encontrados. A utilização de lâmpadas de radiação UV também foi eficiente para a degradação de fármacos, como diclofenaco, metronidazol e sulfametoxazol demonstrando a versatilidade do processo foto-Fenton quanto à utilização de diferentes fontes de radiação (MELO et al., 2009).

A aplicação do processo foto-Fenton para tratamento de efluentes hospitalares e de fármacos é discutida em trabalhos realizados por Kajitvichyanukul et al (2006) e Gonzáles et al (2007). Esses estudos demonstraram a possibilidade de utilizar o processo Fenton irradiado para pré e pós-tratamento de resíduos contendo fármacos, apresentando resultados significativos como a redução da toxicidade, aumento da biodegradabilidade, e redução da carga orgânica total. Shemer et al (2006) analisaram a influência das condições de trabalho no processo de degradação do metronidazol, encontrando relação entre as concentrações de íons ferrosos e a quantidade de peróxido de hidrogênio usado e a velocidade de degradação. Esse trabalho também demonstrou que na reação foto-Fenton houve uma eficiência de 20% na remoção do fármaco, quando comparado com o processo Fenton sem luz.

González et al. (2007) reportaram o tratamento de uma solução sintética de sulfametoxazol de 200 mg/L pelo processo foto-Fenton e uma remoção completa desse composto foi alcançada por uma dose de H_2O_2 maior de 300 mg/L ($[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mg/L}$). A biodegradabilidade (DBO_5/DQO) aumentou de zero (solução de sulfametoxazol) para valores maiores do que 0,3. Os autores concluíram que o processo foto-Fenton é um tratamento eficaz para aumentar a biodegradabilidade de efluentes contendo sulfametoxazol, uma vez que testes no efluente tratado apresentaram ausência de toxicidade e nenhuma inibição na atividade do lodo ativado.

O processo foto-Fenton foi aplicado ao tratamento de uma mistura de pesticidas contendo acrinatrin, abamectina, endosulfan e outros, com concentração inicial de carbono orgânico total igual a 100 mg L^{-1} , em 150 minutos de exposição, obteve-se degradação

superior a 90% (FALLMANN et al., 1999). A eficiência de degradação da toxina microcistina por foto-Fenton foi próxima de 100% após 40 minutos de exposição (BANDALA et al., 2004). Elmolla e Chaudhuri (2009) verificaram 81,4% de degradação de diversos antibióticos, por foto-Fenton, com concentração inicial de 520 mg L⁻¹ de carbono orgânico dissolvido.

A Tabela 7 apresenta alguns exemplos de aplicações dos processos Fenton e Foto-Fenton.

Tabela 7 - Efluentes passíveis de degradação por processo Fenton/foto-Fenton.

| Efluente | Alvo | Eficiência |
|--------------------------------------|--|--|
| | corantes JE Reverzol 3RS 150 e RO Everzol 3BS 150 | 40 % de remoção de COT após 100 min de irradiação |
| Indústria têxtil | pigmentos azo: C.I. amarelo reativo 84 e C.I. vermelho reativo 120 | 98 % de descoloração |
| | álcool polivinílico e corante R94H | 96 % de descoloração em 30 min |
| | corante Remazol Red 120 (RR) | 98 % de descoloração e 92 % de remoção de DQO |
| Indústria papelreira | carga orgânica | 88 % de remoção de COT |
| | carga orgânica | 90 % de remoção de COT após 15 min de reação |
| Indústria tabagista | DQO (324-1874 mg L ⁻¹) | 60 % de remoção de DQO |
| Indústria petroquímica (petrolífera) | Compostos fenólicos (CF) | 95 % de degradação de CF |
| | gasolina e diesel | remoção média entre 66 e 91 % da cargas orgânica após 4,5 h |
| Indústria farmacêutica | DQO (36,2 g O ₂ L ⁻¹) | Redução de 90 % de DQO após 10 min de experimento |
| Chorume | Carga orgânica | 60 % de remoção de COT |
| Indústria beneficiamento de azeite | DQO | Redução de 76 % de DQO |
| | DQO, DBO ₅ e compostos fenólicos (CF) | Redução de 60 % de DQO, 40 % de DBO ₅ e 100 % de CF |

continua

continuação

| Efluente | Alvo | Eficiência |
|---------------------------------------|--|--|
| Indústria de tintas | Carga orgânica | 75 % de remoção de COD |
| Indústria de processamento de batatas | Formaldeído, melanina, uréia, extratos de madeira, lignina entre outros | Redução de 70 % de DQO após 800 kJ m ⁻² |
| Indústria de pesticidas | Formetanato metamidofos, propa-mocarb, imidacloprid, oxamyl, endossulfan α - β , lulenuron e outros | 80 % de remoção de COT após 2 h de irradiação |
| | DDT, DMDT, fenitrothion, chlorfenvinphos entre outros | Degradação média de 90 % |
| Doméstico | carga orgânica | Redução: 82 % DQO e 80 % DBO |
| Indústria de fermento | DQO | Redução de 82 % de DQO |
| | Carga orgânica devido à <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | Redução de 75 % de DQO |
| Indústria de cortiça | Fenóis e compostos aromáticos | 98 % de remoção de COT e 75 % de fenóis |
| Indústria bélica | Solução de explosivos de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e hexaidro- 1,3,5- trinitro- 1,3,5-triazina (RDX) | 95 % de remoção de COT |
| Indústria química | Ácido p-nitrotolueno-o-sulfônico | Redução de 95 % de DQO |
| Indústria de Laticínio | Carga orgânica DQO e COT | Redução de 50 a 90 % de COT após 3,5 h |

conclusão

DQO: Demanda Química de Oxigênio; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; DBO₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio após 5 dias; COT: Carbono Orgânico Total; COD: Carbono Orgânico Dissolvido.

Fonte: (NOGUEIRA et. al., 2007)

Este trabalho pretende verificar se os processos Fenton e Foto-Fenton atuam no tratamento de efluente farmacêutico veterinário, já que os mesmos apresentaram bons resultados de remoção de contaminantes refratários para diferentes matrizes estudadas (LANGE et al., 2006; ALVES, 2004; AMORIM, 2007; AMORIM, 2010).

2.9.8.7 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

A relação entre carga orgânica e concentração de peróxido de hidrogênio (C: H₂O₂) pode ser considerada crítica, porque é necessário uma degradação efetiva dos compostos orgânicos estudados, mas deve-se trabalhar buscando a operacionalidade do processo. O H₂O₂ é o insumo de maior valor nesse tipo de tratamento.

Comumente é observado que a taxa de oxidação é determinada pela quantidade de H₂O₂ presente no sistema (CAMARRO et al., 2001). Kwon et al. (1999) obtiveram evidência clara deste fato quando verificaram que, para a degradação de *p*-clorofenol com reagente Fenton, independente da concentração inicial de íons ferrosos, ao utilizar uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio, a decomposição do poluente cessava sempre em um mesmo nível.

Estudos realizados por Homem e colaboradores (2010) mostraram que a degradação de AMOX por reagente de Fenton foi ligeiramente melhorada com o aumento da dosagem de H₂O₂ de 0,60 mg L⁻¹ para 2,35 mg L⁻¹, para tratar 450 µg L⁻¹ de AMOX (COT ≈ 200 µg L⁻¹), a razão C/H₂O₂ utilizada teve um incremento de 3 para 12. Observou-se, também, que a performance da reação de oxidação avaliada não apresentou mudanças significativas, ao utilizar maiores concentrações de H₂O₂, o que comprova a sua ação sequestrante acima de 2,35 mg L⁻¹, para esse tipo de efluente.

Diversos autores (KWON et al., 1999; KANG; HWANG, 2000; RIVAS et al., 2001; PERES et al., 2004) verificaram que a porcentagem de degradação do poluente cresce com o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio, mas em alguns casos, acima de determinados valores, o aumento da concentração do peróxido não causa aumento significativo na eficiência de degradação, conforme observado por (MALIK; SAHA; GUEDES et al., 2003; MACIEL et al., 2004) e pode, inclusive, provocar redução na eficiência do processo (LUNAR et al., 2000).

Paterlini et al (2005) demonstraram que a presença do peróxido de hidrogênio em excesso é um fator negativo nos tratamentos de efluentes contendo herbicidas, via reação de Fenton irradiada.

2.9.8.8 Efeito da concentração de íons de ferro

Goi e Tropido (2002) afirmam que, normalmente a taxa de degradação cresce com o aumento da concentração de íons ferrosos apesar deste aumento ser, na maioria das vezes, acima de certas concentrações, conforme verificado por vários autores (TANG; TASSOS, 1997; LIN et al., 1999; LUNAR et al., 2000; KANG; HWANG, 2000; RIVAS et al., 2001; MALIK; SAHA, 2003; MACIEL et al., 2004).

Pérez et al. (2002) ao avaliarem a oxidação de efluentes têxteis, observaram que, apesar de, nos primeiros minutos, reações com elevada concentração de Fe^{2+} terem conduzido a uma alta taxa de degradação, em tempos maiores de duração, a queda da DQO observada foi apenas ligeiramente superior aquela obtida para concentrações de Fe^{2+} consideradas baixas. Os autores relataram que esta mudança no comportamento pode ser explicada levando-se em consideração que a reação de Fenton, que se completa após poucos segundos, beneficia-se da alta concentração de Fe^{2+} , enquanto a reação apresentada na equação 17, devido à baixa concentração de $\bullet OH$ precisa de um maior período para se manifestar e seus efeitos aparecem apenas em tempos de reação suficientemente longos, quando ela compete com reações mais lentas. Assim, o excesso de Fe^{2+} , que a princípio apresenta-se positivo, por fim causa a captura de radicais hidroxila (equação 18). Desta mesma forma, íons férricos, quando em solução aquosa, podem formar complexos com substâncias orgânicas, tornando-se indisponíveis para reagirem com H_2O_2 , e assim, provocarem a diminuição ou o fim da reação de Fenton.

2.9.8.9 Relação estequiométrica entre H_2O_2 e Fe^{2+}

O controle das condições reacionais é de vital importância para o sucesso da degradação via reação foto-Fenton. Estudos têm demonstrado que o controle da razão entre

$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, influencia na velocidade da reação, bem como na natureza dos produtos gerados (HERMOSILLA et al, 2009; SHEMER et al, 2006). A presença de peróxido de hidrogênio em excesso, contribui para maior geração de bolhas gasosas (prejudicando a cinética); em contrapartida íons ferrosos em excesso aumentam significativamente a quantidade de sólidos dissolvidos em suspensão e a condutividade do efluente, causando maior toxicidade aos organismos aquáticos presentes nos mananciais receptores.

A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reação (CHAMARRO et al., 2001). Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, uma vez que tanto o H_2O_2 quanto Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila (TANG; TASSOS, 1997). A utilização de relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado efluente, então, pode reduzir a formação de equações de captura do radical hidroxila, como por exemplo a equação 8 (TELL et al., 2001).

Na Tabela 8 estão apresentadas as razões H_2O_2/Fe^{2+} e $H_2O_2/poluente$ usadas para o tratamento de algumas substâncias com reagente Fenton.

Tabela 8 - Relações estequiométricas (molares) envolvidas no tratamento de diversos poluentes pelo processo Fenton.

| Referência | Poluente | $H_2O_2/poluente$ | H_2O_2/Fe^{2+} |
|----------------------|------------------------------|-------------------|------------------|
| TANG E HUANG, 1997 | Etilenos clorados | - | 5-11 |
| TANG E TASSOS, 1997 | Bromofórmio | - | 5-2 |
| TEEL et al., 2001 | Tricloroetileno | 2,5 | - |
| GOI e TRAPIDO 2002 | Nitrofenóis | 5-10 | 10-20 |
| MALIK e SAHA, 2003 | Corantes | 9,1-14 | 17-33 |
| BURBANO et al., 2005 | Metil <i>ter</i> -Butil Éter | 10 | 1 |

Fonte: (RUPPERT al., 1994)

De acordo com os autores (TANG; HUANG, 1997; GOI; TRAPIDO, 2002) usualmente, a razão molar ótima H_2O_2/Fe^{2+} recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40. Como pode observar na Tabela 8, não há relações estequiométricas universais para a reação Fenton.

2.9.8.10 Efeito do pH

Assim como no reagente de Fenton, o pH exerce um papel crucial para a eficiência da degradação também no processo foto-Fenton, pois tem influência direta nos complexos formados. Diversos autores postularam que a melhor faixa de pH está entre 2,5 e 3,5, sendo o valor de pH 2,8 considerado o ótimo. Nesse pH não ocorre precipitação e a espécie de ferro predominante na solução é $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, um complexo mais fotoativo (MALATO et al., 2009).

No sistema Fenton o pH do processo é importante porque a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$ é catalisada por Fe^{2+} . A faixa de pH ótima para reação ocorre entre $3,0 \leq \text{pH} \leq 6,0$ (ALVES, 2004; US PEROXIDE, 2010), sendo que as variáveis dependentes do processo são o valor do pH e a concentração de Fe^{2+} .

A influência do pH na velocidade da reação definida pela constante K é função do $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$, que catalisa as reações de geração de radicais hidroxila. Vasconcelos, (2011) analisou um diagrama de especiação dos íons ferro e verificou que em pH 3 predomina a espécie de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Abaixo deste pH e acima de pH 5 ocorre um aumento da concentração de Fe^{3+} , que é desfavorável para a reação de Fenton. Essas espécies podem ser influenciadas pela presença de outros íons, e também pelo pH da solução.

Isso é um fator limitante ao processo com Fenton, pela necessidade de ajustes no pH da solução em reação, para obter máxima eficiência do tratamento, e também a existência de uma etapa adicional de neutralização, após tratamento, e antes do descarte do efluente tratado (SANZ, et al, 2003; KATSOYIANNIS; ZOUBOULIS, 2002; NOGUEIRA et al., 2007).

Diversos trabalhos têm estudado o controle do pH na aplicabilidade da reação foto-Fenton. Zepp et al. (1992) analisaram a influência do pH sobre produção de radicais hidroxila, estudando uma ampla gama de complexantes para os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , demonstrando a viabilidade do uso de agentes complexantes como forma de aumentar a faixa de trabalho do pH da reação foto-Fenton. A utilização de complexos orgânicos carboxilados na reação foto-Fenton, para estabilizar o processo em uma faixa de pH mais ampla, é uma alternativa que apresenta vantagens. Além de estabilizar o pH, o uso do ferrioxalato de potássio, por exemplo, que apresenta grande absorvidade molar na faixa de 200 a 500 nm, inibe a absorção de radiação UV-VIS por outros radicais gerados durante o processo, e que poderiam interferir na geração e reação dos radicais hidroxila com a

espécie de interesse (MELO et al, 2009). Deve-se, porém controlar a quantidade de carga orgânica acrescentada ao sistema em virtude de que, a existência de outras moléculas orgânicas influencia na oxidação dos compostos de interesse, podendo apresentar efeito negativo na reação.

Inúmeras são as razões que levam o processo Fenton a ter eficiência mais alta numa estreita faixa de pH ácido, dentre as quais pode-se citar:

- A presença de H^+ no meio reacional favorece a reação Fenton, uma vez que desloca o equilíbrio para a geração de HO^- e, conseqüentemente, de radical hidroxila (CASTRO, 2004; NEYENS; BAEYENS, 2003).
- O peróxido de hidrogênio, em $pH < 2$, pode ficar estável ao solvatar um próton, formando o íon oxônio ($H_3O_2^+$). A solvatação torna o peróxido de hidrogênio eletrofílico e aumenta sua estabilidade, presumidamente reduzindo de forma substancial sua reatividade em relação ao íon ferroso (KWON et al., 1999).
- Em $pH > 4$ a eficiência de remoção de DQO por oxidação decresce rapidamente pela decomposição do peróxido de hidrogênio (que é mais estável na faixa de pH de 3-4).
- Em $pH > 5$, não só ocorre desestabilização de H_2O_2 , mas também há desativação do catalisador ferroso através da formação de complexos de hidróxido férrico (KANG e HWANG, 2000; PÉREZ et al., 2002.)
- RIVAS et al., 2001 observaram que em pH neutro o íon ferroso é prontamente oxidado pelo oxigênio atmosférico. Burdano et al. (2005) relataram que a oxidação de Fe^{2+} em meio aquosos é proporcional a $[HO^-]_2$. Portanto, em pH neutro ou próximo, a oxidação de Fe^{2+} e a subsequente formação e precipitação de oxihidróxidos de Fe^{2+} ($Fe_2O_3.nH_2O$) é significativa. Assim, a disponibilidade do Fe^{2+} é fortemente limitada.
- Em pH alcalino ocorre depleção do peróxido de hidrogênio, como mostra a Equação 25. Em elevados níveis de pH o decaimento da $[H_2O_2]$ pode chegar a 100% (CHU et al., 2004).



- Como já relatado anteriormente, o potencial de oxidação do radical hidroxila decresce em pH alto. Enquanto seu valor varia 2,65-2,80 V em pH 3, em pH 7 é de apenas 1,90 V (BURBANO et al., 2005).

- O pH pode, ainda gerar impacto sobre a degradação dos poluentes se sua alteração influenciar a estrutura de espécies orgânicas e/ou inorgânicas presentes no meio reacional, tornando-as capazes de estabilizar ou promover, por complexação, a auto oxidação dos íons ferrosos (RIVAS et al., 2001).

Pelo o que foi exposto acima, fica evidente a influência do pH sobre a remoção de matéria orgânica, quando este é variado de ácido para básico, ou vice-versa. Contudo, alguns autores apontam para uma situação diferente dentro de determinadas faixas de pH. Kang e Hwang (2000) relataram que a remoção de DQO raramente é influenciada quando o pH está abaixo de 4. Truong et al. (2004) notaram que quando o pH encontra-se na faixa entre 0 e 4 ele não exerce nenhum efeito sobre a constante de velocidade da reação Fenton. O mesmo foi observado por Lipczynska-Kochany et al. (1995), mas para pH entre 2 e 4.

2.9.8.11 Efeito da Temperatura

Poucos foram os estudos já realizados que avaliaram o efeito da temperatura sobre a taxa de degradação dos poluentes. A justificativa para este aparente desinteresse recai sobre o fato de a realização do processo Fenton, em temperatura ambiente, ser viável e apresentar boa eficiência (LOURES, 2010).

Casero et al. (1997) relataram que a eficiência de degradação não é afetada quando aumenta-se a temperatura de 10 para 40 °C, o que significa que a energia de ativação do processo Fenton deve ser baixa. Malik e Saha (2003) relataram que a extensão da degradação de corantes pelo processo Fenton é aumentada com a elevação da temperatura de 20 a 40 °C. Aumentando a temperatura acima dos 40 °C, estes pesquisadores observaram um declínio na eficiência de utilização do H₂O₂, devido à acelerada decomposição deste reagente.

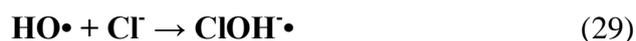
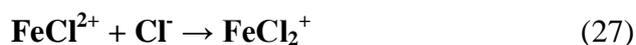
2.9.8.12 Efeito de íons inorgânicos e espécies capturadoras de radicais hidroxila no meio reacional

A reação de Fenton é extremamente sensível à presença de ânions em solução. Estes ânions podem ser originários de várias fontes: 1) íons gerados do ácido utilizado para o ajuste do pH no meio e do íon ferroso; 2) íons produzidos pela decomposição da matéria orgânica; 3) íons existentes na própria água (ou solvente)

Lu et al. (1997) num estudo sobre oxidação de dichlorvos (substância contida em inseticidas) com reagente de Fenton, testaram a influência da presença de íons provenientes da água sobre a eficiência de degradação. Estes ânions inibem a decomposição dos poluentes na seguinte ordem: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$.

Lipczynska-Kochany et al. (1995) em pesquisa sobre a influência de alguns constituintes de água superficial e subterrânea na degradação de 4-clorofenol pela reação de Fenton, observaram que a constante de reação decrescia na presença de determinados ânions: $\text{ClO}_4^- \sim \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^- > \text{Cl}^- \gg \text{HPO}_4^- > \text{HCO}_3^-$.

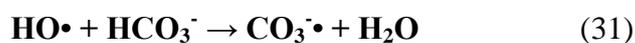
ClO_4^- e NO_3^- não complexam íons férricos, logo, a reação entre os íons férricos e peróxido de hidrogênio não é suprimida. Além disso, estes íons interferem de forma negligenciável na cinética de degradação dos poluentes, uma vez que não reagem com o radical hidroxila (LU et al., 1997). SO_4^- e Cl^- afetam a eficiência do processo Fenton por: a) formarem complexos com Fe^{2+} e com o Fe^{3+} ; b) a reatividade dos complexos formados poder ser diferente da reatividade dos íons livres de ferro; c) sulfato e cloreto podem capturar radicais hidroxila, formando radicais inorgânicos, cuja reatividade com os poluentes orgânicos é menor que a do radical hidroxila (TRUONG et al., 2004). As reações do cloreto com o íon férrico e com o radical hidroxila estão apresentados, respectivamente, nas Equações 26 a 30.



Kwon et al. (1999) observaram que o efeito negativo da presença de cloretos sobre a degradação de *p*-clorofenol encontrava-se em pH 3.

O bicarbonato e o fosfato interferem tanto na reação de Fenton quanto à oxigenação do íon ferroso, que não produz radical hidroxila. Todavia, estes efeitos parecem ser menos

importantes que o efeito capturados de radicais $\bullet\text{OH}$ apresentado por ambos ânions. As reações de captura estão apresentadas nas equações 31 e 32 (LIPCZYNSKA-KOCHANY et al., 1995).



Quando em pH 3, o fosfato existe primariamente como H_2PO_4^- . Esta espécie reage com os íons ferrosos e férricos, formando complexos, como mostrado nas equações 33 e 34. A formação dos complexos reduz a eficácia do ferro como catalisador.



Alguns autores utilizaram espécies capturadoras de radicais hidroxila (metanol, álcool terc-butil, entre outras) para parar a reação de Fenton com o intuito de avaliar a evolução de um determinado parâmetro com o tempo (RIVAS et al., 2001; CHU et al., 2004; MACIEL et al., 2004), ou investigar o mecanismo de oxidação do processo (TEEL et al., 2001). Rivas et al. (2001) observaram que na presença de álcool terc-butil, considerado um severo capturador de radicais hidroxila, a degradação do ácido p-hidroxibenzóico (pHB) pelo processo Fenton não sofreu grande inibição. Isto sugere a presença de outras espécies oxidantes, além do radical hidroxila, no meio reacional.

2.10 Planejamento de Experimentos

Planejamento de experimentos é definido como um conjunto de técnicas estatísticas aplicadas ao planejamento, condução, análise e interpretação de testes controlados, buscando encontrar e definir fatores que influenciam os valores de um parâmetro ou um grupo de parâmetros (BRUNS et al., 2003; PEIXOTO et al., 2008). Seu princípio básico permite variar de uma só vez, todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas, de maneira programada e racional, diminuindo o número de experimentos sem que ocorra a limitação do número de fatores a ser analisados (PEIXOTO et al., 2008).

O Planejamento de Experimentos tem sido usado em várias áreas, e suas aplicações têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento de processos e garantido previsibilidade nos resultados, com menores custos e maior produtividade.

Ao empregar ferramentas de planejamento de experimentos, Enriquez et al. (2004) otimizaram um sistema de tratamento para a degradação do 2,4-xilidino através de reação de foto-Fenton solar. Em outros estudos Raj e Quen (2005) empregaram a técnica estatística de Taguchi para análise, avaliação e otimização de um sistema híbrido composto dos seguintes processos:

- Um módulo baseado em processo oxidativo avançado (UV/H₂O₂)
- Um segundo módulo baseado em tratamento biológico para a degradação de águas residuárias contendo tetrahydrofurano.

Se considerarmos a redução da DQO do efluente como um “produto final” que será obtido através da ação de inúmeras variáveis presentes no tratamento, poderemos ter uma ideia do grande número de experimentos necessários para se estudar a influência das variáveis de processo de tratamento nas características finais do efluente (OLIVEIRA, 2009).

2.10.1 Método de Taguchi

O método de Taguchi é uma aplicação sistemática de planejamento de experimentos. Esta técnica de Genichi Taguchi, que foi projetada visando especificamente aperfeiçoar a qualidade dos manufaturados japoneses no período pós-guerra, em conjunto com a análise de variância (ANOVA), tem sido extremamente bem sucedida. Pode ser utilizada para otimizar qualquer processo complexo (PHADKE, 1989; RAJ; QUEN, 2005; ROSA, et al., 2009; OLIVEIRA, 2009).

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma idéia clara do objetivo do estudo, de forma a realizar uma coleta de dados apropriados para posterior análise. O cumprimento de 4 etapas é de fundamental importância: planejamento; execução dos experimentos; análise dos dados e conclusão.

No planejamento são definidas as ações para a realização dos experimentos. Para o caso em estudo, tem-se:

- Identificação do problema: Estudo de variáveis resposta específicas num processo analítico e a análise dos efeitos principais e das interações das variáveis mais importantes.

- Escolha dos fatores e dos níveis.

- Seleção da Variável Resposta.

Na etapa da execução do experimento, faz-se a aplicação de todos os procedimentos e premissas propostas, monitorando a sua aplicação para verificar se não estão ocorrendo erros que invalidarão o experimento. Na análise dos dados são utilizados métodos estatísticos que permitirão maior objetividade à tomada de decisão. Na conclusão, a utilização de gráficos permite uma melhor apresentação dos resultados.

Os fatores de controle que contribuem na redução de variação (aperfeiçoamento da qualidade) podem ser rapidamente identificados, observando o quanto de variação aparece como resposta. Taguchi idealizou uma transformação dos dados da repetição em outro valor, que representa a medição da variação existente. A transformação é designada como razão sinal-ruído (S/R). A razão S/R combina diversas repetições (exigem-se no mínimo, dois valores observados) em um valor que reflete o quanto de variação está presente. Existem diversas razões S/R disponíveis, de acordo com o tipo de característica; menor-é-melhor (meM), nominal-é-melhor (noM) e maior-é-melhor (MeM).

A razão S/R é tratada como resultado do experimento, que constitui uma medida da variação dentro de um ensaio quando os fatores de ruído estão presentes. Se um arranjo externo é empregado, a variação de ruído é estimulada num experimento; porém, com repetições simples (sem arranjo externo), a variação de ruído não sofre estímulo. A razão S/R consiste num resultado que concentra as repetições e o efeito dos níveis de ruído num único valor observado. A ANOVA padrão pode ser realizada de acordo com a relação S/R, que identificará fatores significativos para aumento do valor médio de S/R e, subsequentemente, redução da variação.

Oliveira (2004) elaborou um estudo estatístico utilizando o método de Taguchi para designar o experimento fatorial e análise dos resultados na degradação ambiental de resíduos orgânicos gerados em laboratórios de ensino. Uma experiência com três níveis foi usada para determinar os fatores com efeitos significantes.

Carneiro (2007) utilizou o método de Taguchi em uma matriz L_{16} como ferramenta estatística para selecionar os fatores mais significantes para a degradação do efluente de resina poliéster por processos oxidativos avançados. Concluiu que as variáveis de maior influência, segundo os resultados obtidos pelo método de Taguchi, foram as concentrações

iniciais de Fe^{2+} , peróxido de hidrogênio e radiação UV, sendo, portanto, o processo Foto-Fenton o mais eficaz na redução de DQO do efluente de resina poliéster.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo do tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida gerado pela Indústria Farmacêutica Veterinária MSD Saúde Animal por meio de Processos Oxidativos Avançados (POA's), através da reação Fenton e Foto-Fenton, para a degradação da carga orgânica inerente a esse tipo de efluente. Objetiva-se com esse tratamento tornar o efluente apropriado para descarte em corpos receptores, conforme preconiza a Legislação vigente (Artigo 18 CETESB e Resolução CONAMA 430), ou, em função de sua recalcitrância, adequá-lo para um tratamento híbrido, como por exemplo, o biológico.

3.2 Específicos

- Caracterizar o efluente antes e após as melhores condições experimentais por meios de métodos físico-químicos, espectrométricos e espectrofotométricos, segundo parâmetros do Artigo 18 da CETESB (Anexo A) e Resolução CONAMA 430/11 (Anexo B).
- Verificar a melhor condição dos processos Fenton e Foto-Fenton pelo método de Taguchi L₉ para o tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, utilizando as seguintes variáveis pH, concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺ no reagente Fenton, temperatura e potência UV artificial (lâmpadas), sendo analisada pela ferramenta estatística (ANOVA), em função do percentual de redução da Demanda química de oxigênio (DQO) como fator resposta.
- Efetuar experimentos utilizando o método de Taguchi L₁₆, em função do percentual de redução do Carbono Orgânico Total (COT), buscando uma maximização na eficiência da aplicação dos processos Fenton e Foto-Fenton.

- Avaliar a porcentagem de degradação dos dois princípios ativos presentes em maior proporção no efluente, sendo o Fenbendazol e o Triclabendazol, determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e preservação

O efluente utilizado foi fornecido pela MSD Saúde Animal, indústria farmacêutica veterinária localizada na região do Vale do Paraíba, na cidade de Cruzeiro - SP. Foram recolhidos 200 L do efluente bruto (amostragem única coletada), sendo este armazenado em recipiente plástico (bombona de 200 L) e estocado no laboratório. Para cada experimento realizado, a quantidade da amostra necessária era separada no mesmo dia, minimizando, assim, possíveis alterações físico-químicas na amostra. Este projeto foi desenvolvido nos laboratórios de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena – USP.

4.2 Tratamento com Processos Oxidativos Avançados

4.2.1 Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes/soluções:

a) Para o processo Fenton e foto-Fenton: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 % m/m), solução de sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $0,82 \text{ mol L}^{-1}$), solução de hidróxido de sódio (NaOH , 5 eq L^{-1}) e solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 5 eq L^{-1});

b) Para as caracterizações analíticas: solução de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $1,0 \text{ eq L}^{-1}$), solução de ácido sulfúrico concentrado/sulfato de prata ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$), biftalato de potássio ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$), tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$), fenantrolina monoidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$), sulfato ferroso, e outros conforme constam nas metodologias anexas.

c) Para as análises por cromatografia líquida: Metanol grau HPLC (CH_3OH), Ácido Clorídrico (HCl), Ácido Acético Glacial (CH_3COOH) e Água purificada.

4.2.2 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro – FEMTO, modelo 600.
- pHmetro digital – marca HANNA, modelo PH21
- Balança Analítica – marca SHIMADZU, modelo AY220
- Bloco Digestor - construído no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR-EEL-USP) a partir de bloco de alumínio, com monitoramento da temperatura em termômetro de mercúrio.
- Incubadora – MARCONI BOD, modelo MA 415/5.
- Espectrofotômetro de absorção atômica – PERKING ELMER, modelo Analyst 800.
- Analisador de Carbono Orgânico Total – SHIMADZU, modelo TOC- VCPH.
- Cromatógrafo de íons Methrom, modelo 881, Compact IC Pro.
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência – Agilent Technologies, modelo 1200.

4.2.2.1 Processo Foto-Fenton para a degradação do efluente da produção de medicamentos veterinários endoparasiticidas

A reação de oxidação do efluente farmacêutico endoparasiticida foi realizada num reator tubular Germetec (modelo GPJ-463/1), com volume nominal de aproximadamente 1 L e que recebe a irradiação de lâmpada de mercúrio de baixa pressão do tipo GPH-463T5L, emitindo radiação UV em 254 nm e com potência de 15W e 28 W (planejamento com dois níveis de potência), protegida por um tubo de quartzo. O reator tubular utilizado na reação foto-Fenton para a degradação do efluente farmacêutico endoparasiticida é mostrado na Figura 5.



Figura 5 – Reator tubular para o tratamento fotoquímico.

No procedimento operacional tipo batelada, para todos os experimentos de foto-Fenton do planejamento de Taguchi L_9 e L_{16} foram utilizados 3,0 litros do efluente in natura, previamente condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado. Em seguida, adicionou-se o volume da solução de ferro ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$) no início da reação, e o volume de H_2O_2 (30 % m/v) foi adicionado durante 50 min do tempo total de 1 h da reação, através de uma bureta.

A temperatura do produto reacional durante todo o período do processo fotocatalítico foi controlada por meio de um banho termostático UNITEMP (Mod. 112D Fanem). A medida do pH reacional foi realizado através de um eletrodo combinado de vidro, adaptado ao reservatório, sendo o mesmo conectado ao potenciostato digital PH21 pH/mV HANNA. O reservatório do efluente possui um volume nominal de 5 L (Figura 6). A circulação do efluente entre o reator tubular e o tanque de armazenagem foi realizada por meio de uma bomba centrífuga da marca Invensys BAV1101-04V com potência de 34 W, 127 V e 60 Hz. A vazão de recirculação foi de $1,8 \text{ L min}^{-1}$.



Figura 6 – Reservatório do Efluente utilizado no processo foto-Fenton.

O tubo de quartzo que protege a lâmpada possui alto valor de transmitância na região espectral de trabalho, fazendo com que a irradiação UV não seja dispersa.

O tratamento fotoquímico foi realizado em batelada, sendo o reagente Fenton, cujo volume dos reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $0,82 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 a 30 % m/m), e os reagentes de controle do pH (soluções de NaOH e H_2SO_4 , ambas a 5 eq L^{-1}) foram adicionados e controlados no sistema reacional usando uma proveta graduada, bureta e conta-gotas da seguinte forma: após condicionamento térmico da amostra no sistema, adicionou-se no início da reação, a solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0,82 \text{ mol L}^{-1}$), durante 5 min, através de uma proveta, e o volume de H_2O_2 (30 % m/v), durante 50 min do tempo total de 1 h, através de uma bureta. Durante todo o período reacional, controlava-se o pH com adição da solução alcalina ou ácida, através de um conta-gotas, previamente medida em uma proveta graduada, na qual o valor exato do pH (variável) era medido por um eletrodo de vidro combinado acoplado a um potenciômetro, previamente calibrado (soluções tampão) antes de cada experimento. Para a exatidão da medida analítica, o volume final do produto da reação oxidativa foi medido. A Figura 7 apresenta o esquema detalhado para os tratamentos com POA.

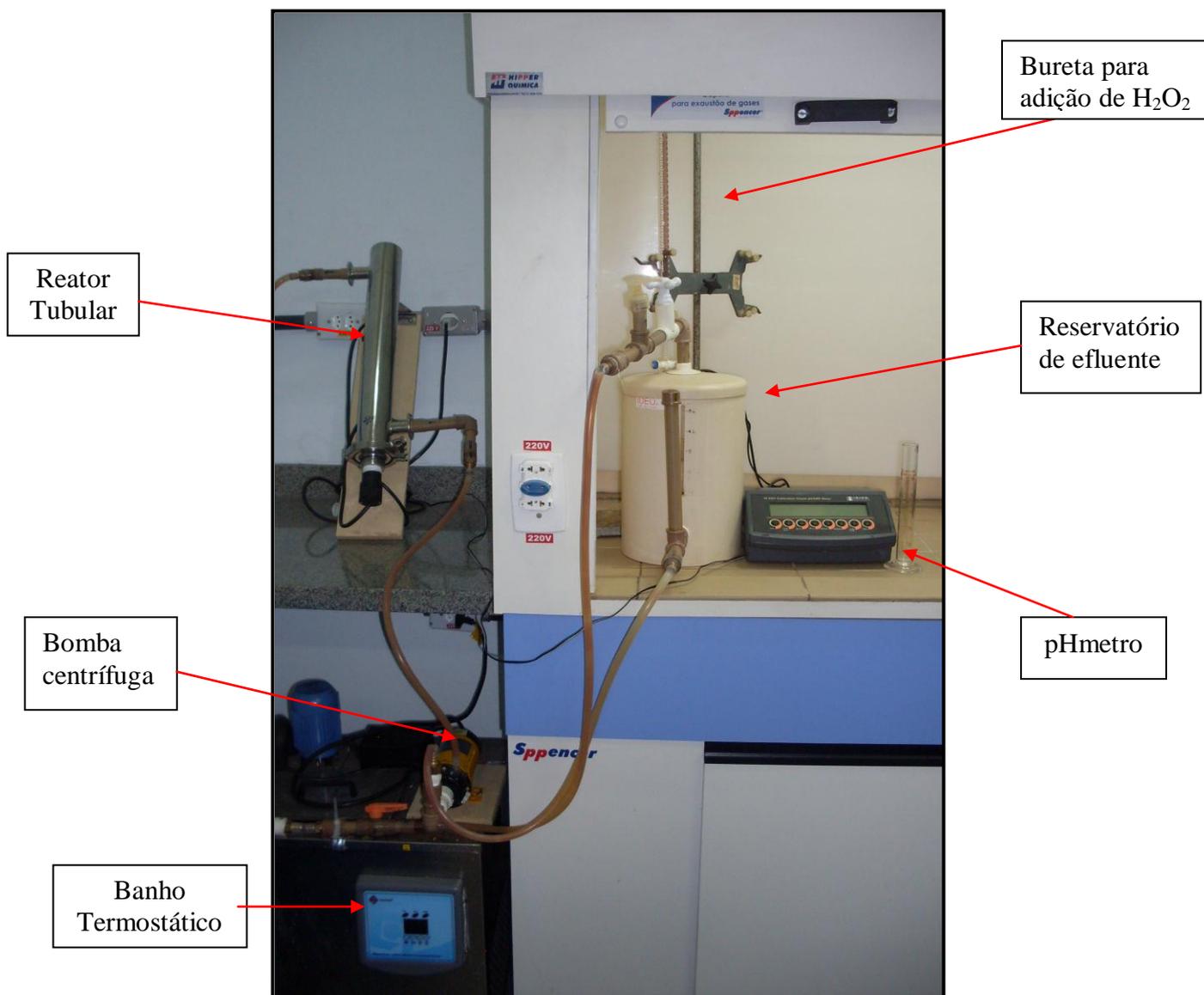


Figura 7 – Layout do procedimento experimental para a etapa de tratamento com POAs.

As etapas operacionais do procedimento foram as seguintes:

- 1° - Mediram-se 3 L do efluente farmacêutico, previamente condicionado à temperatura ambiente e homogeneizado;
- 2° - Ligou-se o banho termostático e a bomba de recirculação;
- 3° - Ajustou-se a temperatura conforme planilha de experimentos;
- 4° - Ajustou -se o pH conforme planilha de experimentos;
- 5° - Coletou-se a amostra 0, ligou-se o reator para dar início a emissão da radiação UV;
- 6° - Concomitante, iniciou-se a adição da solução de ferro ($0,81 \text{ mol L}^{-1}$) e H₂O₂ (30 % m/v);

7º - Após o ajuste de todos os parâmetros, começou-se a contagem do tempo de 1 hora, sendo que, durante todo o período reacional, o pH foi controlado com a solução de (NaOH a 5 eq L⁻¹ e H₂SO₄ a 5 eq L⁻¹);

8º - Para o planejamento experimental de Taguchi L₉ procedeu-se a retirada de alíquotas no fim do processo, no tempo de 1 hora. Estas alíquotas foram antes ajustadas a pH entre 8,0 e 9,0, para a precipitação do íons de ferro e, em seguida, após o período de sedimentação, foram filtradas em papel de filtro quantitativo. Posteriormente, cada alíquota foi submetida a análises de H₂O₂ e DQO.

9º - Para o planejamento experimental de Taguchi L₁₆ procedeu-se a retirada de alíquotas (20 mL) a cada 10 minutos. Estas alíquotas foram antes ajustadas a pH entre 8,0 e 9,0, para a precipitação do íons de ferro e, em seguida, após o período de sedimentação, foram filtradas em papel de filtro quantitativo. Posteriormente, cada alíquota foi submetida a análises de H₂O₂ residual e COT. As amostras referentes aos tempos inicial (efluente bruto) e tempo de 60 minutos foram submetidas a análise de cromatografia líquida com o intuito de avaliar a porcentagem de degradação dos princípios ativos anti-helmínticos Fenbendazol e Triclabendazol.

4.3 Metodologias Analíticas

4.3.1 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras foram determinados por potenciometria, pela medida direta em um aparelho modelo PH21 pH/mV HANNA. Após calibração com soluções padrão pH 7 e 4 ou pH 7 e 10, as soluções eram colocadas sob leve agitação, com agitador magnético, e a medida se dava pela leitura direta após a estabilização do potenciômetro.

4.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação de DQO baseia-se na oxidação de matéria orgânica pela redução do dicromato de potássio, em meio ácido e na presença de um catalisador, digerida à temperatura elevada, e posterior medida de absorvância no comprimento de onda 620 nm (CETESB, 2009).

Neste procedimento, a amostra é aquecida por 2 horas com um forte agente oxidante, dicromato de potássio, em sistema fechado (tubo de ensaio com tampa rosqueável). Compostos orgânicos oxidáveis reagem, reduzindo o íon dicromato para íon crômico de cor verde. A solução digestora também contém íons prata e mercúrio. Prata é um catalisador, e o mercúrio é usado para controlar interferências de cloreto. Para determinar a linearidade, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L^{-1} , que deve apresentar um resultado de $1065 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ (SALAZAR et al., 2008). Os procedimentos de preparo dos reagentes e amostras são apresentados no ANEXO C. A Figura 8 apresenta o Bloco Digestor utilizado.



Figura 8 - Bloco digestor utilizado na análise de DQO.

4.3.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A DBO₅ de um efluente é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia, para uma forma inorgânica

estável. A DBO_5 é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de 20 °C é frequentemente usado e referido como DBO_5 (APHA-AWWA, 1998; SOTTORIVA, 2006).

Os procedimentos adotados para a determinação de DBO_5 nas amostras de efluente farmacêutico endoparasiticida foram adaptadas do trabalho desenvolvido por Lima et al. (2006) e colaboradores, baseado no método titrimétrico de Winkler modificado, que possui boa eficiência analítica e é independente de variáveis como pressão e temperatura. Para a determinação da exatidão do método para a amostra de interesse, adotou-se os procedimentos reportados no ANEXO D.

4.3.4 Razão de Biodegradabilidade (DBO_5/DQO)

A razão (DBO_5/DQO) tem sido utilizada por diversos pesquisadores para expressar a biodegradabilidade de efluentes de relevância ambiental (MALATO et al., 2000, 2002a; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade foi avaliada conforme descrito por Jardim e Canela (2004).

$DBO_5/DQO < 0,2$ – Não biodegradável

$0,2 < DBO_5/DQO < 0,4$ – Passível de biodegradação

$DBO_5/DQO > 0,4$ – Biodegradável

4.3.5 Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF), Sólidos Totais Voláteis (STV)

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente foram divididos em: sólidos totais, sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis.

4.3.5.1 Sólidos Totais (ST)

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. Para o cálculo da massa, utilizou-se a Equação 35.

$$S.T. = \frac{(M - M_0) \cdot f}{V} \quad (35)$$

Onde: S.T.: Sólidos Totais (mg L^{-1});

M: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem a $105\text{ }^\circ\text{C}$ (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (10^6 , neste caso);

V: volume de amostra (mL).

4.3.5.2 Sólidos Totais Fixos (STF)

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos. Para determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 36.

$$S.T.F. = \frac{(M_1 - M_0) \cdot f}{V} \quad (36)$$

Onde: S.T.F.: Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1});

M_1 : massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g);

M_0 : massa da cápsula de porcelana (g), previamente tarada;

f: fator de conversão de unidades (10^6 , neste caso);

V: volume de amostra (mL).

4.3.5.3 Sólidos Totais Voláteis (STV)

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivale ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 37 fornece os valores de sólidos totais.

$$\text{S.T.V} = (\text{S.T.} - \text{S.T.F}) \cdot f \quad (37)$$

Onde: S.T.F.: Sólidos Totais Fixos (mg L^{-1});

S.T.V.: Sólidos Totais Voláteis (mg L^{-1});

S.T.: Sólidos Totais (mg L^{-1})

4.3.6 Determinação de íon ferroso (Fe^{2+})

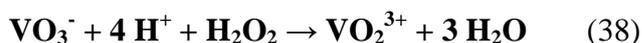
Os procedimentos mais adequados para a análise de ferro em água e efluentes em relação a limite de detecção e sensibilidade são: métodos espectrométricos de absorção atômica, método espectrométricos de emissão atômica com plasma acoplado indutivo e os procedimentos espectrofotométricos. Quando se deseja determinar a espécie, agentes complexantes são utilizados em procedimentos espectrofotométricos e são específicos para a determinação de íon ferroso, pois os procedimentos de absorção atômica não são capazes de distinguir Fe^{2+} e Fe^{3+} (especiação) (APHA-AWWA, 1998).

A metodologia utilizada baseou-se no procedimento padrão 3500-Fe A - Phenanthroline Method do Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. Os procedimentos adotados para a determinação de Fe^{2+} estão descritos no ANEXO E.

4.3.7 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

Para a determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método espectrofotométrico no espectro visível, com o reagente complexante metavanadato de

amônio. A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação de peroxovanádio, com a máxima absorvidade em 450 nm, pela reação de H_2O_2 com metavanadato de amônio (NH_4VO_3) (Equação 38), (OLIVEIRA et al., 2001; GUIMARÃES et al., 2007). Os procedimentos adotados estão no ANEXO F.



4.3.8 Análise do Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH (Figura 9), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO_2 por espectroscopia no infravermelho. Para determinação do carbono orgânico, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 - 500 mg L^{-1} . Para o carbono inorgânico (CI) a curva analítica foi preparada com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 , na faixa compreendida entre 0 e 500 mg L^{-1} . O limite de detecção do método é de 2 mg L^{-1} e o coeficiente de variação estabelecido para análises de CO e CI foi de 2 %.

A amostra foi preparada a partir de uma alíquota do efluente de 1 mL, previamente filtrada em membrana (porosidade de 0,45 μ) e diluída a 25,0 mL com água destilada. Após homogeneização, a amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 $^\circ\text{C}$), contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI). Em ambas as etapas, o CO_2 foi determinado por analisador de infravermelho não dispersivo e o COT determinado pela diferença entre CT e CI, segundo a expressão (Equação 39):

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (39)$$

Onde: COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico



Figura 9 – Analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH.

4.3.9 Óleos e Graxas

O método mais indicado para a determinação de óleo e graxa é a de extração com solvente, conhecido como método Soxhlet. Neste, a amostra é inicialmente acidificada para promover a quebra de emulsão e facilitar a separação do óleo. A amostra é, em seguida, filtrada em filtro constituído de malha de musseline, papel de filtro e suspensão auxiliar de terra diatomácea. Após filtração e secagem em estufa a 105 °C, o material retido no filtro é extraído com hexano, sob aquecimento por 4 horas. Após o período de extração, retira-se o balão com o solvente contendo o óleo dissolvido, promovendo-se, em seguida, a destilação do solvente. Após esta operação, o balão permanece com o óleo retido e é pesado em balança analítica. A diferença de massa entre o balão com o óleo impregnado e o balão vazio, relativa à quantidade de amostra filtrada no início da análise, corresponde à concentração de material solúvel em n-hexano da amostra. Para o cálculo da concentração de O&G's no efluente utilizou-se a Equação 40.

$$[O \& G] = \frac{m \times f}{V_{am}} \quad (40)$$

4.3.10 Medida de Turbidez

O teste de turbidez é usado para controlar a quantidade de coagulantes e de reagentes auxiliares que são necessários para produzir água de clareza desejável. Para a determinação da turbidez nefelométrica das amostras de efluente investigadas, utilizou-se um turbidímetro da TECNOPON, modelo TB 1000, com precisão de 2 %. Para a calibração do equipamento utilizaram-se padrões de 0,1 NTU, 0,8 NTU, 8,0 NTU, 80 NTU e 1000 NTU. Para a análise do efluente bruto foi necessário uma diluição de 5 vezes com água deionizada, tomando-se 20 mL da amostra para a realização da medida.

4.3.11 Determinação de Elementos Metálicos

Determinações de compostos e elementos de origem inorgânica são previstos em lei, principalmente para os valores considerados aceitáveis para o descarte conforme o CONAMA 430 e pelo que prevê o artigo 18 da CETESB. Desta forma, estudos e metodologias foram desenvolvidas, padronizadas e adotadas como referência para a análise de águas residuárias e efluentes industriais em geral (APHA-AWWA, 1998).

Todas as determinações analíticas dos elementos metálicos de interesse nas amostras “in natura” foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Analyst 800, que possui um sistema integrado incorporando os componentes para operação chama e forno de grafite em um único instrumento, permitindo a troca automática da técnica de atomização escolhida. O equipamento apresenta sistema ótico de duplo feixe (mono feixe para operação com forno de grafite), com componentes óticos revestidos com material anti corrosivo e tampa protetora. Monocromador motorizado tipo Littrow para seleção automática do comprimento de onda, ajuste e alinhamento. Faixa de trabalho de 185 a 870 nm, com grade de difração de 1800 linhas/mm e detector de estado sólido. Correção de background, para chama, por lâmpada de deutério. O forno de grafite possui aquecimento transversal, proporcionando um perfil uniforme de temperatura, com correção de background por efeito Zeeman longitudinal. Controle automático via software, que permite um programa analítico com até 12 steps de

parâmetros programáveis, tais como temperatura (até 2600 °C com intervalos de 10 °C) e rampa de aquecimento (programável de 1 a 99 s).

Para a determinação dos elementos metálicos fez-se a adaptação da metodologia do *Standard Methods* (3000 - Metals), sendo que para o bário (Ba), boro (B), cobalto (Co), cromo (Cr), Estanho (Sn), manganês (Mn), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn) utilizou-se a atomização por chama [*Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)*], e para a determinação de arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e prata (Ag) utilizou-se a atomização eletrotérmica [*Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS)*] (APHA-AWWA, 1998). As lâmpadas utilizadas para a determinação de As, Pb, Hg, Se e Sn foram do tipo EDL (“*Electrodeless Discharge Lamp*”) e para os outros elementos, as lâmpadas utilizadas foram do tipo HCL (“*Hollow Cathode Lamp*”).

As condições analíticas para a determinação dos elementos no efluente farmacêutico endoparasiticida via EAA - Chama estão apresentadas no ANEXO G.

4.3.12 Análise de Cianeto

Para a análise de cianeto são utilizados 50,0 mL da amostra em cápsula de porcelana de 100 mL. 0,5 mL de solução de polissulfeto de amônio a 6 Eq/L são adicionados e a cápsula é aquecida brandamente até secar. O produto da reação consiste de álcali, tiocianato de amônio e, polissulfeto residual é dissolvido com 5 mL de H₂O e gotas de HCl concentrado. Após a dissolução, são adicionados 0,5 mL de solução de FeCl₃.6H₂O a 3 % m/V. A presença de um precipitado róseo indica cianeto na amostra e, passa-se então a quantificação do mesmo. (VOGEL, 2005).

4.3.13 Análise de Fluoreto

A análise de flúor foi realizada no cromatógrafo de íons Methrom, acoplado com detector de condutividade. As condições cromatográficas utilizadas foram: Eluente 3,2 mM Na₂CO₃/1,0 mM NaHCO₃, fluxo de 0,7 mL/min, pressão de 8,43 Mpa, coluna Metrosep A Supp 5 150 / 4.0 e temperatura de 21°C.

4.3.14 Análise por Cromatografia Líquida

As amostras iniciais (efluente in natura) e amostras finais (após 60 min de tratamento) foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com uso de um cromatógrafo Agilent 1200 com detector de arranjo de diodos DAD.

Para a determinação do princípio ativo Fenbendazol foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: temperatura da coluna de 35°C, coluna Eclipse Zorbax XDB C18 (comprimento 150 mm, diâmetro 4,6 mm e tamanho da partícula de 5µm), fase móvel composta de Metanol, Água e Ácido Acético (70:30:1 v/v/v), fluxo de 1,0 mL/ min e comprimento de onda de 280 nm. A extração das amostras foram realizadas com o reagente metanol clorídrico (metanol: HCL 99/1 v/v).

Para a determinação do princípio ativo Triclabendazol foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: temperatura da coluna de 25°C, coluna Lichrospher 100 RP-18 (comprimento 250 mm, diâmetro 4,0 mm e tamanho da partícula de 5µm), fase móvel composta de Metanol, Água e Ácido Acético (435:87:0,5 v/v/v), fluxo de 1,5 mL/ min e comprimento de onda de 242 nm. O solvente utilizado na extração das amostras foi metanol.

A eficiência da degradação do Fenbendazol e Triclabendazol foi avaliada comparando-se as áreas sob os picos da amostra final com a área do pico da amostra inicial, a partir dos cromatogramas obtidos em cada análise.

4.4 Delineamento Experimental para a degradação do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida por POA

4.4.1 Cálculo teórico da massa de H₂O₂ para a degradação do efluente farmacêutico endoparasiticida

Quando a composição do efluente é complexa, para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio, a ser utilizada na reação de oxidação, é necessário saber o total

da carga orgânica no efluente a ser oxidado, que pode ser calculado em função do valor do COT.

Determinado a concentração de carbono no efluente farmacêutico endoparasiticida, a partir da relação estequiométrica entre o carbono e o H_2O_2 (equação 41), obtém-se a massa teórica necessária para a degradação da carga orgânica, considerando uma reação quantitativa.



A partir da massa de H_2O_2 é possível estimar, teoricamente, uma massa de ferro proveniente de uma solução de sulfato ferroso, em função de uma proporcionalidade entre as massas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Como já discutido anteriormente, alto excesso de íons ferroso e de H_2O_2 capturam os $\cdot\text{OH}$ formado, tornando-se neste caso, venenos catalíticos. Como já mencionado, a razão molar ótima $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40 (ou mássica de 6,1 a 24,3), mas de uma forma específica, relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado efluente só é possível por tentativa e erro.

Neste trabalho, buscando uma melhor cinética na degradação do efluente farmacêutico endoparasiticida, a relação mássica entre os dois reagentes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) variou entre 6,7 a 14,5.

4.4.2 Determinação da relação mássica entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} do reagente Fenton

Para a determinação preliminar da relação mássica entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} do reagente Fenton, primeiramente foi determinada a massa de H_2O_2 (30% m/m), através de cálculos estequiométricos (item 4.4.1), em função da carga orgânica do efluente farmacêutico endoparasiticida (concentração em função do COT), chegando-se a uma massa de H_2O_2 igual a 11,58 g por litro de efluente. A partir desse valor teórico de massa de H_2O_2 , estabeleceu-se a relação mássica entre H_2O_2 e Fe^{2+} para cada nível do reagente Fenton. No estudo exploratório, utilizando o arranjo ortogonal de Taguchi L_9 , foram avaliadas a quantidade de Fe^{2+} variando de 0,8 g a 3,6 g e quantidade de H_2O_2 variando de 11,6 g a 52,0 g. Procurando uma otimização do processo de oxidação, aliado ao parâmetro de concentração de ferro nas legislações ambientais, optou-se em trabalhar com relações

mássicas de ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) em torno de 14,4 em todos os níveis deste planejamento. Já no planejamento experimental, utilizando o arranjo ortogonal de Taguchi L_{16} , foram avaliadas a quantidade de Fe^{2+} de 1,5 g e 2,5 g e quantidade de H_2O_2 de 10,0 g e 30,0 g. Neste planejamento optou-se em trabalhar com relações mássicas ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) de 6,7 e 12,0.

4.4.3 Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L_9)

Para a otimização dos parâmetros a serem testados foi realizado o planejamento estatístico fatorial representado pelo arranjo ortogonal de Taguchi L_9 , para o qual a variável resposta foi DQO. As variáveis independentes (fatores) propostas para esta etapa foram: pH, temperatura, concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} no reagente Fenton e potência de radiação UV. As Tabelas 9 e 10 apresentam as variáveis com os respectivos níveis selecionados e o arranjo ortogonal L_9 , respectivamente, do tratamento com POAs. Para as análises estatísticas foram utilizados os softwares STATISTICA 8.0, MINITAB 15 e planilha Excel (RIBEIRO; FERREIRA, 2008).

Tabela 9 - Fatores de controle e níveis para o estudo exploratório do efluente farmacêutico endoparasiticida com processo Fenton e Foto-Fenton, utilizando a matriz L_9 de Taguchi.

| Fator | Simbologia | Nível 1 | Nível 2 | Nível 3 |
|--|------------|---|---|---|
| Temperatura (°C) | A | 20 | 30 | 40 |
| pH | B | 3 | 4 | 5 |
| Reagente Fenton (mH_2O_2 g + mFe^{2+} g)* | C | 11,6 g H_2O_2 0,8 g Fe^{2+} | 31,7 g H_2O_2 2,2 g Fe^{2+} | 52,0 g H_2O_2 3,6 g Fe^{2+} |
| Ultravioleta | D | Sem | 15 W | 28 W |

*Tanto o H_2O_2 como o Ferro II foram utilizados em soluções, cujas concentrações foram: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30$ % m/m e $[\text{Fe}^{2+}] = 0,82$ mol L^{-1} ; estes valores são proporcionais ao volume de efluente tratado de 3 L.

Tabela 10 - Arranjo Ortogonal L₉ de Taguchi em 3 níveis (baixo representado por 1, intermediário representado por 2 e alto representado por 3), para o estudo exploratório do tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida com processo Fenton e Foto-Fenton.

| Experimento | Temperatura (°C) | pH | Reagente Fenton | UV |
|-------------|------------------|---------|-----------------|---------|
| | Fator A | Fator B | Fator C | Fator D |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 3 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 2 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 |

Os níveis foram escolhidos baseados na literatura. Na maioria dos estudos realizados com Fenton o pH é considerado ótimo na faixa entre 2 a 4, evitando a hidrólise dos sais de ferro. Neste planejamento de experimento para degradação do efluente farmacêutico, optou-se por trabalhar em uma faixa de concentração hidrogeniônica um pouco maior (pH de 3 a 5), para avaliar o comportamento do efluente sob as condições oxidativas em diferentes valores de acidez do meio. Os valores foram selecionados sob dois aspectos importantes: a temperatura atmosférica média na nossa região e a temperatura de degradação da solução de peróxido a 30% m/m. Os níveis para o reagente Fenton foram determinados conforme descrito anteriormente (item 4.4.2). Para o uso da radiação ultravioleta foram utilizadas lâmpadas de baixa pressão com diferentes potências (15 e 28 W), visando o comportamento da radiação no processo Foto-Fenton no efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida.

4.4.4 Aplicação do Método de Taguchi (Arranjo Ortogonal L₁₆)

Para o arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ os valores de pH, temperatura e reagente Fenton foram otimizados em relação aos valores utilizados na matriz de Taguchi L₉. Em função dos resultados obtidos na matriz experimental de Taguchi L₉ e aliada a análise estatística, pode-se selecionar novos valores dos níveis de cada variável estudada. Em relação ao reagente Fenton, diminuiu-se a concentração do H₂O₂ para todos os níveis e optou-se em trabalhar com a concentração de H₂O₂ e a concentração de Fe²⁺ em fatores distintos.

A tabela 11 apresenta os fatores de controle e níveis para o tratamento com POA segundo o arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆.

Tabela 11 – Valores utilizados para a matriz experimental de Taguchi L₁₆ para os fatores temperatura, pH, radiação ultravioleta, H₂O₂ e Fe²⁺ no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton.

| Fator | Simbologia | Nível 1 | Nível 2 |
|-------------------------------------|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Temperatura (°C) | A | 20 | 30 |
| pH | B | 2,0 | 3,0 |
| (mH ₂ O ₂ g)* | C | 10,0 g H ₂ O ₂ | 30,0 g H ₂ O ₂ |
| (mFe ⁺² g)* | B | 1,5 g Fe ²⁺ | 2,5 g Fe ²⁺ |
| Ultravioleta | D | Sem | 28 W |

*Tanto o H₂O₂ como o Ferro II foram utilizados em soluções, cujas concentrações foram: [H₂O₂]=30 % m/m e [Fe⁺²]=0,82 mol L⁻¹; estes valores são proporcionais ao volume de efluente tratado de 3 L.

A Tabela 12 apresenta o arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ operando em 2 níveis para o planejamento de experimento com POA do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida.

Tabela 12 – Arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆ utilizada no estudo do tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton, por meio dos fatores temperatura, pH, radiação UV, H₂O₂ e Fe²⁺, operando em 2 níveis (baixo representado por 1 e alto representado por 2)

| Exp | A | B | AB | C | AC | BC | DE | D | AD | BD | CE | CD | BE | AE | E |
|-----|---|---|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|---|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 6 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 7 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 |
| 9 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 10 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 12 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| 15 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| 16 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 |

A Tabela 13 identifica as abreviaturas usadas no arranjo ortogonal de Taguchi L₁₆. A otimização dos processos será em função das variáveis estudadas, indicada pela análise estatística, estudando-se a influência dos fatores e as possíveis interações sobre as respostas.

Tabela 13 – Abreviaturas usadas no arranjo ortogonal de Taguchi

| Abreviatura | Identificação |
|--------------------|--|
| A | Temperatura °C |
| B | pH |
| AB | Interação Temperatura °C X pH |
| C | massa H ₂ O ₂ (g) |
| AC | Interação Temperatura °C X massa H ₂ O ₂ (g) |
| BC | Interação pH X massa H ₂ O ₂ (g) |
| DE | Interação massa Fe ²⁺ (g) X UV |
| D | massa Fe ²⁺ (g) |
| AD | Interação Temperatura °C X massa Fe ²⁺ (g) |
| BD | Interação pH X massa Fe ²⁺ (g) |
| CE | Interação massa H ₂ O ₂ (g) X UV |
| CD | Interação massa H ₂ O ₂ (g) X massa Fe ²⁺ (g) |
| BE | Interação pH X UV |
| AE | Interação Temperatura °C X UV |
| E | UV |

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do efluente bruto

A caracterização do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida foi realizada segundo os aspectos físico-químicos mais relevantes, principalmente relacionados aos fiscalizados segundo Leis Ambientais, como pH, DQO, DBO₅, COT, turbidez, sólidos totais, fixos e volatéis, óleos e graxas, Fenol, Ferro solúvel, Arsênio, Cádmio, Boro, Chumbo, Cianeto, Cobre, Cromo Total, Estanho, Fluoreto, Manganês solúvel, material sedimentável, Mercúrio, Níquel, Prata, Selênio, Cobalto e razão entre DBO₅/DQO. A Figura 10 apresenta o aspecto do efluente bruto a ser usado nesse processo. Tabela 14 apresenta alguns resultados da caracterização físico-química do efluente farmacêutico *in natura*, de acordo com alguns parâmetros do Artigo 18 da CETESB e Resolução CONAMA 430/11 (MORAIS, 2005; SOTTORIVA, 2006).



Figura 10 - Foto do efluente farmacêutico *in natura*.

Tabela 14 – Características físico-químicas do efluente farmacêutico *in natura* avaliado neste projeto de tratamento por POAs.

| Parâmetros | Característica | Padrões de Lançamentos* |
|--|----------------|-------------------------|
| Aspecto | Turvo | - |
| Turbidez (NTU) | 14.000 | Ausência |
| pH | 6,8 | 5 – 9 |
| DQO (mg O ₂ L ⁻¹) | 1.582,93 | - |
| DBO ₅ (mg O ₂ mg L ⁻¹) | --- | 60 |
| DBO ₅ /DQO | --- | - |
| COT (mg L ⁻¹) | 681 | - |
| Ferro (mg L ⁻¹) | 45,06 | 15 |
| Óleos e Graxas (mg L ⁻¹) | < 2,0 | 50 |
| Fenol (mg L ⁻¹) | 15,44 | 0,5 |
| Cobre (mg L ⁻¹) | 79,75 | 1,0 |
| Manganês solúvel (mg L ⁻¹) | 2,86 | 1,0 |
| Fluoreto (mg L ⁻¹) | < 0,10 | 10,0 |
| Selênio (mg L ⁻¹) | 52,86 | 0,02 |
| Cobalto (mg L ⁻¹) | 8,81 | - |
| Arsênio (mg L ⁻¹) | < 0,001 | 0,2 |
| Bário (mg L ⁻¹) | < 0,5 | 5,0 |
| Boro (mg L ⁻¹) | < 0,5 | 5,0 |
| Cádmio (mg L ⁻¹) | 0,12 | 0,2 |
| Chumbo (mg L ⁻¹) | < 0,05 | 0,5 |
| Cianeto (mg L ⁻¹) | < 0,005 | 0,2 |
| Cromo Total (mg L ⁻¹) | 0,21 | 5,0 |
| Cromo Hexa (mg L ⁻¹) | < 0,05 | 0,1 |
| Estanho (mg L ⁻¹) | < 0,01 | 4,0 |
| Material Sedimentável | 4,4 | 1,0 |
| Mercúrio (mg L ⁻¹) | < 0,0001 | 0,01 |
| Níquel (mg L ⁻¹) | 0,23 | 2,0 |
| Prata (mg L ⁻¹) | < 0,01 | 0,02 |
| Zinco (mg L ⁻¹) | 0,31 | 5,0 |
| ¹ ST (g L ⁻¹) | 3,5 | - |
| ² STF (g L ⁻¹) | 1,22 | - |
| ³ STV (g L ⁻¹) | 2,28 | - |

¹ST – Sólidos Totais, ²STF – Sólidos Totais Fixos, ³STV – Sólidos Totais Voláteis

Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos- ANEXO A e B, Artigo 18 CETESB e resolução CONAMA 430/11 respectivamente. (-) Não Especificado

Na tabela 14, verifica-se que alguns parâmetros de caracterização do efluente farmacêutico estão acima da concentração permitida pela legislação vigente (artigo 18 da CETESB e Resolução CONAMA 430/11). A concentração de ferro é 3 vezes superior ao permitido (15 mg L^{-1}). A concentração de cobre é 79,8 vezes superior ao permitido ($1,0 \text{ mgL}^{-1}$) e a concentração de fenol é 31 vezes superior ao permitido ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$). Observam-se também valores elevados de concentração de selênio.

Dentre os principais parâmetros utilizados na caracterização de efluentes líquidos incluem-se o carbono orgânico total (COT), a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), o pH, o nitrogênio total e amoniacal, serie de sólidos, metais pesados, entre outros. Porém, dentre esses parâmetros, destacam-se a DBO, a DQO e o COT (CATILHOS JUNIOR, 2006).

As concentrações dos parâmetros encontrados no efluente farmacêutico quando comparados àquelas permitidas pela legislação, indicam que há a necessidade de um tratamento antes do descarte deste efluente ao rio. Observam-se valores elevados de DQO e turbidez no efluente em estudo. O efluente farmacêutico apresentou 65% de sólidos voláteis e 35 % de sólidos fixos. Não foi possível realizar a determinação da DBO do estudado, devido à ação biocida de compostos presentes nesse efluente. Também, em todas as reações Fenton e Foto-Fenton realizadas, não foi possível obter um resultado de DBO, mostrando que, mesmo com a diminuição da concentração de DQO e COT, ainda ocorreu uma toxicidade no efluente tratado. Tal fato sugere, portanto, a necessidade de empregar processos de pré-tratamentos para remover os compostos refratários e/ou tóxicos, ou de promover sua degradação máxima, a fim de aumentar a biodegradabilidade dos compostos remanescentes (MORAES, 2005; SOTTORIVA, 2006).

5.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) para a matriz L₉ de Taguchi

A Tabela 15 mostra a variação percentual na resposta de DQO obtida nas condições experimentais no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, conforme planejamento ortogonal de Taguchi L₉. Também apresenta os fatores e níveis estudados para cada experimento. Em função dos valores experimentais obtidos para cada experimento, avaliaram-se os efeitos deste planejamento, conforme apresentado na Figura 11. Para cada experimento realizado foi calculada a concentração de DQO de cada amostra

in natura e no tempo igual a 60 minutos de reação, e, em função destes foi calculado o percentual de redução de DQO. Em nenhum dos experimentos realizados houve a formação de peróxido residual

Tabela 15 – Valores do percentual de redução de DQO nos específicos fatores e níveis para os experimentos da matriz L₉ de Taguchi após o tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton

| Experimentos | Temperatura (°C) | pH | Fenton [mg L ⁻¹] | UV | DQO (%) |
|--------------|------------------|----------|------------------------------|----------|-------------|
| | Fator A | Fator B | Fator C | Fator D | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 59,9 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 40,0 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 55,4 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 1 | 86,2 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 3 | 77,6 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 50,6 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 3 | 85,6 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 2 | 54,9 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 35,2 |

Como pode ser observado na Tabela 15, os processos oxidativos, reduziram a quantidade de DQO em até 86,2 % da quantidade inicial, com quantidade de reagente Fenton igual a 31,7 g H₂O₂ e 2,2 g Fe²⁺, sem radiação ultravioleta, pH = 3 e temperatura de 30 °C. Como o efluente estudado é turvo, no processo Foto-Fenton realizado, as características físico-químicas do efluente (turbidez e cor), bem como a turbidez do meio reacional causada pela hidrólise da solução de Fe²⁺, possivelmente pode ter interferido em um maior aumento de redução no percentual de DQO, proporcional ao aumento da intensidade de UV.

A Figura 11 representa os valores dos efeitos dos fatores sobre a média para cada nível físico, mostrando que todos os fatores são significativos. A melhor configuração encontrada foi com fator temperatura em °C (A) em nível médio e os fatores reagente de Fenton (C) e potência de radiação ultravioleta medida em W (D) no nível máximo. Em relação ao fator pH (B), observa-se que o processo de degradação do efluente possui maior performance em meio ácido (nível baixo), característica marcante de reações Fenton e

Foto-Fenton. Os valores obtidos indicam a potencialidade de aplicação do processo oxidativo proposto ao efluente farmacêutico endoparasiticida.

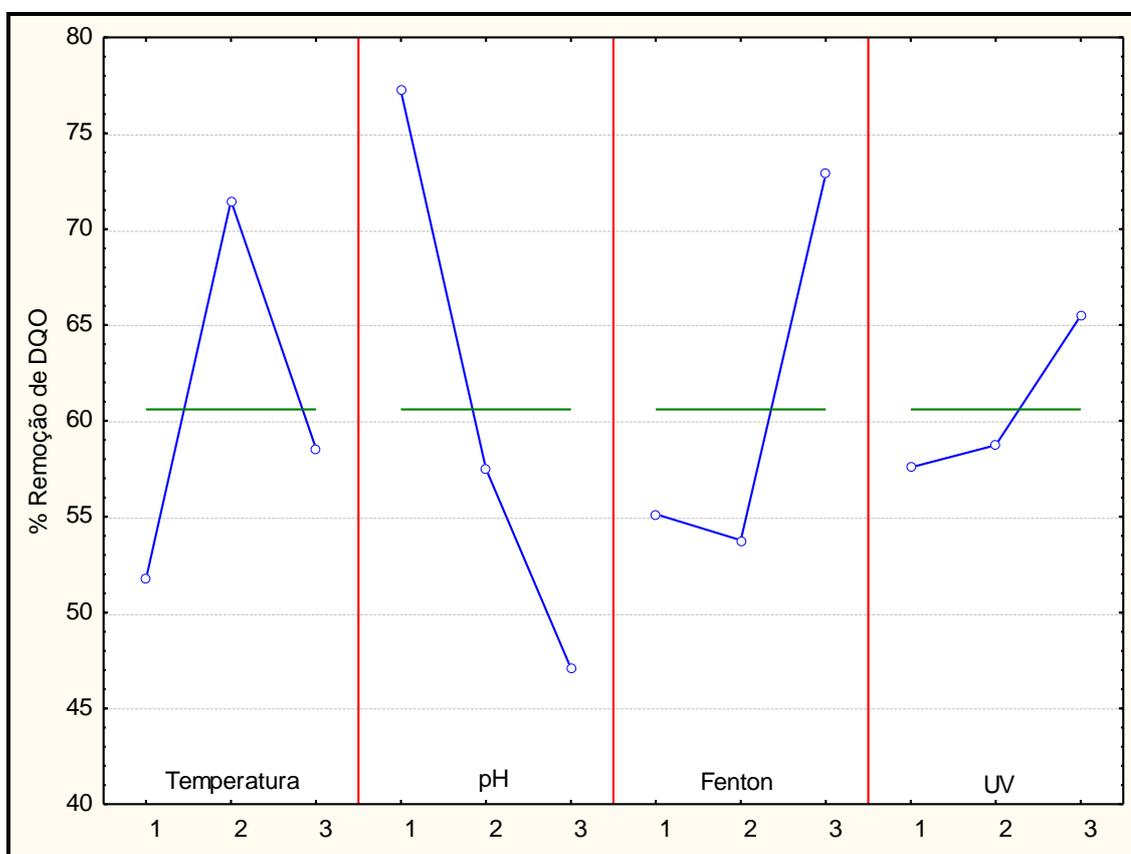


Figura 11– Gráficos dos Efeitos principais das medidas de variação do percentual de redução de DQO dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton, segundo a matriz L_9 de Taguchi.

A Tabela 16 apresenta a ANOVA dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico com o processo Fenton e Foto-Fenton, segundo a matriz de experimento L_9 de Taguchi.

Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) obtida a partir dos valores de redução percentual de DQO do arranjo ortogonal L_9 para o tratamento do efluente farmacêutico por processo Fento e Foto-Fenton.

| Fatores | Grau de Liberdade | Soma dos Quadrados | Soma da Média dos Quadrados | F | p |
|----------|-------------------|--------------------|-----------------------------|----------|----------|
| T | 2 | 603,003 | 301,5013 | 5,50408 | 0,153750 |
| pH | 2 | 1403,569 | 701,7847 | 12,81148 | 0,072404 |
| Fenton | 2 | 682,149 | 341,0744 | 6,22651 | 0,138379 |
| UV | 2 | 109,556 | | | |
| Residual | 2 | 109,556 | 54,7778 | | |

Pela análise de variância obtidos na Tabela 16, verifica-se que todos os fatores apresentam efeito significativo ($F > 2$) na redução percentual de DQO. Segundo Phadke (1989), um valor maior que 2 da estatística F é considerado como um efeito (fator) significativo. Sendo assim o pH do meio reacional (fator B), é o fator mais significativo, com F igual a 12,81148 e p-valor igual a 0,072404. Em seguida vem a concentração de Fenton (fator C) e temperatura (fator A). No entanto, conforme valores do teste F, o efeito do fator B é 2,0 vezes mais significativo em relação ao fator C; 2,3 vezes em relação ao fator A na redução do DQO. Como não houve réplicas e na ausência de graus de liberdade suficientes para a estimativa do Erro, o menor efeito (Efeito de UV) foi utilizado para a estimativa do erro.

Como pode ser observado nos dados da Tabela 15, a condição experimental na qual se observou a maior porcentagem de redução do DQO (da ordem de 86,2 %) no efluente farmacêutico endoparasiticida foi o experimento 4, com concentração de reagente Fenton igual a $31,7 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ g L}^{-1}$ e $2,2 \text{ Fe}^{+2} \text{ g L}^{-1}$, sem radiação ultravioleta, $\text{pH} = 3$ e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Importante salientar que o pH 3,0 favoreceu para a obtenção dos melhores resultados de rendimento do tratamento com Fenton e Foto-Fenton, como mostrado na Tabela 12. Vários estudos apontam o pH como um fator determinante na eficiência da reação (ZHANG e HUAMG, 2005; PEIXOTO, 2008). O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto ao valor de pH adotado, independente do tipo de efluente a ser tratado. A velocidade de degradação tende a ser maior para pH em torno de 3,0 (PARSONS, 2005), e tende a diminuir com o aumento do pH devido à formação de

espécies de ferro que decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação de radicais hidroxila.

O rendimento do processo Fenton e Foto-Fenton está relacionado com a quantidade ótima de ferro a ser utilizado no processo oxidativo, bem como o pH no meio reacional. Por esse foco podemos notar que os experimentos 1, 4 e 7, sendo todos realizados em pH 3,0, porém com concentrações Reagente Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}) iguais a 11,6 e 0,8 g L⁻¹; 31,7 e 2,2 g L⁻¹; 52,0 e 3,6 g L⁻¹ respectivamente, apresentaram valores de porcentagem de redução de DQO na faixa de 59,9; 86,2 e 85,6 % respectivamente. É possível observar por esses resultados que quanto menor a concentração do reagente de Fenton menor foi o rendimento da reação. Ressalta-se também que os experimentos 1 e 4 foram realizados sem a presença de UV, o que poderia também indicar o baixo rendimento do processo, pois a presença do UV potencializa a reação de formação do radical hidroxila.

Para melhor visualização dos resultados da Tabela 15, foram plotados os gráficos (Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17) de superfície da variável resposta em função dos fatores (pH, temperatura, concentração de reagente Fenton e UV).

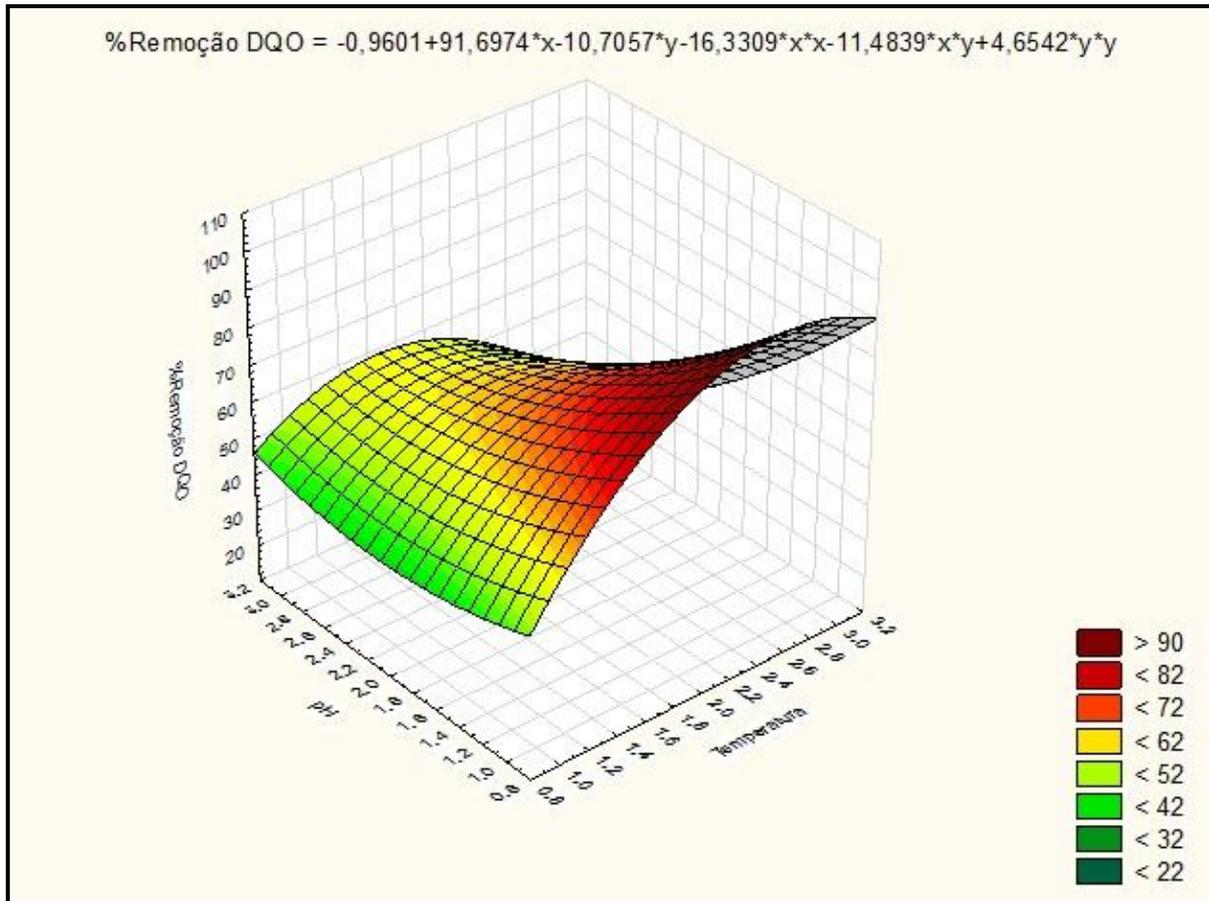


Figura 12 – Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função do pH e temperatura do planejamento Taguchi L_9 .

Onde na escala: pH (1,0) = 3,0 (nível baixo); pH (2,0) = 4,0 (nível médio); pH (3,0) = 4,0 (nível alto); Temperatura (1,0) = 20 °C (nível baixo); Temperatura (2,0) = 30 °C (nível médio); Temperatura (3,0) = 40 °C (nível alto);

Com base na Figura 12, pode-se verificar que a porcentagem de redução de DQO (%) é beneficiada por valores mais baixos de pH e valores médios de temperaturas, podendo obter níveis acima de 90%.

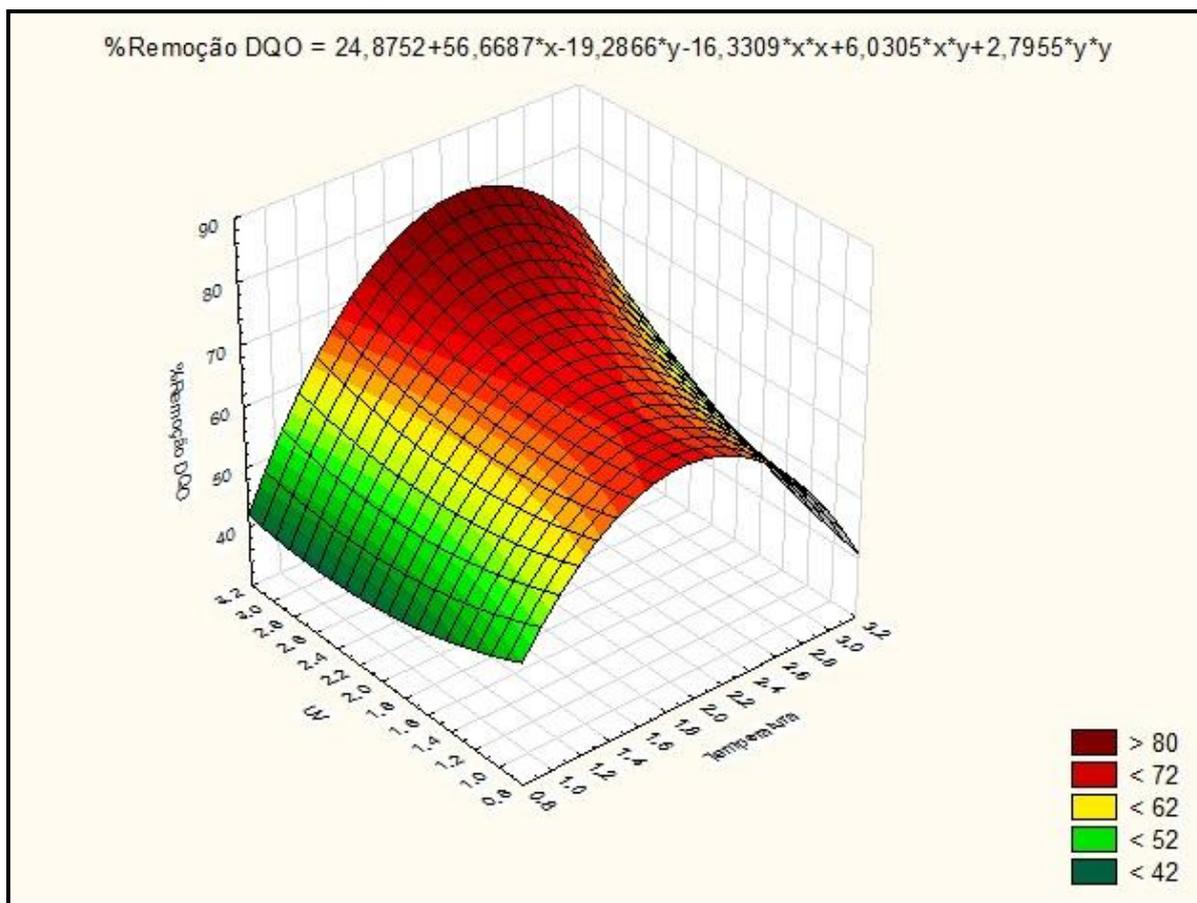


Figura 13 - Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função de UV e temperatura do planejamento Taguchi L₉.

Onde na escala: UV (1,0) = sem (nível baixo); UV (2,0) = 15W (nível médio); UV (3,0) = 28W (nível alto); Temperatura (1,0) = 20 °C (nível baixo); Temperatura (2,0) = 30 °C (nível médio); Temperatura (3,0) = 40 °C (nível alto);

Na Figura 13, Remoção de DQO em função da potência de UV e temperatura, pode-se observar que combinando valores mais altos de potência de UV com temperaturas no nível médio, obtém-se uma resposta de redução de DQO, em porcentagem, da ordem de 80 %.

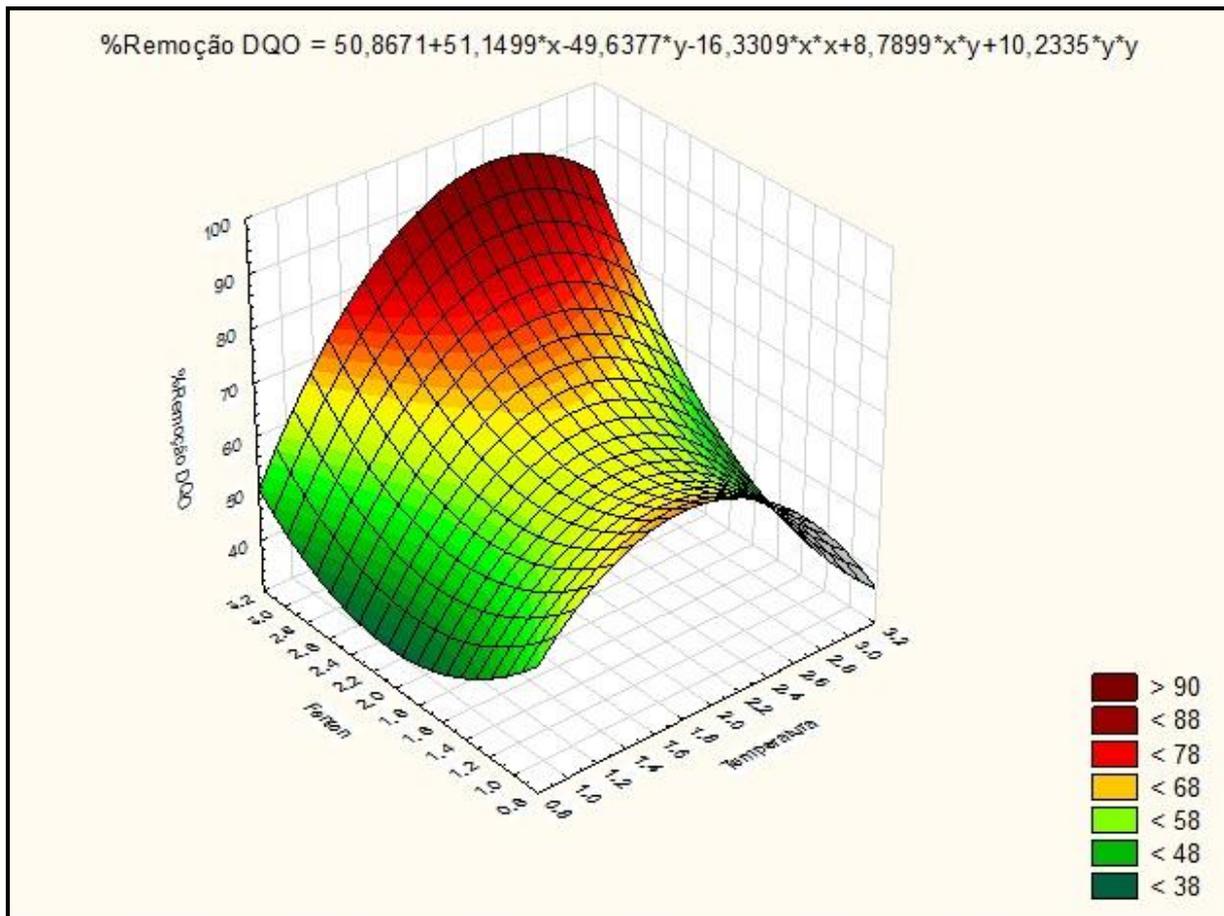


Figura 14 – Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da concentração de Fenton e temperatura do planejamento Taguchi L_9 .

Onde na escala: Fenton (1,0) = 11,6 g H_2O_2 + 0,8 g Fe^{2+} (nível baixo); Fenton (2,0) = 31,7 H_2O_2 + 2,2 g Fe^{2+} (nível médio); Fenton (3,0) = 52,0 g H_2O_2 + 3,6 g Fe^{2+} (nível alto); Temperatura (1,0) = 20 °C (nível baixo); Temperatura (2,0) = 30 °C (nível médio); Temperatura (3,0) = 40 °C (nível alto);

Na Figura 14, que avalia a influência da concentração de Fenton e temperatura na remoção de DQO (%), pode-se observar que o aumento da concentração de Fenton possui um efeito positivo na remoção de DQO, e esse efeito é mais pronunciado quando associado a temperatura no nível médio. Nestes níveis dos fatores temperatura e concentração do Reagente de Fenton, o percentagem de redução do DQO pode ser da ordem de 90 %.

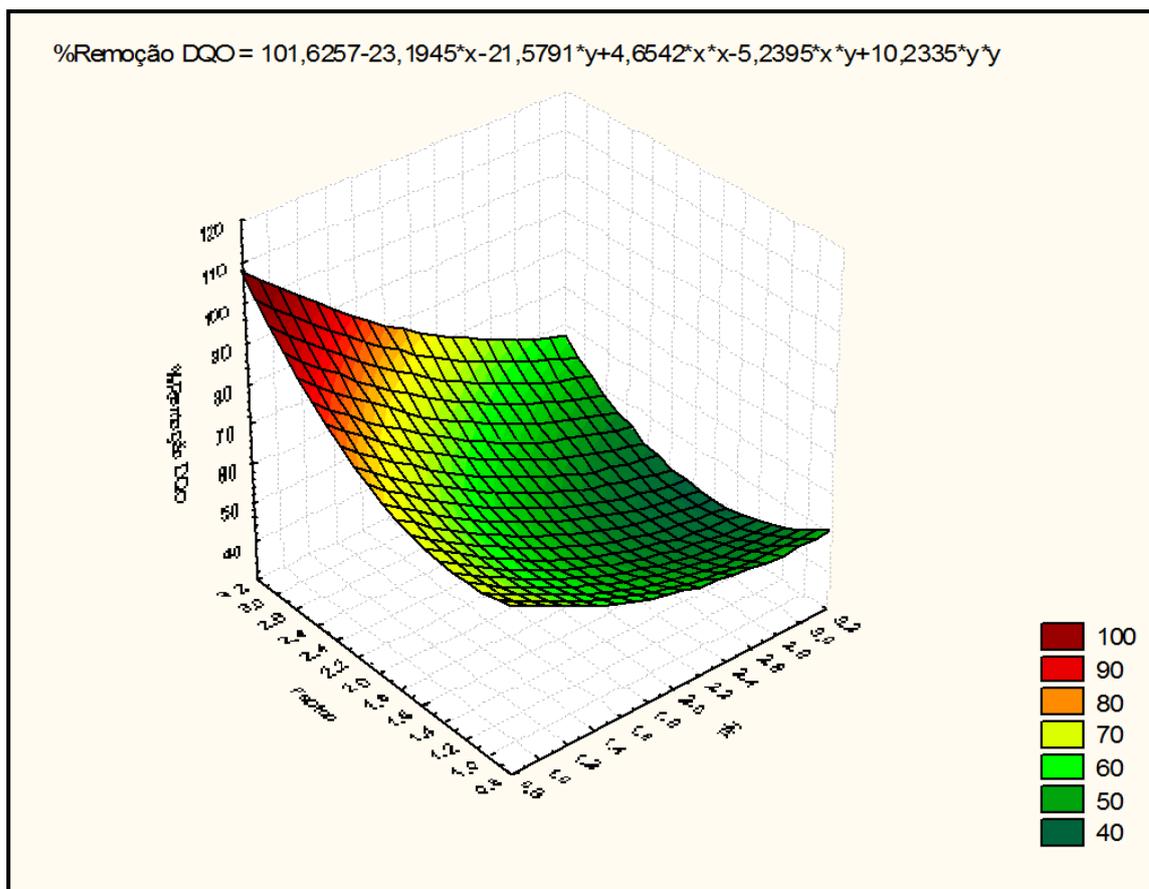


Figura 15 – Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da concentração de Fenton e pH do planejamento Taguchi L₉.

Onde na escala: Fenton (1,0) = 11,6 g H₂O₂ + 0,8 g Fe²⁺ (nível baixo); Fenton (2,0) = 31,7 H₂O₂ + 2,2 g Fe²⁺ (nível médio); Fenton (3,0) = 52,0 g H₂O₂ + 3,6 g Fe²⁺ (nível alto); pH (1,0) = 3,0 (nível baixo); pH (2,0) = 4,0 (nível médio); pH (3,0) = 4,0 (nível alto);

Na Figura 15, Remoção de DQO em função da concentração de Fenton e pH, observa-se que quanto menor o valor pH e quanto maior a concentração de Fenton, melhor a resposta em termos de Remoção de DQO, podendo atingir redução de DQO da ordem de 100%.

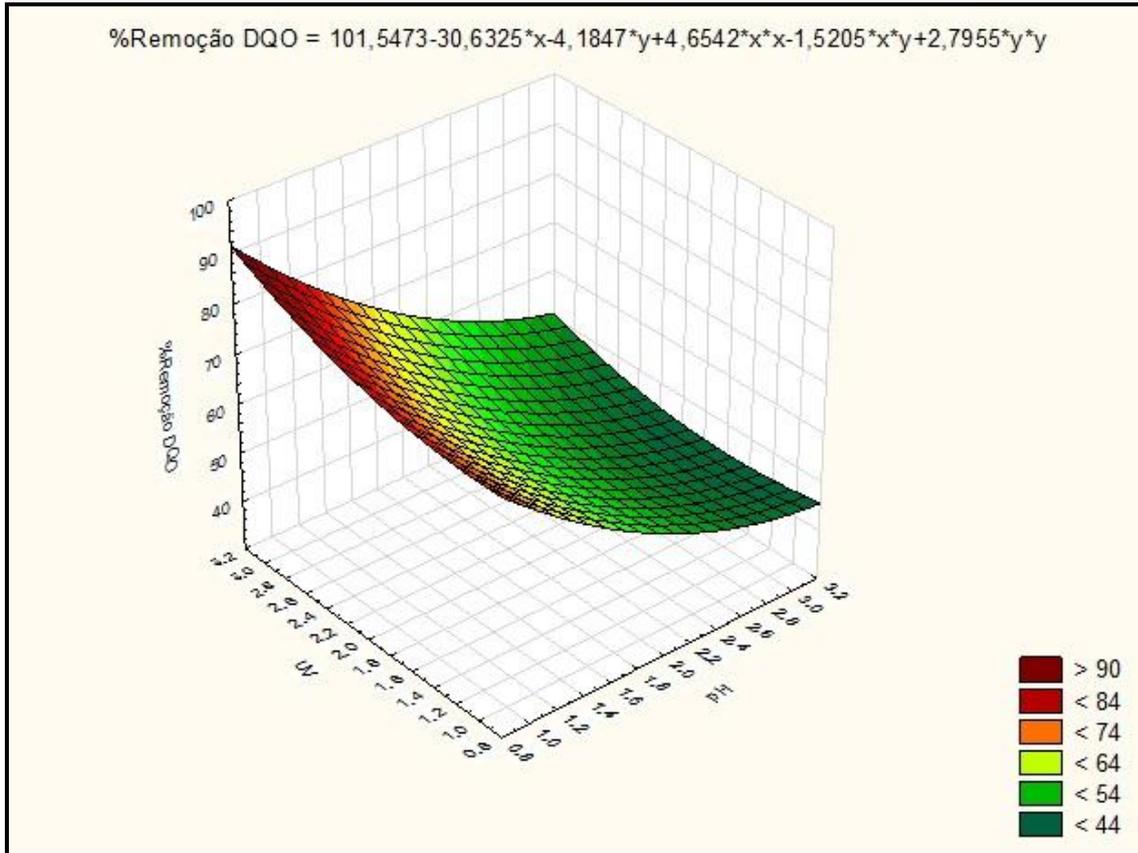


Figura 16 – Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da potência de UV e pH do planejamento Taguchi L_9 .

Onde na escala: UV (1,0) = sem (nível baixo); UV (2,0) = 15 W (nível médio); UV (3,0) = 28 W (nível alto); pH (1,0) = 3,0 (nível baixo); pH (2,0) = 4,0 (nível médio); pH (3,0) = 4,0 (nível alto);

Na Figura 16, Remoção de DQO em função da potência de UV e pH, pode-se observar que o aumento da potência de UV em pH no nível baixo proporciona resultados de porcentagem de redução de DQO da ordem de 80 a 90 %.

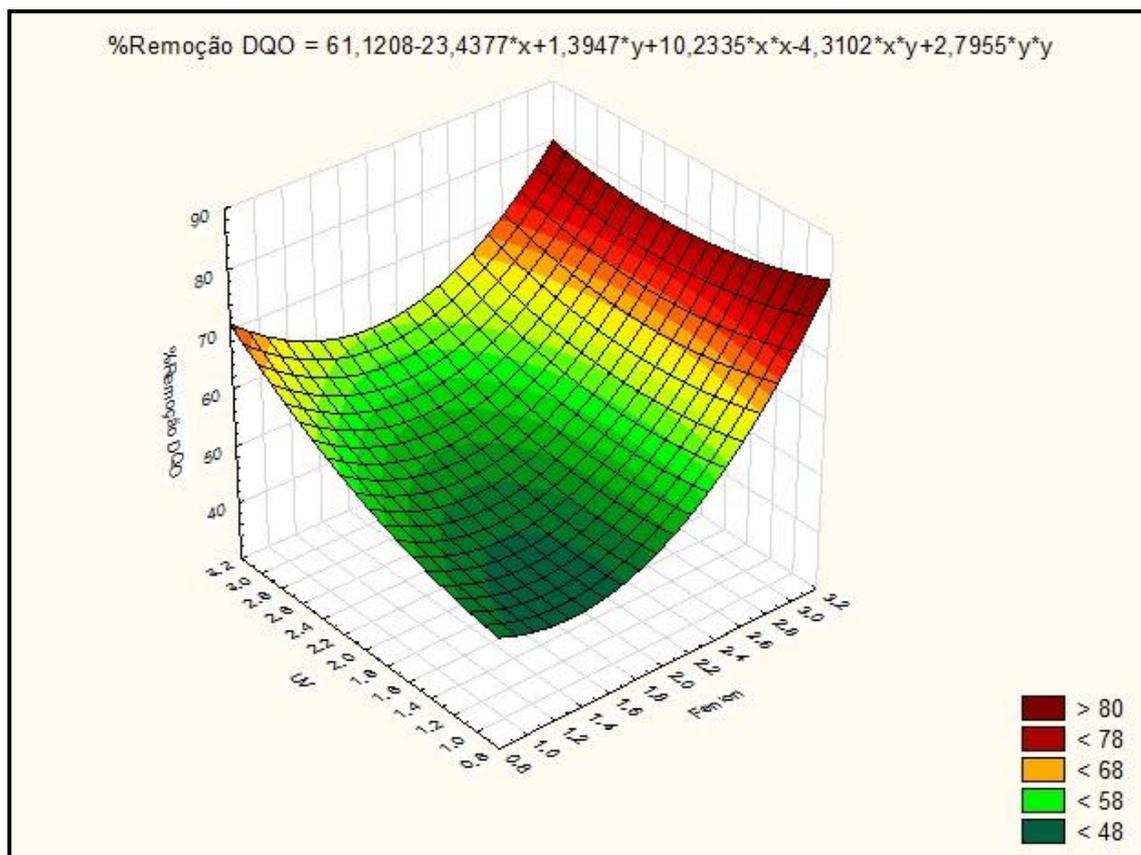


Figura 17 – Gráfico da superfície da variável resposta para o percentual de redução da DQO em função da potência de UV e concentração de Fenton do planejamento Taguchi L₉.

Onde na escala: Fenton (1,0) = 11,6 g H₂O₂ + 0,8 g Fe²⁺ (nível baixo); Fenton (2,0) = 31,7 H₂O₂ + 2,2 g Fe²⁺ (nível médio); Fenton (3,0) = 52,0 g H₂O₂ + 3,6 g Fe²⁺ (nível alto); UV (1,0) = sem (nível baixo); UV (2,0) = 15 W (nível médio); UV (3,0) = 28 W (nível alto);

Na Figura 17, Remoção de DQO em função da potência de UV e concentração de Fenton, pode-se observar que o aumento da concentração de Fenton, aliada a maior ou menor potência de UV, apresentou resultados de porcentagem de redução de DQO da ordem de 80 %. Desta forma, pode-se concluir que na combinação de concentração de Fenton e potência de UV, a maior influência na remoção de DQO, para esse tipo de efluente, é exercida pela concentração de Fenton.

5.3 Carbono Orgânico Total (COT) para a matriz L₁₆ de Taguchi

A Tabela 17 mostra os resultados do COT obtidos com as condições experimentais propostas na matriz de Taguchi L₁₆. Foram efetuados 16 experimentos com suas respectivas replicatas, utilizando 5 fatores (temperatura, pH, mH₂O₂ g, mFe²⁺ g e UV). Todas as amostras obtidas neste planejamento foram submetidas a análise de peróxido residual e em nenhuma delas foi constatada a formação do mesmo.

O percentual de redução de COT foi calculado em função da concentração de COT da amostra *in natura* e da concentração de COT da amostra de cada tempo. Os valores de percentual de redução do COT apresentados na Tabela 17 foram os obtidos com as amostras de 60 minutos de reação.

Tabela 17 – Variação do percentual de redução do COT em função dos fatores e níveis para a matriz de Taguchi L₁₆ para o efluente farmacêutico tratado por processo Fenton e Foto-Fenton

| Exp | A | B | AB | C | AC | BC | DE | D | AD | BD | CE | CD | BE | AE | E | % Redução de COT | | |
|-----|---|---|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|---|------------------|----------|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | 1° | 2° | Valor |
| | | | | | | | | | | | | | | | | Conjunto | Conjunto | Médio |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 41,3 | 34,3 | 37,8 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 65,7 | 66,3 | 66,0 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 62,0 | 61,4 | 61,7 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 64,8 | 64,0 | 64,4 |
| 5 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 49,6 | 43,7 | 46,7 |
| 6 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 60,4 | 60,8 | 60,6 |
| 7 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 41,5 | 40,0 | 40,8 |
| 8 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 73,7 | 73,4 | 73,6 |
| 9 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 58,5 | 57,8 | 58,2 |
| 10 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 63,9 | 62,6 | 63,3 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 56,5 | 53,1 | 54,8 |
| 12 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 69,7 | 62,3 | 66,0 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 70,8 | 70,5 | 70,7 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 60,3 | 60,2 | 60,3 |
| 15 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 54,0 | 52,3 | 53,2 |
| 16 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 46,0 | 43,0 | 44,5 |

De um forma geral, os resultados do planejamento da Tabela 17 variaram de 34,3 a 73,7 % em média, em função das variações dos níveis dos fatores. Observa-se que o experimento 8 apresentou o maior percentual de redução de COT sendo reproduzido tanto no 1º conjunto (73,7%) quanto no 2º conjunto (73,4%) e com valor médio de 73,6%.

Na figura 18, no gráfico de probabilidade normal dos percentuais de redução do COT obtidos no tratamento do efluente farmacêutico, conforme matriz L_{16} de Taguchi, verifica-se um comportamento normal com pontos distribuídos ao longo da reta, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos. Neste planejamento houve uma pequena dispersão em função de erros sistemáticos inerentes à execução das etapas e controle das variáveis do processo Fenton e Foto-Fenton.

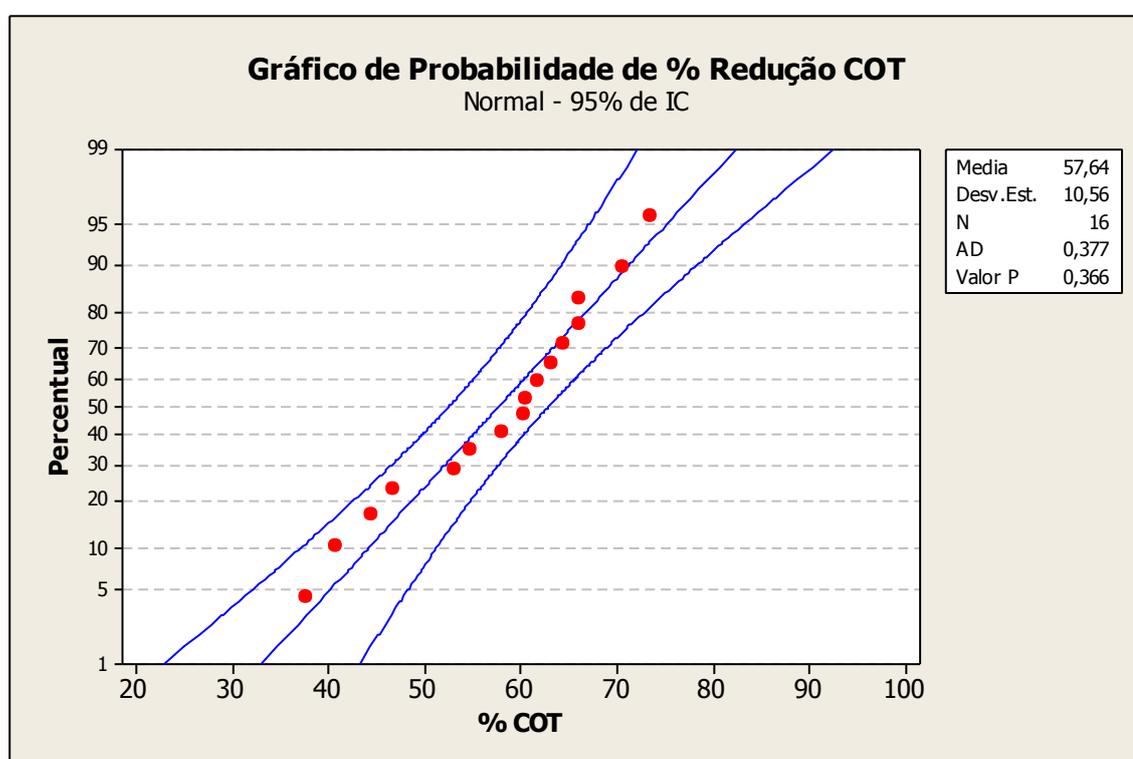


Figura 18 – Probabilidade normal do percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Taguchi L_{16} para o efluente farmacêutico tratado com os processos Fenton e Foto-Fenton.

Analisando-se a probabilidade normal pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados, provenientes da matriz L_{16} de Taguchi, possuem comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003), confirmada pela distribuição do histograma da Figura

19. Os valores possuem regular simetria, mostrando a confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS et al., 2003).

Na Figura 19 pode-se observar ainda, que o percentual médio de redução do COT do efluente foi da ordem de 57,64 %, com relativo desvio padrão (10,56%) em função aos erros sistemáticos, para um tempo de reação de 60 minutos para todos os experimentos. Também, observa-se um comportamento gaussiano, com um valor mínimo de 34,3 e um valor máximo de 73,7 %, aproximadamente, como analisado anteriormente.

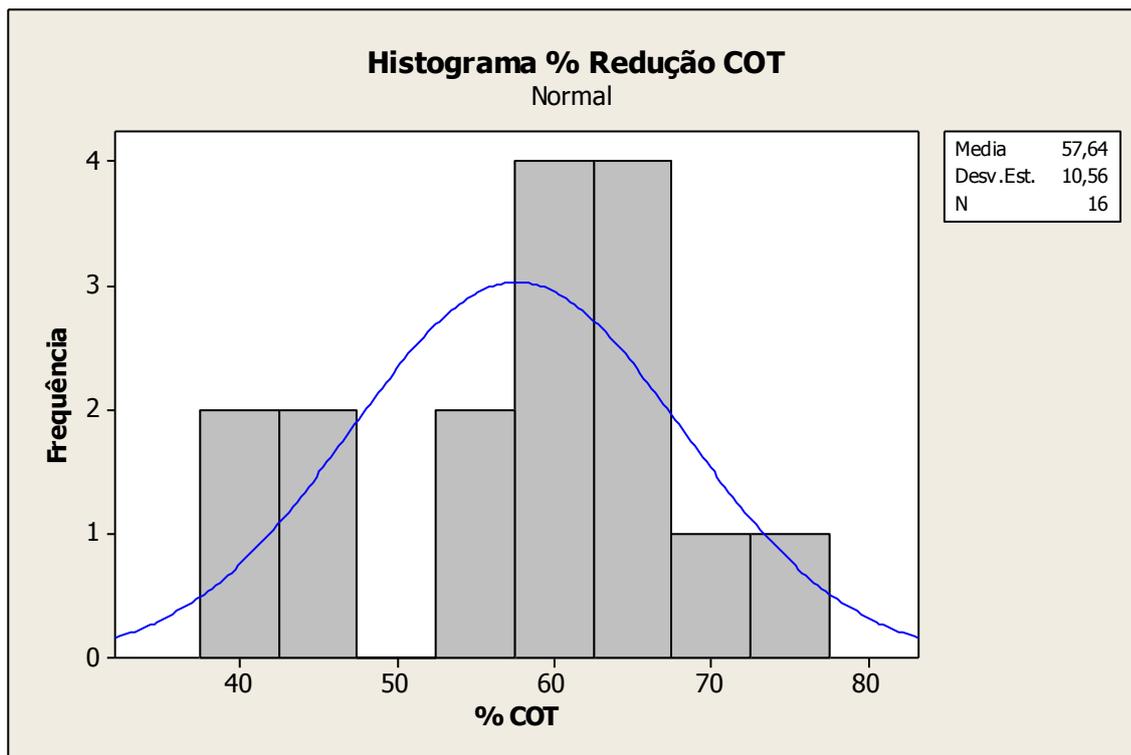


Figura 19 – Histograma para o percentual de redução do COT dos experimentos da matriz de Taguchi L_{16} no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton.

A Figura 20 mostra o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas (% redução COT), para o planejamento L_{16} .

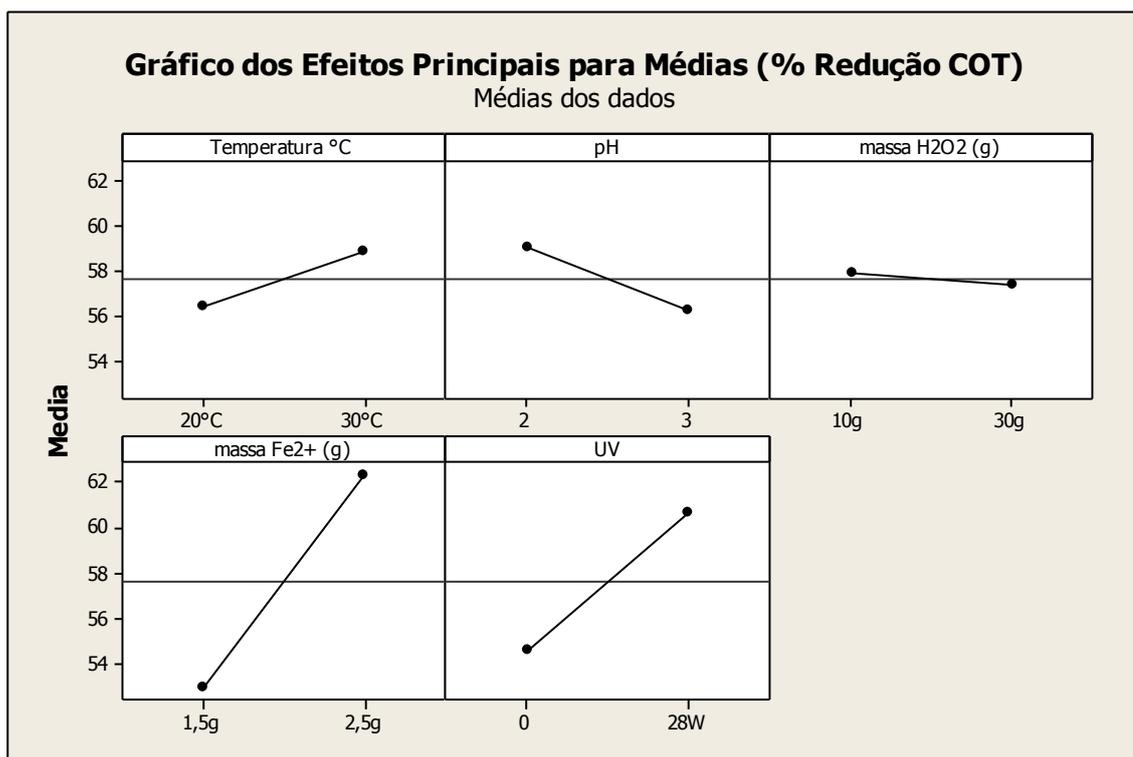


Figura 20 – Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de redução do COT) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico segundo matriz de Taguchi L_{16} .

Na Figura 20 é possível visualizar a melhor configuração experimental segundo os efeitos principais dos fatores Temperatura, pH, massa H_2O_2 g, massa Fe^{2+} g e UV (A, B, C, D e E, respectivamente). Visando aumentar o valor da variável-resposta (% redução de COT) deve-se buscar a seguinte configuração: nível alto para fatores Temperatura (A), massa Fe^{2+} g (D) e potência de UV (E) e nível baixo para os fatores pH (B) e massa H_2O_2 g (C). O conjunto de melhor ajuste dos fatores, segundo a Figura 20, não está descrito pelo arranjo ortogonal L_{16} de Taguchi (Tabela 12). Deve-se levar em consideração que a análise dos efeitos principais não leva em consideração as interações entre os fatores. A Figura 21 mostra o gráfico de interações dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à porcentagem de redução de COT.

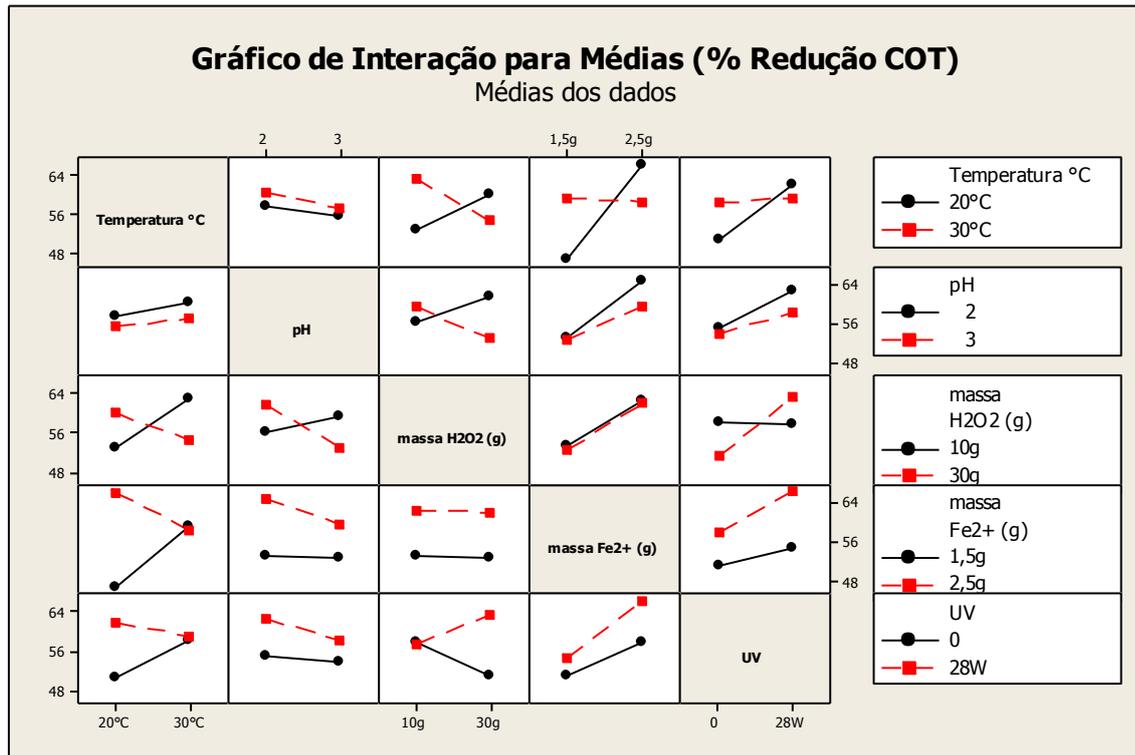


Figura 21 – Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L₁₆ de Taguchi, em relação à porcentagem de redução de COT.

Conforme Figura 21, verifica-se que há interação entre os fatores temperatura (A) e massa de Fe²⁺ (D) (interação AD), fatores temperatura (A) e massa de H₂O₂ (C) (interação AC), fatores pH (B) e massa de H₂O₂ (C) (interação BC), fatores massa de H₂O₂ (C) e UV (E) (interação CE) e fatores temperatura (A) e UV (E) (interação AE), sendo que as interações BC e AE não são tão significativas quanto as outras, uma vez que as retas se cruzam no prolongamento das mesmas.

A Figura 22 mostra o gráfico dos efeitos principais, em relação à razão sinal-ruído (S/N), dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton.

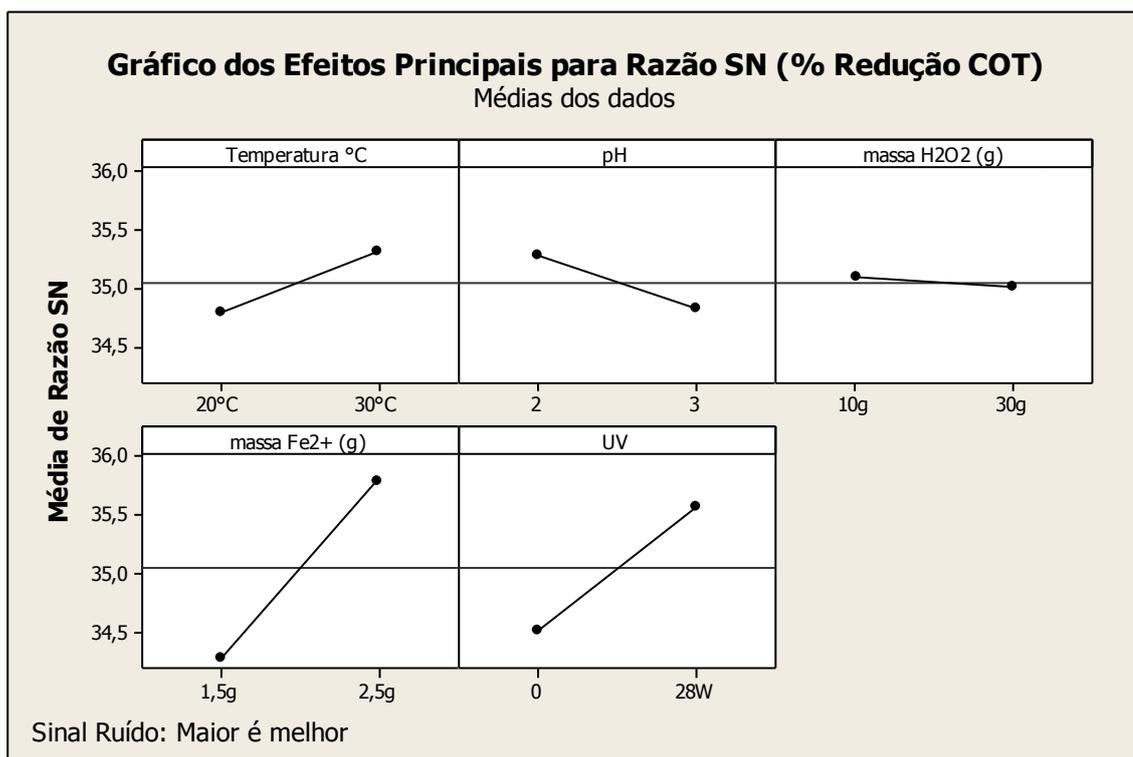


Figura 22 – Efeitos principais em relação á razão sinal-ruído (“ maior é melhor”) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton utilizando a matriz L_{16} de Taguchi.

Pela análise da razão sinal-ruído (S/N), a melhor configuração dos fatores é alcançada pelo seguinte ajuste: nível alto para os fatores A, D e E; e nível baixo para os fatores B e C, tendo como base de cálculo da S/N a situação “maior-é melhor”. Este ajuste é idêntico ao obtido pela análise dos fatores principais em relação a média das respostas (% redução de COT), conforme Figura 20.

A Figura 23 mostra o gráfico de interações dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N), na situação “maior-é-melhor”.

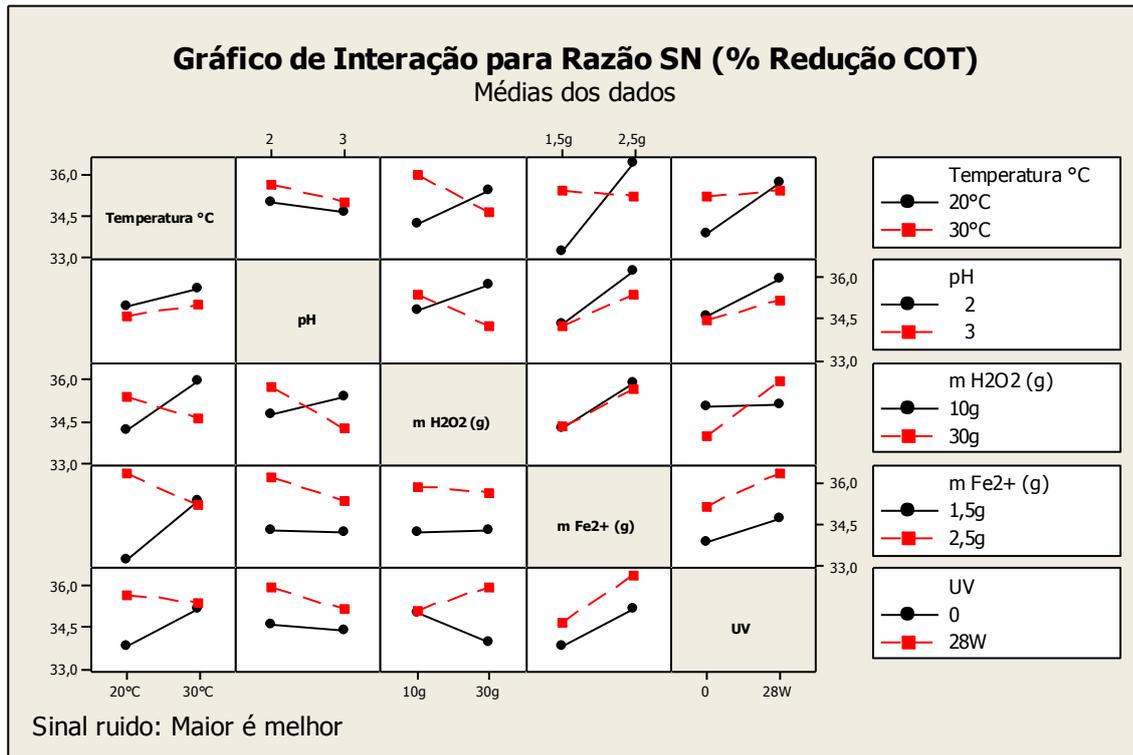


Figura 23 – Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N).

No estudo da variabilidade (Figura 23) do processo de tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton, verifica-se que há interação entre os fatores A e D (interação AD), fatores A e C (interação AC), fatores B e C (interação BC), fatores C e E (interação CE) e fatores A e E (interação AE), sendo que esta interação é mais pronunciada entre os fatores A e D (interação AD), uma vez que as retas se cruzam próximo ao centro de ambas.

A Tabela 18 apresenta a estimativa do coeficiente de regressão para o percentual de redução do COT. A Tabela 19 mostra a análise de Variância dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida (Taguchi L_{16}), em relação à variável-resposta porcentagem de redução de COT.

Tabela 18 – Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação na matriz de Taguchi L_{16} no tratamento do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida.

| Fonte | Coeficiente | SE*Coef. | T | p |
|-----------|-------------|----------|---------|-------|
| Constante | 57,6375 | 0,2402 | 239,998 | 0,000 |
| A | -1,2062 | 0,2402 | -5,023 | 0,037 |
| B | 1,3750 | 0,2402 | 5,725 | 0,029 |
| C | 0,2812 | 0,2402 | 1,171 | 0,362 |
| D | -4,6813 | 0,2402 | -19,492 | 0,003 |
| E | -3,0438 | 0,2402 | -12,674 | 0,006 |
| AC | -3,9500 | 0,2402 | -16,448 | 0,004 |
| AD | -5,0250 | 0,2402 | -20,924 | 0,002 |
| AE | -2,5000 | 0,2402 | -10,410 | 0,009 |
| BC | -2,9938 | 0,2402 | -12,466 | 0,006 |
| BD | -1,2188 | 0,2402 | -5,075 | 0,037 |
| BE | -0,9062 | 0,2402 | -3,774 | 0,064 |
| CE | 3,2000 | 0,2402 | 13,325 | 0,006 |
| DE | 1,0875 | 0,2402 | 4,528 | 0,045 |

*SE = Desvio Padrão do Coeficiente

Sendo: S = 0,9606; R-SQ = 99,9% r R-Sq(adj) = 99,2%

O modelo obtido (Tabela 18) consegue explicar 99,9% da variabilidade do processo. Conforme dados gerados pela ANOVA mostrados na Tabela 19, verifica-se que os fatores A, B, D e E são estatisticamente significativos ($F > 2$), com grau de confiança de 96,5 %, 97,1 %, 99,7 % e 99,4 %, respectivamente. Verifica-se também que o fator C (massa de H_2O_2) pouco influencia sobre a variável-resposta (porcentagem de redução de COT), devido ao baixo valor apresentado pelo teste F ($F = 1,37$). Isso pode ter ocorrido, pois a quantidade de peróxido utilizada provavelmente não foi suficiente para a quantidade de efluente tratado ou por não existir uma relação otimizada de H_2O_2/Fe^{2+} . Comparando as informações do teste F é possível verificar que o fator D é 15,1 vezes mais significativo que o fator A, 11,6 vezes mais significativo que o fator B e 2,4 vezes mais significativo que o fator E. O fator E é 6,4 vezes mais influente, na redução percentual de COT, que o

fator A e 4,9 vezes mais influente que o fator B. O fator B é 1,3 vezes mais significativo que o fator A.

Tabela 19 – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de percentual de redução de COT da matriz L_{16} de Taguchi.

| Fonte | Graus de Liberdade | Soma dos Quadrados | Soma Média dos Quadrados | F | p |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------|-------|
| A | 1 | 23,281 | 23,281 | 25,23 | 0,037 |
| B | 1 | 30,250 | 30,250 | 32,78 | 0,029 |
| C | 1 | 1,266 | 1,266 | 1,37 | 0,362 |
| D | 1 | 350,626 | 350,626 | 379,95 | 0,003 |
| E | 1 | 148,231 | 148,231 | 160,63 | 0,006 |
| AC | 1 | 249,640 | 249,640 | 270,52 | 0,004 |
| AD | 1 | 404,010 | 404,010 | 437,80 | 0,002 |
| AE | 1 | 100,000 | 100,000 | 108,36 | 0,009 |
| BC | 1 | 143,401 | 143,401 | 155,40 | 0,006 |
| BD | 1 | 23,766 | 23,766 | 25,75 | 0,037 |
| BE | 1 | 13,141 | 13,141 | 14,24 | 0,064 |
| CE | 1 | 163,840 | 163,840 | 177,54 | 0,006 |
| DE | 1 | 18,922 | 18,922 | 20,51 | 0,045 |
| Erro Residual | 2 | 1,846 | 0,923 | | |
| Total | 15 | 1672,22 | | | |

Pela ANOVA (Tabela 19) constata-se efeito de antagonismo nos processos de interação de segunda ordem, entre os fatores A e E (interação AE), uma vez que o valor do teste F da interação ($F = 108,36$) é menor que o valor apresentado pelo efeito principal E ($F = 160,63$), o mesmo efeito ocorre entre os fatores B e D (interação BD), uma vez que o valor do teste F da interação ($F = 25,75$) é menor que os valores apresentados pelos efeitos principais B ($F = 32,78$) e D ($F = 379,95$), também é observado efeito antagônico entre os fatores B e E (interação BE), pois o valor obtido no teste F para esta interação ($F = 14,24$) é menor que os valores de F dos efeitos principais B ($F = 32,78$) e E ($F = 160,63$) e entre os fatores D e E (interação DE), pois o valor de F desta interação ($F = 20,51$) é menor que

os valores de F dos fatores D ($F = 379,95$) e E ($F = 160,63$). Para as interações de segunda ordem AC, AD, BC e CE, no entanto, há efeito de sinergismo, uma vez que o valor de F destas interações são maiores que o valor de F apresentado por cada um de seus respectivos fatores.

A figura 24 mostra o percentual médio de redução de COT para o melhor experimento e sua replicata (Tabela 17, experimentos 8), em função do tempo de reação.

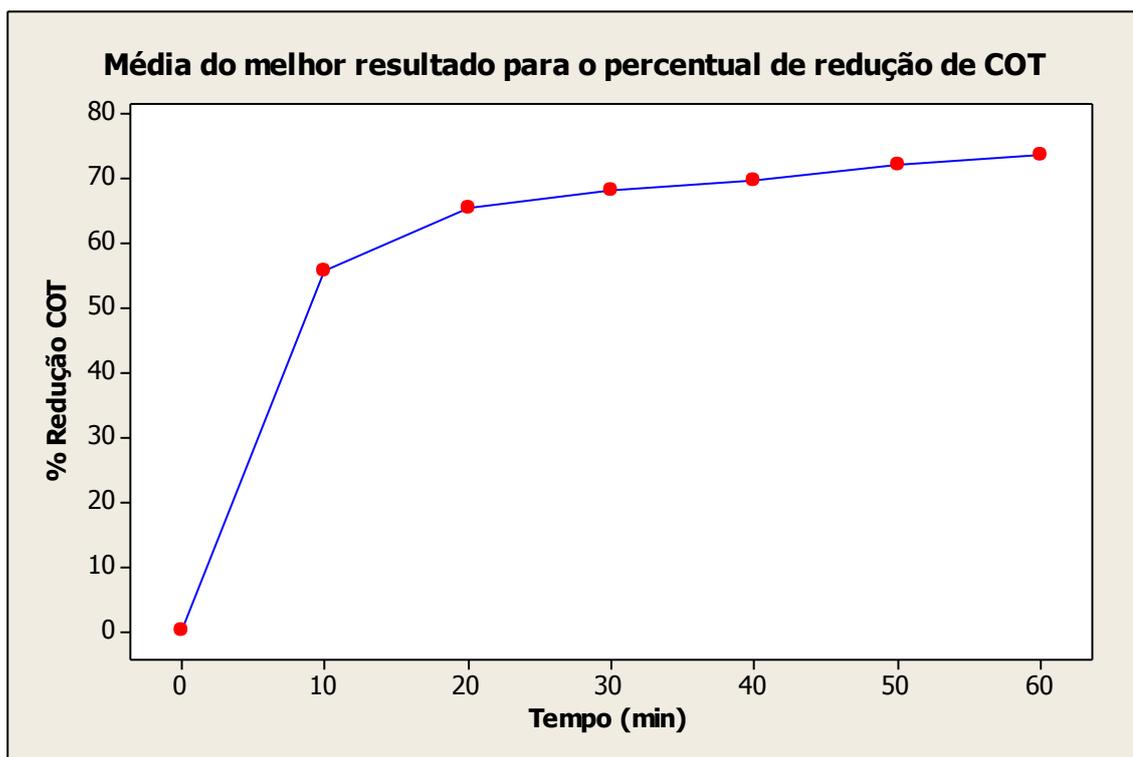


Figura 24 – Perfis para o percentual médio de redução para COT em função do tempo de reação, para o melhor experimento da matriz de Taguchi L_{16}

Observa-se uma cinética lenta no final da reação, ou seja, ambas as medidas de concentrações tendem a se estabilizar após 60 min de reação, o que pode ser comprovado pela baixa concentração de H_2O_2 no produto final degradado.

Para complementação das análises dos resultados da Tabela 17, foram plotados gráficos (Figuras de 25 a 34) de superfície de contorno da variável resposta em função dos fatores Temperatura, pH, massa de H_2O_2 , massa de Fe^{2+} e UV.

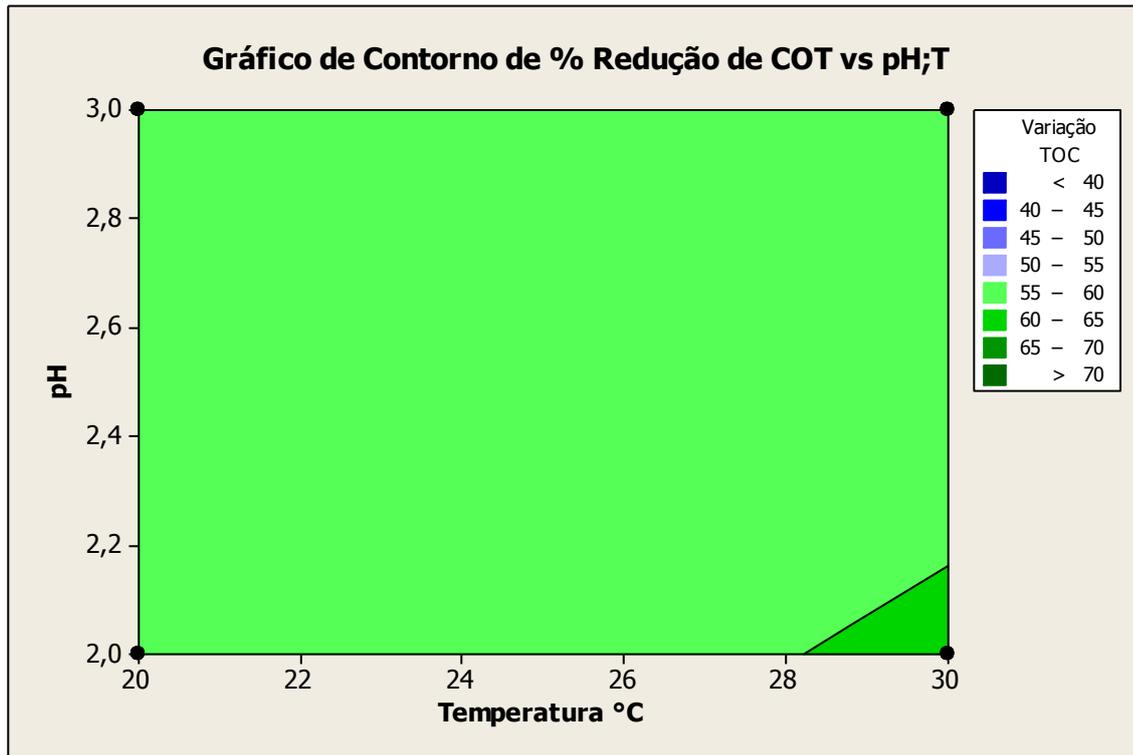


Figura 25 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e Temperatura para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton.

Na Figura 25, representada pelo percentual de redução de COT em função do pH e temperatura, pode-se observar que baixos níveis de pH e aumento da temperatura, apresentou resultados de percentagem de redução do COT de 60 a 65%.

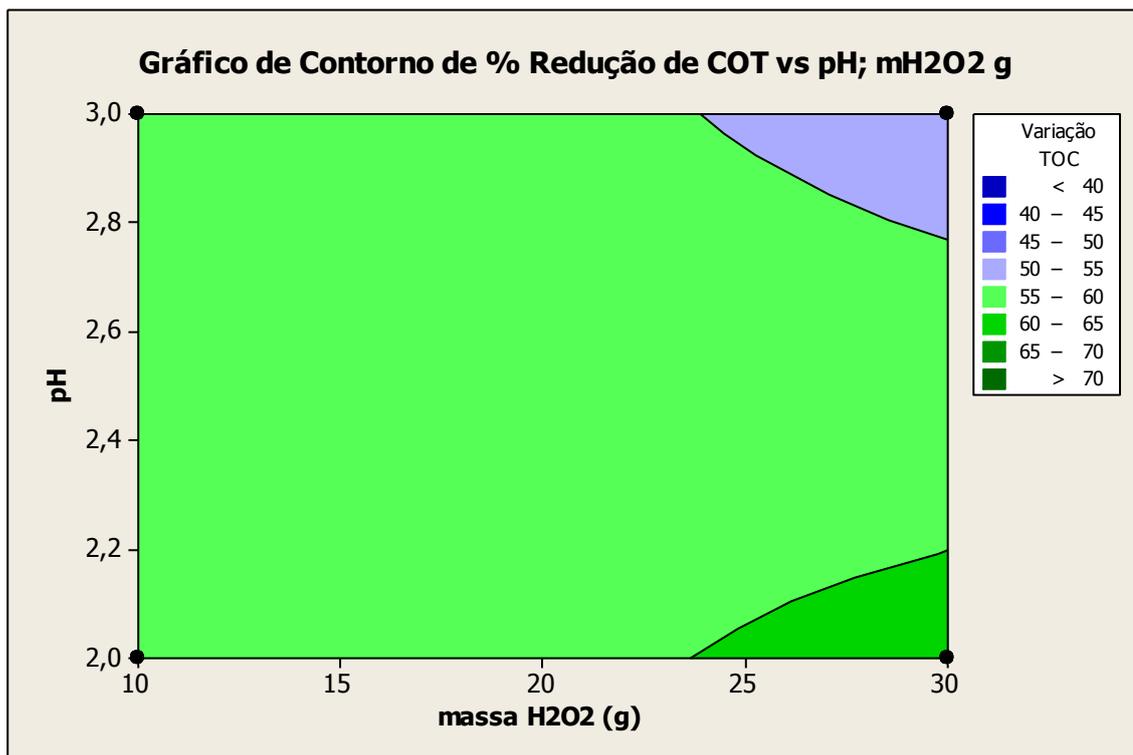


Figura 26 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e massa de H_2O_2 (g) para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton.

Na Figura 26, representada pelo percentual de redução de COT em função do pH e massa de H_2O_2 (g), pode-se observar que o aumento da massa de H_2O_2 em pH no nível baixo obtém-se resultados do percentual de redução do COT de 60 a 65%. Nota-se também que com mesma quantidade de H_2O_2 , mas com pH em nível alto obtém-se percentual de redução de COT inferiores a 55%. Como comentado anteriormente, esse efeito pode ter ocorrido devido a possível falta de H_2O_2 para a quantidade de efluente tratado ou devido à relação de H_2O_2/Fe^{2+} não estar otimizada.

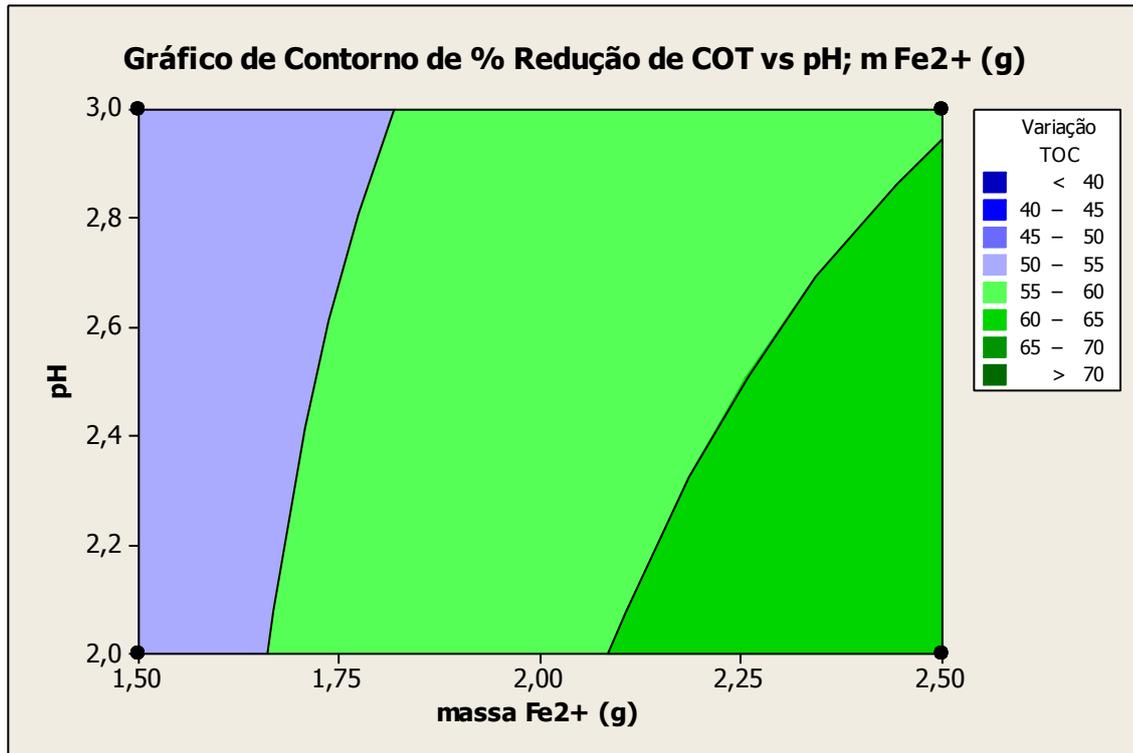


Figura 27 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e massa de Fe²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 27, representada pelo percentual de redução de COT em função do pH de massa de Fe²⁺ (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe²⁺ aliada a maiores ou menores valores de pH apresentou resultados de porcentagem de redução de COT entre 65 e 70%. De onde conclui-se, que na combinação de massa de Fe²⁺ e pH a maior influência no percentual de redução do COT é exercida pela quantidade de Fe²⁺.

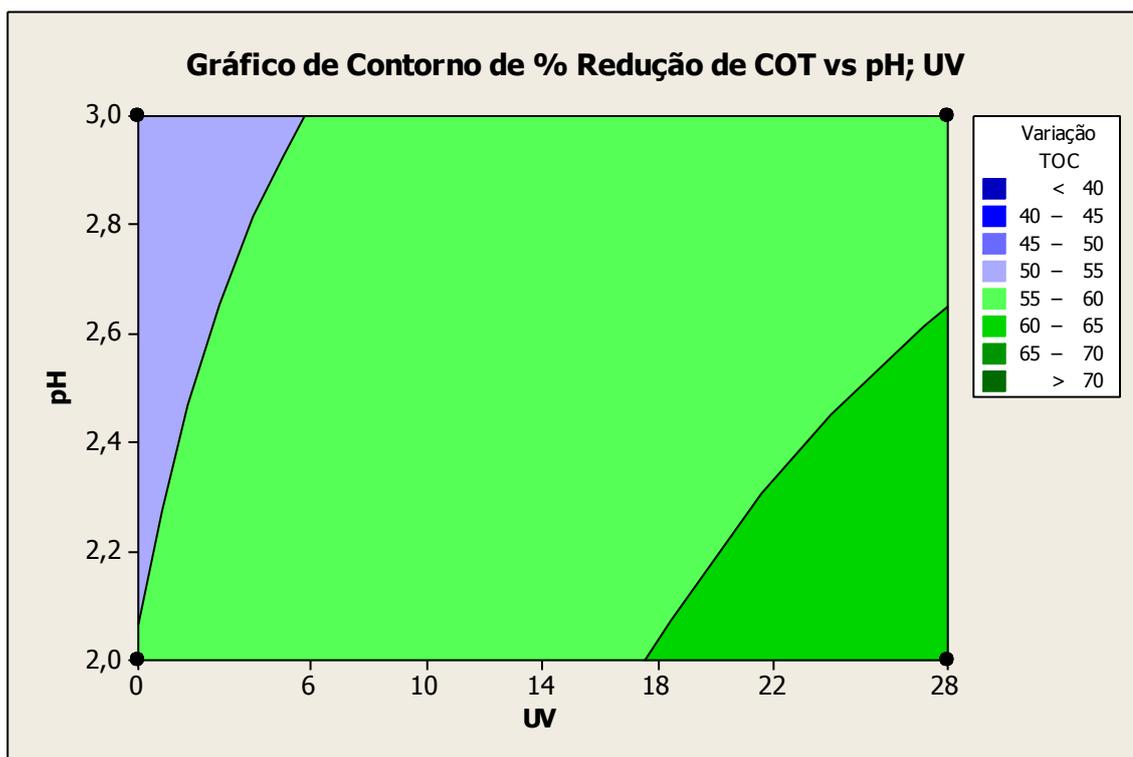


Figura 28 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus pH e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 28, representada pelo percentual de redução de COT em função da potência de UV e pH, pode-se observar que o aumento da potência de UV em pH no nível baixo proporciona resultados de porcentagem de redução de COT de 65 a 70%. Como em pH baixo ocorre maior dissolução do ferro e conseqüentemente menor turbidez, a incidência de fótons pela lâmpada é favorecida.

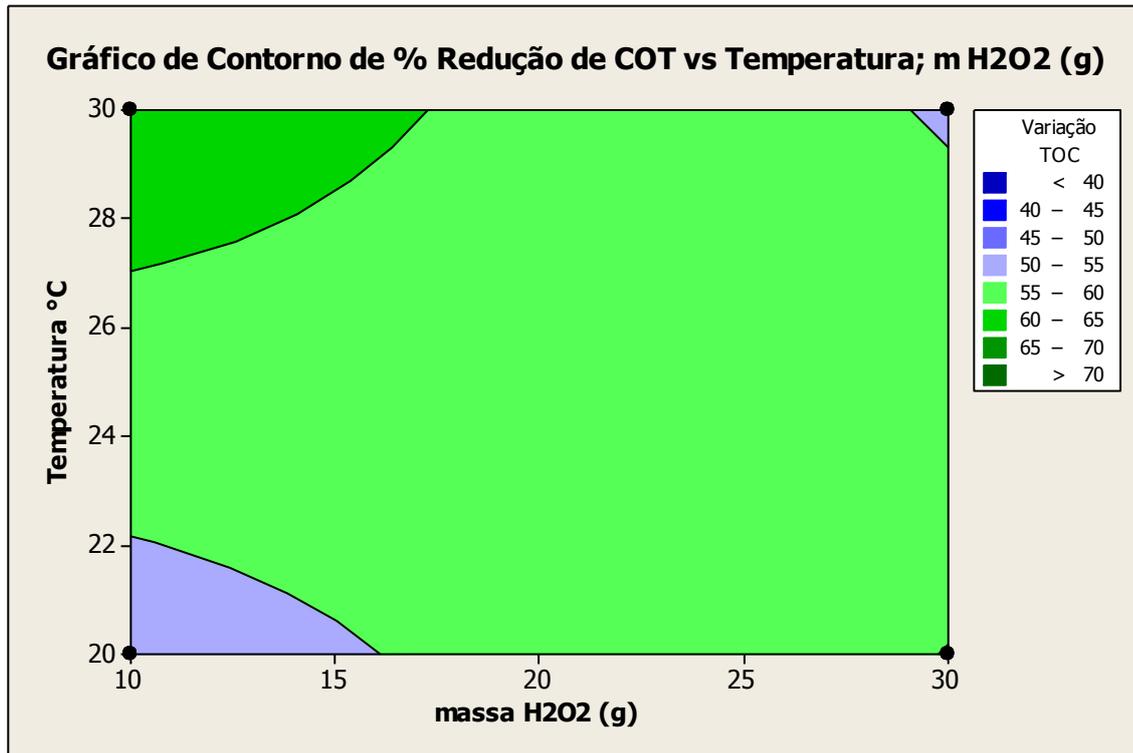


Figura 29 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus Temperatura e massa de H₂O₂ (g) para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 29, representada pelo percentual de redução de COT em função da massa de H₂O₂ (g) e temperatura no percentual de redução de COT, pode-se observar que a diminuição da quantidade de H₂O₂ e com a temperatura no nível alto obtém-se uma porcentagem de redução do COT de 65 e 70%. Também é possível verificar que com a diminuição de H₂O₂, mas com temperatura em nível baixo obtém-se percentual de redução de COT inferiores a 55%. Cineticamente, quando a massa de reagente não é estequiométrica, a variável temperatura (física) pode compensar. Por outro lado, o antagonismo de maior massa de H₂O₂ e maior temperatura terem influência negativa, comparada á anterior, pode ser provocada pela degradação do agente oxidante.

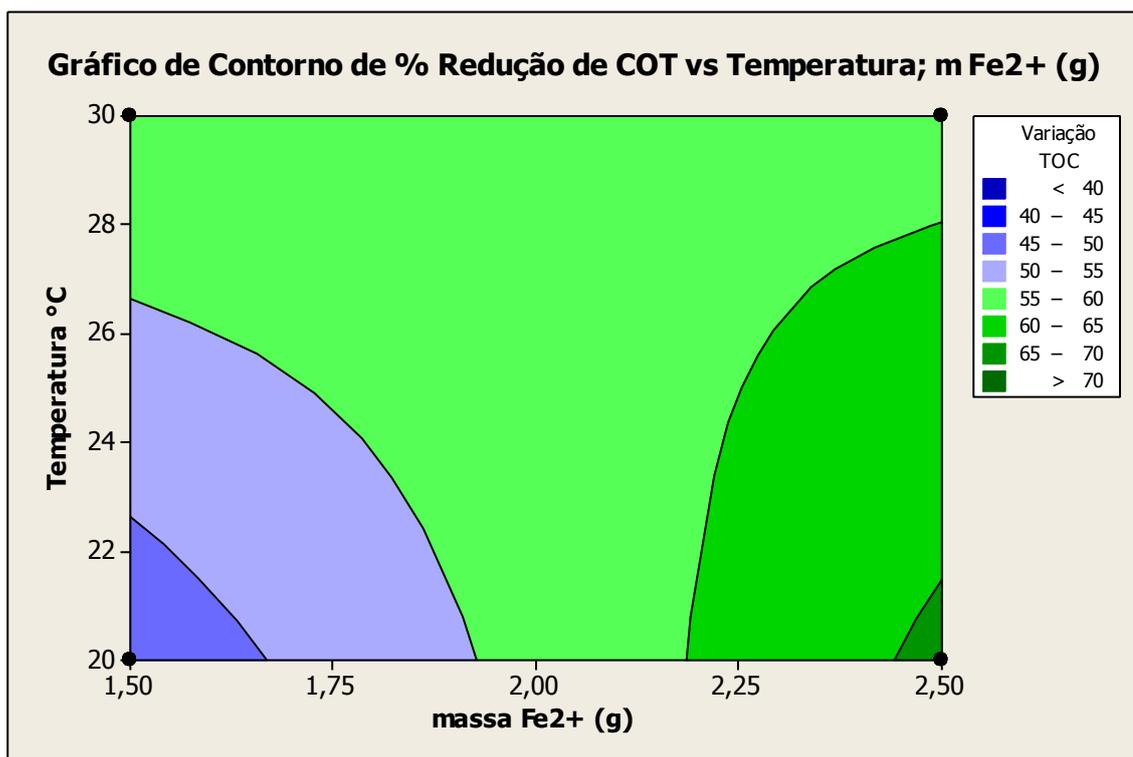


Figura 30 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus Temperatura e massa de Fe²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 30, representada pelo percentual de redução de COT em função da massa de Fe²⁺ e temperatura, pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe²⁺ e com a temperatura em nível baixo obtém-se porcentagem de redução de COT superior a 70%. Mas também é possível verificar que com baixa quantidade de Fe²⁺ e em temperatura baixa o percentual de redução do COT é inferior a 45%. Esse efeito antagônico também pode ser justificado pelo efeito significativo dessa variável (massa de ferro), discutido anteriormente, mascarando o efeito cinético da degradação com o aumento da temperatura.

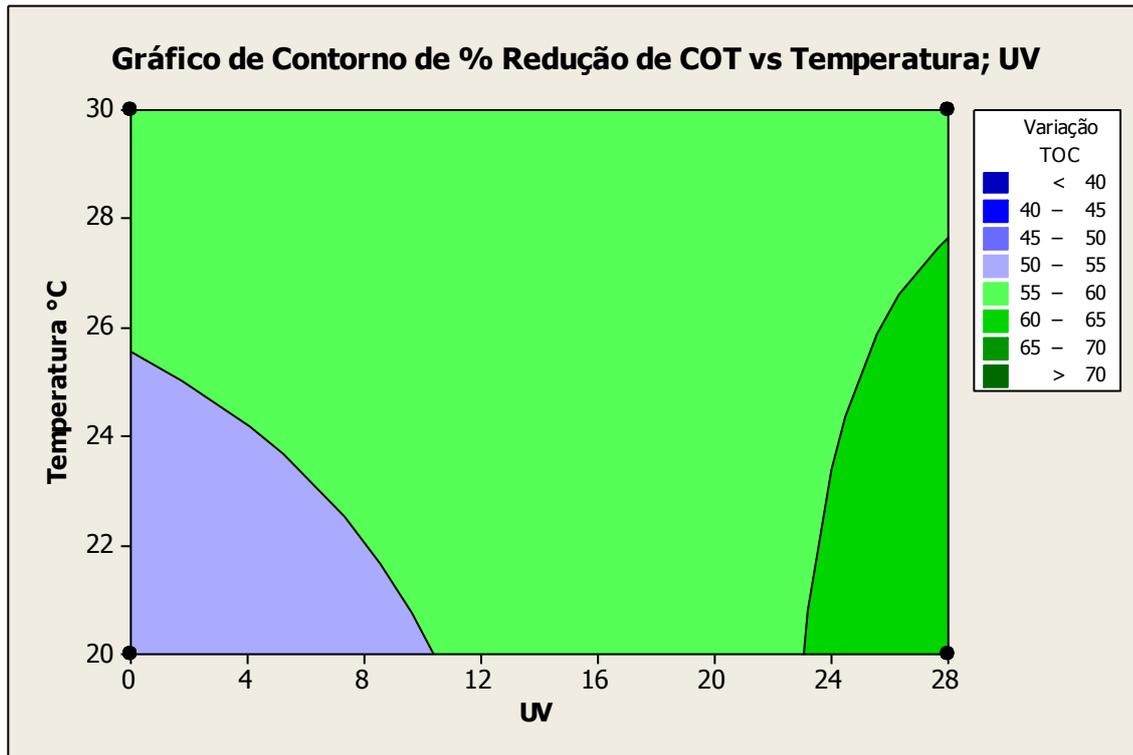


Figura 31 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus Temperatura e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 31, representada pelo percentual de redução de COT em função em função da potência de UV e temperatura, pode-se observar que combinando valores mais altos de potência de UV com temperaturas de 20 a 28°C, obtém-se uma resposta de redução de COT, em porcentagem, de 65 a 70%.

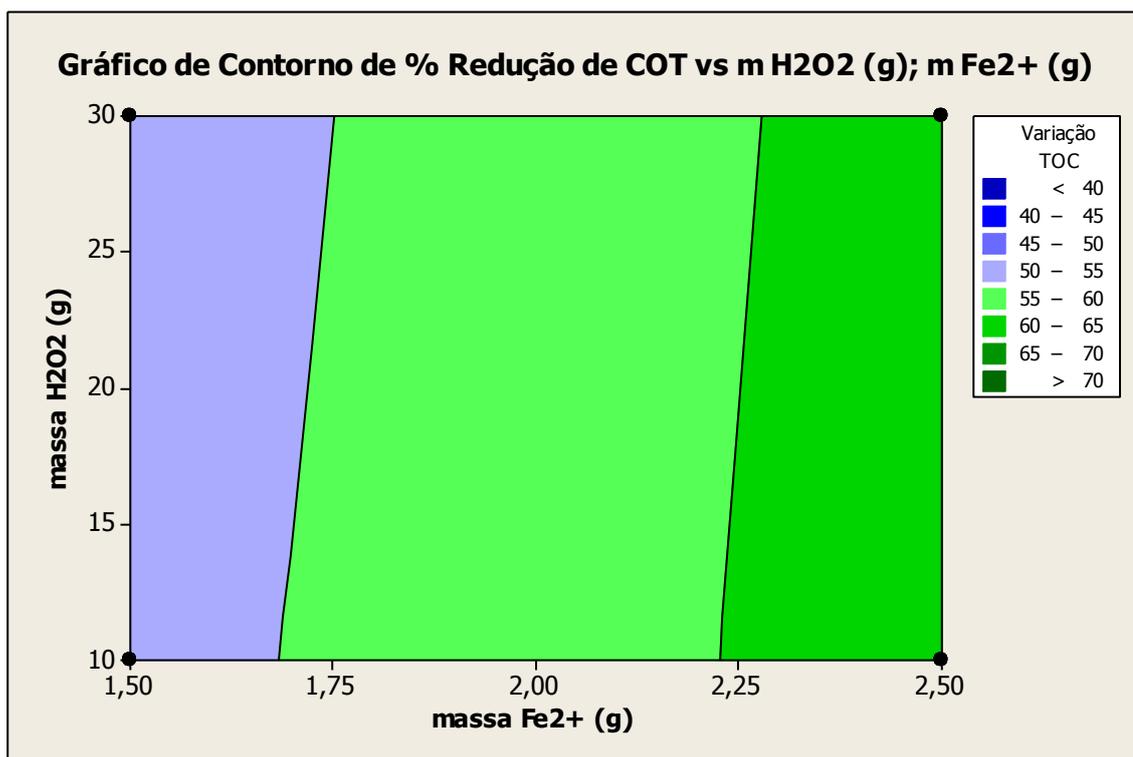


Figura 32 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus massa de H_2O_2 (g) e massa de Fe^{2+} para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 32, representada pelo percentual de redução de COT em função da massa de H_2O_2 e da massa de Fe^{2+} (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe^{2+} aliada a maiores ou menores quantidades de H_2O_2 apresentou resultados de percentagem de redução de COT entre 65 e 70%. É possível verificar que tanto em baixo como em alto nível a degradação é similar. Isso comprova que a quantidade de peróxido não foi significativa para a quantidade de efluente tratado.

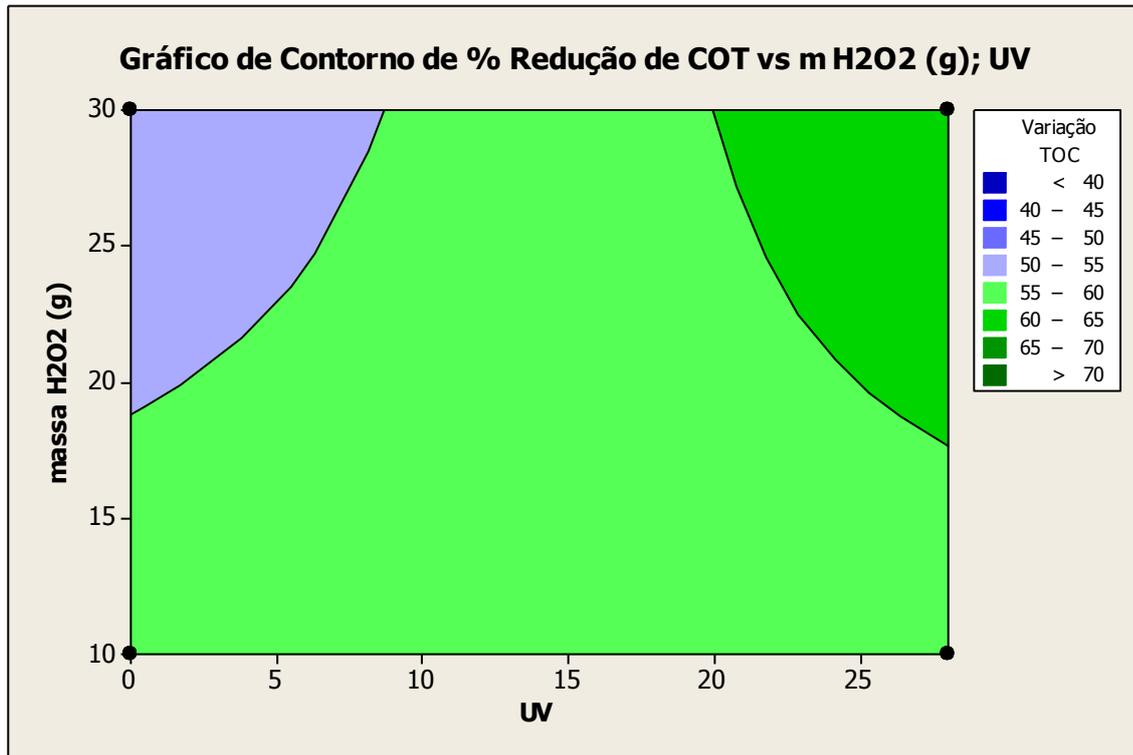


Figura 33 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus massa de H₂O₂ (g) e UV para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 33, representada pelo percentual de redução de COT em função da massa de H₂O₂ (g) e UV, pode-se observar que o aumento da quantidade de H₂O₂ e com a potência de UV em nível alto obtém-se porcentagem de redução de COT de 65 a 70%. Esse sinergismo pode ser verificado pela Equação 9, pois o peróxido de hidrogênio utiliza a energia absorvida da radiação ultravioleta para a formação de dois radicais •OH.



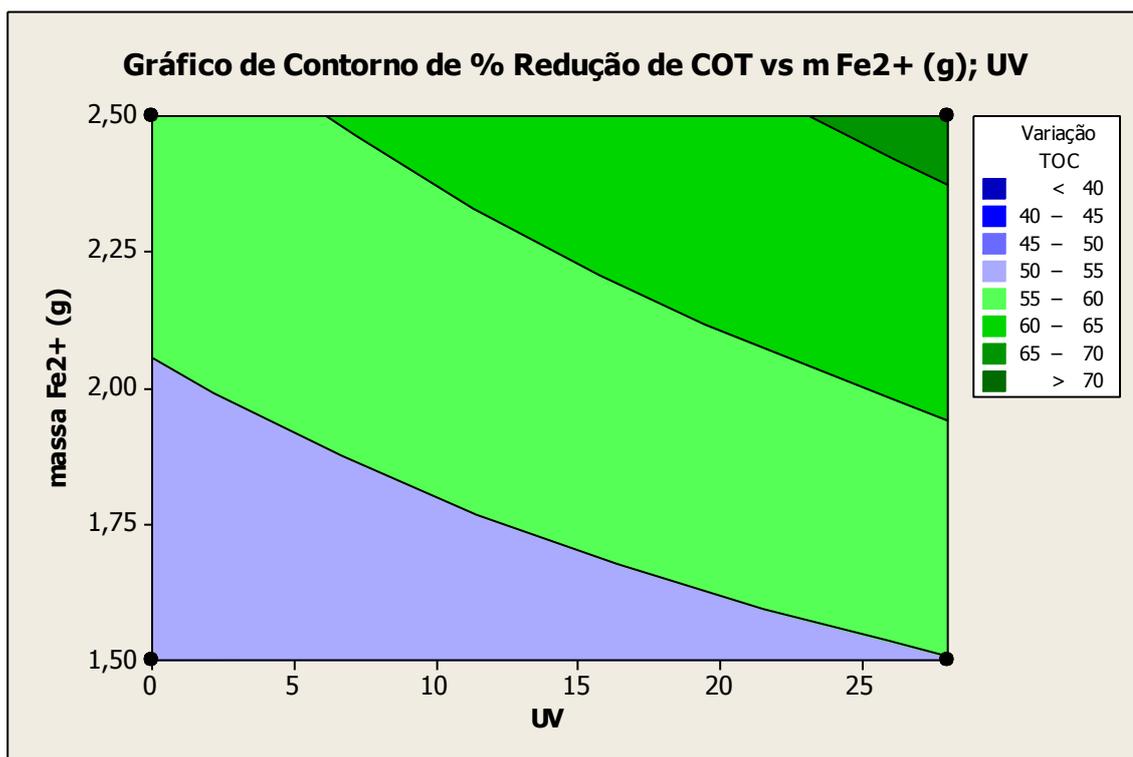


Figura 34 – Superfície de contorno para o percentual de redução do COT versus massa de Fe²⁺ (g) e UV para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 34, representada pelo percentual de redução de COT em função da potência de UV e massa de Fe²⁺ (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe²⁺ aliada a maior potência de UV apresentou resultados de porcentagem de redução de COT maiores que 70 %.

5.4 Degradação do Fenbendazol para a matriz L₁₆ de Taguchi

A Tabela 20 mostra os resultados da porcentagem de degradação do princípio ativo Fenbendazol, obtidos com as condições experimentais propostas na matriz de Taguchi L₁₆. Foram efetuados 16 experimentos com suas respectivas replicatas, utilizando 5 fatores (temperatura, pH, mH₂O₂ g, mFe²⁺ g e UV). O percentual de degradação do Fenbendazol para cada experimento foi calculado em função da área do pico da amostra *in natura* e da área do pico da amostra obtida após 60 minutos de reação.

Tabela 20 – Variação do percentual de degradação de Fenbendazol em função dos fatores e níveis para a matriz de Taguchi L₁₆ para o efluente farmacêutico tratado por processo Fenton e Foto-Fenton.

| Exp | A | B | AB | C | AC | BC | DE | D | AD | BD | CE | CD | BE | AE | E | % Degradação Fenbendazol | | |
|-----|---|---|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|---|--------------------------|----------|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | 1° | 2° | Valor |
| | | | | | | | | | | | | | | | | Conjunto | Conjunto | Médio |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 31,4 | 36,9 | 34,1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 68,1 | 68,4 | 68,2 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 62,9 | 64,1 | 63,5 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 64,9 | 65,6 | 65,3 |
| 5 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 43,7 | 44,6 | 44,1 |
| 6 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 54,3 | 56,3 | 55,3 |
| 7 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 37,9 | 40,5 | 39,2 |
| 8 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 76,0 | 79,5 | 77,8 |
| 9 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 50,8 | 52,1 | 51,5 |
| 10 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 59,1 | 59,2 | 59,2 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 50,9 | 50,8 | 50,9 |
| 12 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 70,4 | 71,2 | 70,8 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 72,3 | 74,3 | 73,3 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 52,1 | 52,0 | 52,1 |
| 15 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 46,5 | 50,1 | 48,3 |
| 16 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 41,0 | 41,2 | 41,1 |

De uma forma geral, os resultados do planejamento da Tabela 20 variaram de 31,4 a 79,5 % em média, em função das variações dos níveis dos fatores. Observa-se que o

experimento 8 apresentou o maior percentual de degradação de Fenbendazol, sendo reproduzido tanto no 1º conjunto (76,0%) quanto no 2º conjunto (79,5%), tendo um valor médio de 77,8%.

A Figura 35 mostra o gráfico de probabilidade normal dos percentuais de degradação de Fenbendazol, obtidos no tratamento do efluente farmacêutico, conforme matriz L_{16} de Taguchi. Verifica-se um comportamento normal com pontos distribuídos ao longo da reta, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos.

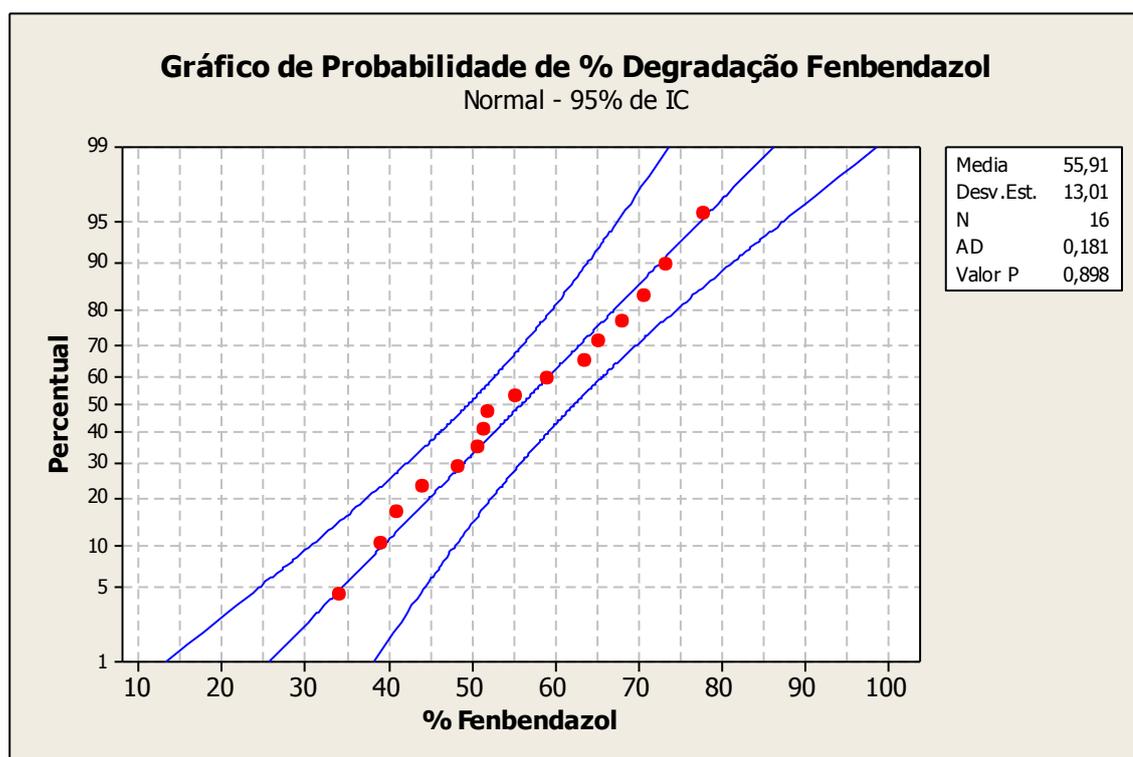


Figura 35 – Probabilidade normal do percentual de degradação do Fenbendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L_{16} para o efluente farmacêutico tratado com os processos Fenton e Foto-Fenton.

Analisando-se a probabilidade normal pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados, provenientes da matriz L_{16} de Taguchi, possuem comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003), confirmada pela distribuição do histograma da Figura 37. Os valores estão distribuídos com uma boa simetria, mostrando boa confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS et al., 2003).

Na Figura 36 pode-se observar ainda, que o percentual médio de degradação do Fenbendazol do efluente foi da ordem de 55,91 % com desvio padrão de 13,01% (considerando os erros sistemáticos inerente do processo), para um tempo de reação de 60 minutos para todos os experimentos. Também pode ser observado um comportamento gaussiano, com um valor mínimo de 31,4 e um valor máximo de 79,5 %, aproximadamente, como analisado anteriormente.

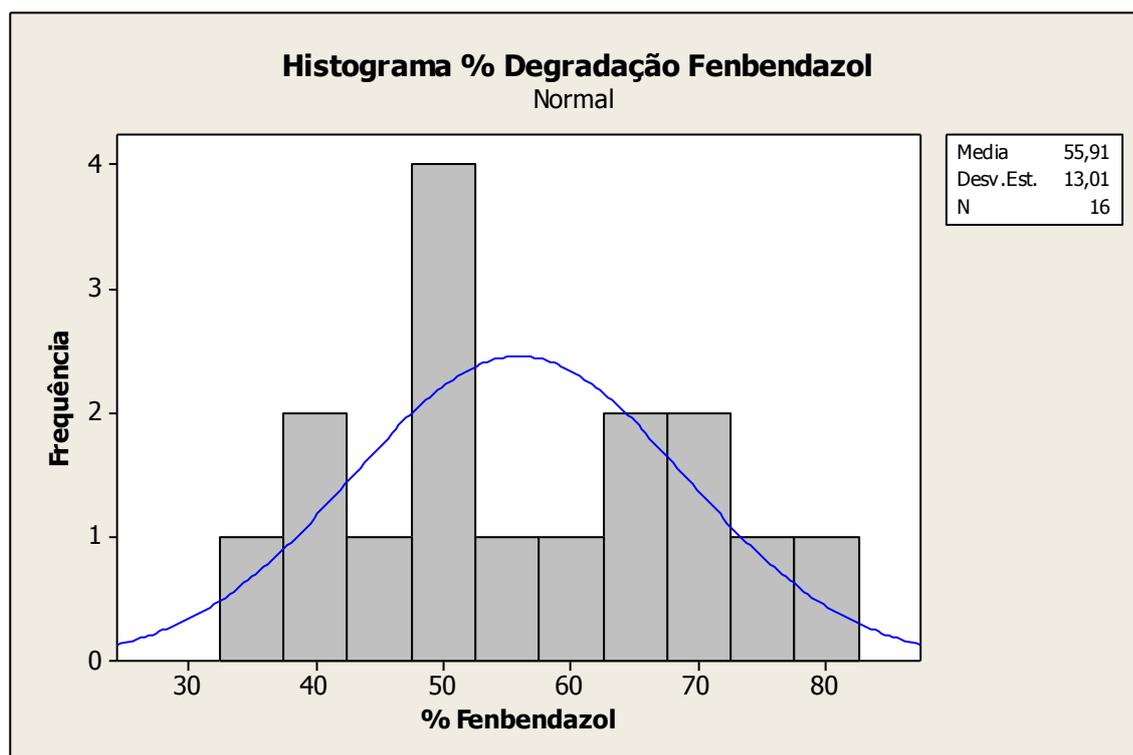


Figura 36 – Histograma para o percentual de degradação do Fenbendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L_{16} no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton.

A Figura 37 mostra o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas (% degradação do Fenbendazol), para o planejamento L_{16} .

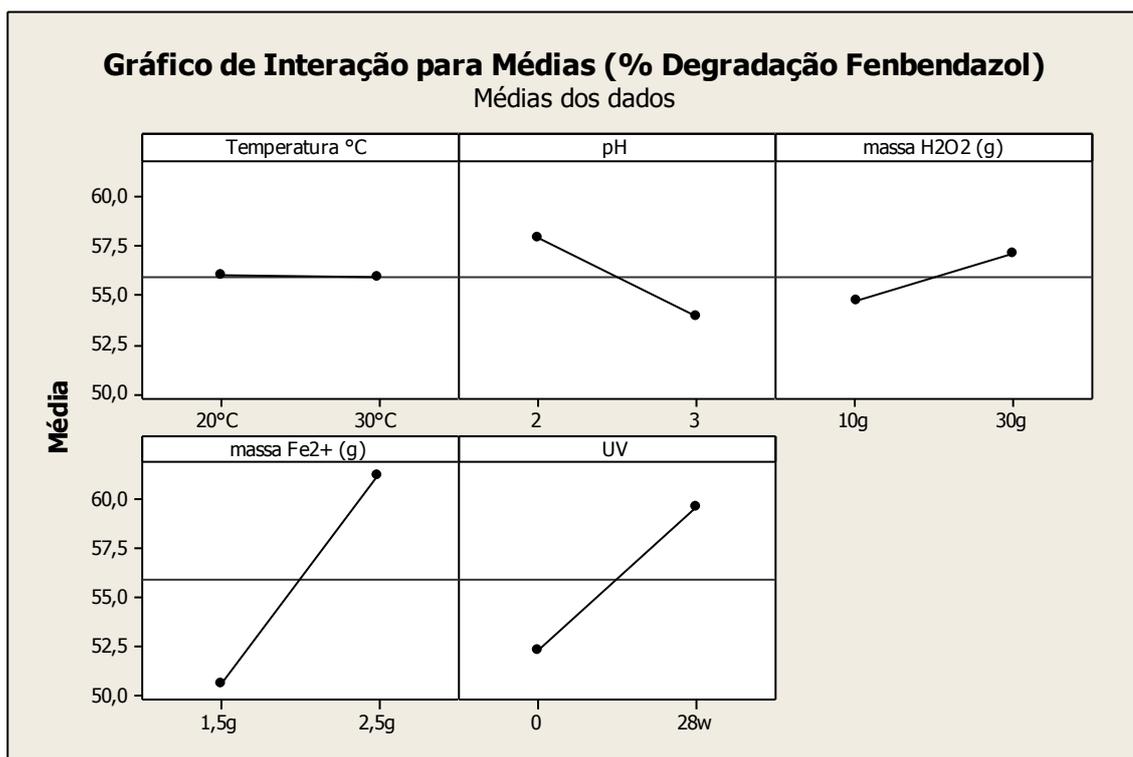


Figura 37 – Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de degradação do Fenbendazol) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico segundo matriz de Taguchi L_{16} .

Na Figura 37 é possível visualizar a melhor configuração experimental segundo os efeitos principais dos fatores Temperatura, pH, massa H_2O_2 g, massa Fe^{2+} g e UV (A, B, C, D e E, respectivamente). Visando aumentar o valor da variável-resposta (% degradação do Fenbendazol) deve-se buscar a seguinte configuração: nível alto para fatores massa Fe^{2+} g (D), massa H_2O_2 g (C) e potência de UV (E) e nível baixo para o fator pH (B). O fator Temperatura (A) não influi no percentual de degradação do Fenbendazol. Deve-se levar em consideração que a análise dos efeitos principais não leva em consideração as interações entre os fatores. A Figura 39 mostra o gráfico de interações dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à porcentagem de degradação do Fenbendazol.

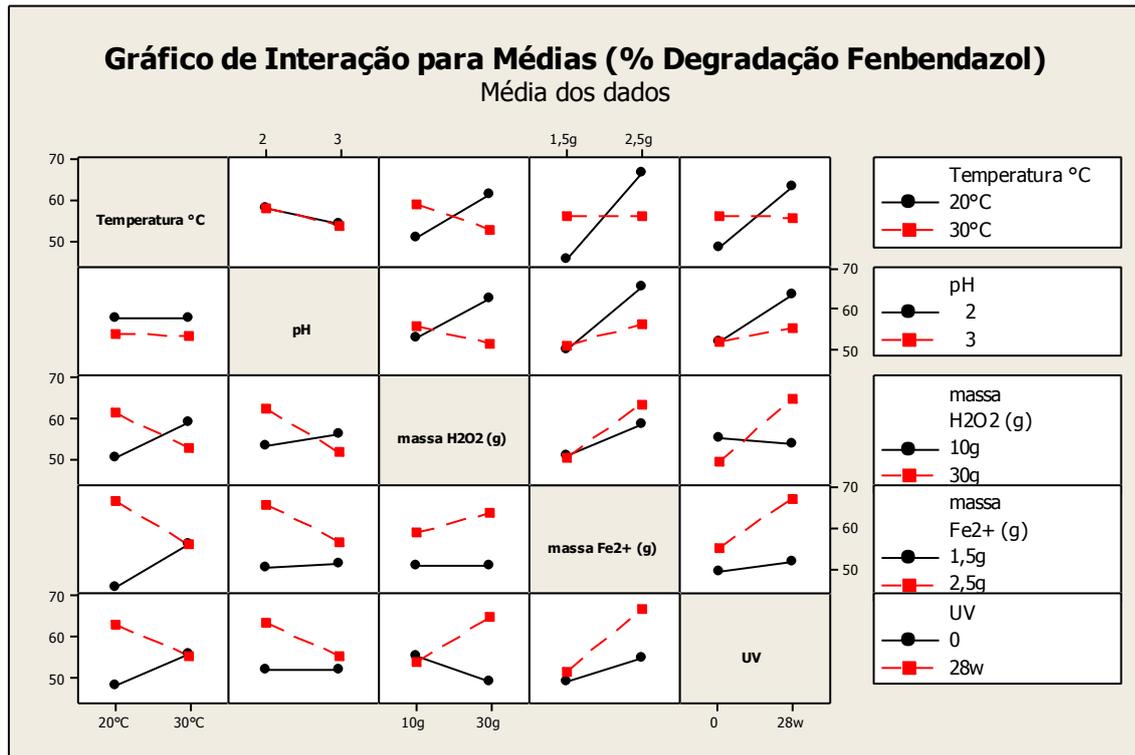


Figura 38 – Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à porcentagem de degradação de Fenbendazol.

Conforme Figura 38, verifica-se que há interação entre os fatores temperatura (A) e massa de Fe^{2+} (D) (interação AD), fatores temperatura (A) e massa de H_2O_2 (C) (interação AC), fatores pH (B) e massa de H_2O_2 (C) (interação BC), fatores massa de H_2O_2 (C) e UV (E) (interação CE) e fatores temperatura (A) e UV (E) (interação AE), sendo que as interações BC e AE não são tão significativas quanto as outras, uma vez que as retas se cruzam no prolongamento das mesmas. Verifica-se que não há interação entre os fatores A e B (interação AB), fatores B e D (interação BD), fatores B e E (interação BE), fatores C e D (interação CD) e fatores D e E (interação DE).

A Figura 39 mostra o gráfico dos efeitos principais, em relação à razão sinal-ruído (S/N), dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton.

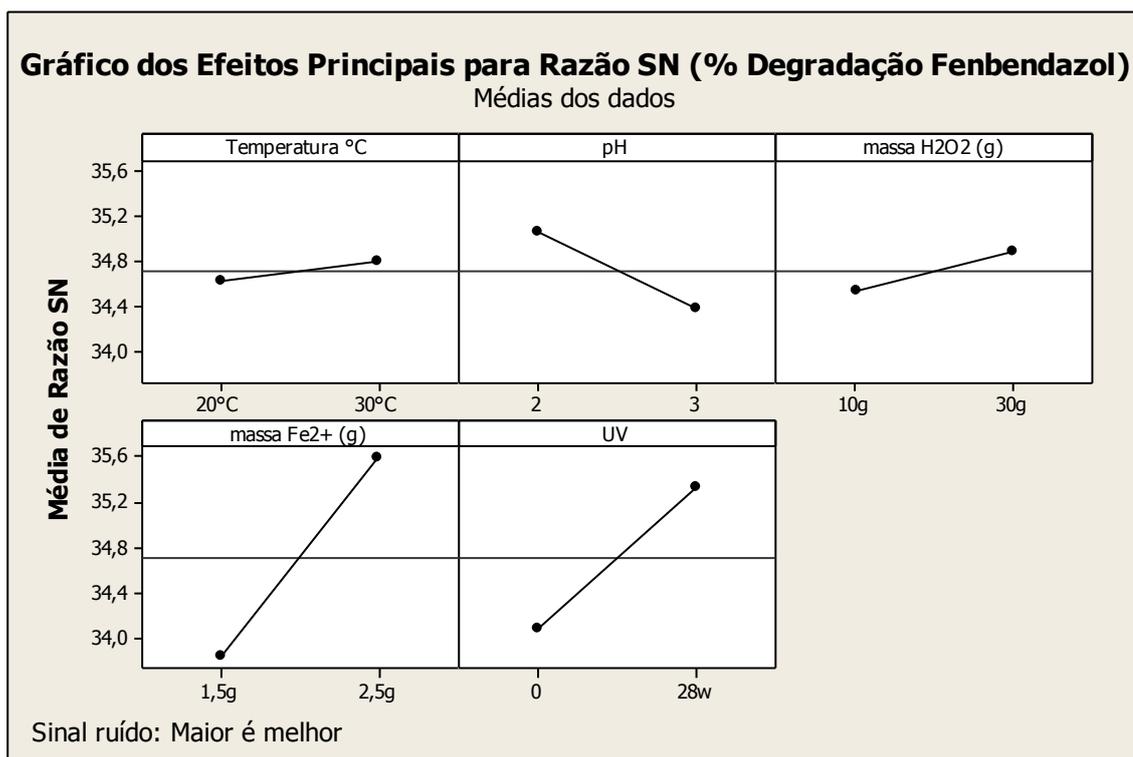


Figura 39 – Efeitos principais em relação á razão sinal-ruído (“ maior é melhor”) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton utilizando a matriz L_{16} de Taguchi.

Pela análise da razão sinal-ruído (S/N), a melhor configuração dos fatores é alcançada pelo seguinte ajuste: nível alto para os fatores A, D e E; e nível baixo para os fatores B e C, tendo como base de cálculo da S/N a situação “maior-é melhor”. Este ajuste é idêntico ao obtido pela análise dos fatores principais em relação a média das respostas (% degradação Fenbendazol), conforme Figura 39.

A Figura 40 mostra o gráfico de interações dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N), na situação “maior-é-melhor”.

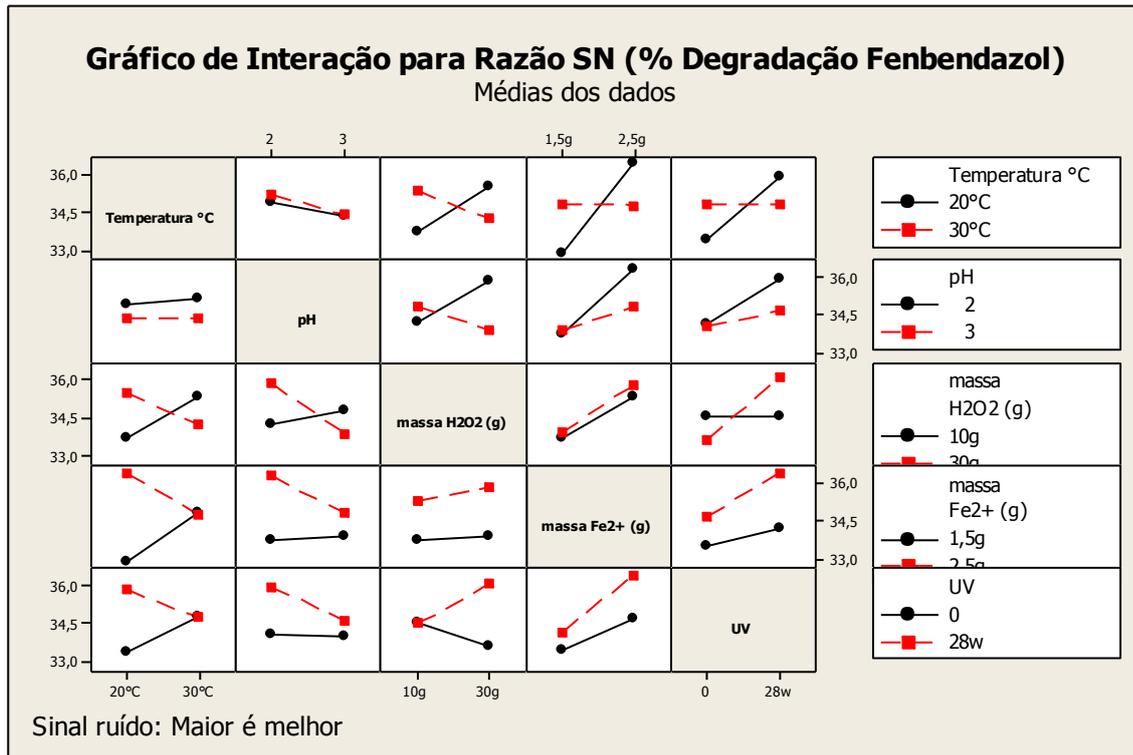


Figura 40 – Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N).

No estudo da variabilidade (Figura 40) do processo de tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton, verifica-se que há interação entre os fatores A e D (interação AD), fatores A e C (interação AC), fatores B e C (interação BC), fatores C e E (interação CE) e fatores A e E (interação AE), sendo que esta interação é mais pronunciada entre os fatores A e D (interação AD), uma vez que as retas se cruzam próximo ao centro de ambas.

A Tabela 21 apresenta a estimativa do coeficiente de regressão para o percentual de degradação do Fenbendazol. A Tabela 22 mostra a análise de Variância dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida (Taguchi L_{16}), em relação à variável-resposta porcentagem de degradação do Fenbendazol.

Tabela 21 – Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação na matriz de Taguchi L_{16} no tratamento do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida.

| Fonte | Coeficiente | SE*Coef. | T | p |
|-----------|-------------|----------|--------|-------|
| Constante | 55,9102 | 0,9432 | 59,278 | 0,000 |
| A | 0,0382 | 0,9432 | 0,041 | 0,971 |
| B | 2,0177 | 0,9432 | 2,139 | 0,166 |
| C | -1,1873 | 0,9432 | -1,259 | 0,335 |
| D | -5,2941 | 0,9432 | -5,613 | 0,030 |
| E | -3,6269 | 0,9432 | -3,845 | 0,061 |
| AC | -4,3033 | 0,9432 | -4,563 | 0,045 |
| AD | -5,4010 | 0,9432 | -5,726 | 0,029 |
| AE | -3,8500 | 0,9432 | -4,082 | 0,055 |
| BC | -3,4914 | 0,9432 | -3,702 | 0,066 |
| BD | -2,6331 | 0,9432 | -2,792 | 0,108 |
| BE | -1,9443 | 0,9432 | -2,061 | 0,175 |
| CE | 4,3708 | 0,9432 | 4,634 | 0,044 |
| DE | 2,3797 | 0,9432 | 2,523 | 0,128 |

*SE = Desvio Padrão do Coeficiente

Sendo: $S = 3,773$; $R-SQ = 98,9\%$ $R-Sq(adj) = 91,6\%$

O modelo obtido (Tabela 22) consegue explicar 98,9% da variabilidade do processo. Conforme dados gerados pela ANOVA mostrados na Tabela 25, verifica-se que os fatores B, D e E são estatisticamente significativos ($F > 2$), com grau de confiança de 83,4 %, 97,0 %, 93,9 %, respectivamente. Verifica-se também que os fatores A e C pouco influenciam sobre a variável-resposta (porcentagem de degradação do Fenbendazol), devido aos baixos valores apresentados pelo teste F ($F = 0,00$ e $F = 1,58$, onde estão esses valores, respectivamente). Comparando as informações do teste F é possível verificar que o fator D é 6,9 vezes mais significativo que o fator B e 2,1 vezes mais significativo que o fator E. O fator E é 3,2 vezes mais influente, na degradação percentual de Fenbendazol que o fator B.

Tabela 22 – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de percentual de degradação do Fenbendazol da matriz L_{16} de Taguchi.

| Fonte | Graus de Liberdade | Soma dos Quadrados | Soma Média dos Quadrados | F | p |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------------|-------|-------|
| A | 1 | 0,02 | 0,023 | 0,00 | 0,971 |
| B | 1 | 65,14 | 65,135 | 4,58 | 0,166 |
| C | 1 | 22,56 | 22,556 | 1,58 | 0,335 |
| D | 1 | 448,45 | 448,448 | 31,51 | 0,030 |
| E | 1 | 210,47 | 210,473 | 14,79 | 0,061 |
| AC | 1 | 296,30 | 296,298 | 20,82 | 0,045 |
| AD | 1 | 466,73 | 466,729 | 32,79 | 0,029 |
| AE | 1 | 237,16 | 237,158 | 16,66 | 0,055 |
| BC | 1 | 195,04 | 195,041 | 13,70 | 0,066 |
| BD | 1 | 110,93 | 110,930 | 7,79 | 0,108 |
| BE | 1 | 60,48 | 60,483 | 4,25 | 0,175 |
| CE | 1 | 305,66 | 305,664 | 21,48 | 0,044 |
| DE | 1 | 90,61 | 90,610 | 6,37 | 0,128 |
| Erro Residual | 2 | 28,47 | 14,233 | | |
| Total | 15 | 2538,02 | | | |

Pela ANOVA (Tabela 22) constata-se efeito de antagonismo nos processos de interação de segunda ordem, entre os fatores B e D (interação BD), uma vez que o valor do teste F da interação ($F = 7,79$) é menor que o valor apresentado pelo efeito principal D ($F = 31,51$); o mesmo efeito ocorre entre os fatores B e E (interação BE), uma vez que o valor do teste F da interação ($F = 4,25$) é menor que os valores apresentados pelos efeitos principais B ($F = 4,58$) e E ($F = 14,79$); também é observado efeito antagônico entre os fatores D e E (interação DE), pois o valor obtido no teste F para esta interação ($F = 6,37$) é menor que os valores de F dos efeitos principais D ($F = 31,51$) e E ($F = 14,79$). Para as interações de segunda ordem AC, AD, AE, BC e CE, no entanto, há efeito de sinergismo, uma vez que o valor de F destas interações são maiores que o valor de F apresentado por cada um de seus respectivos fatores.

As Figuras 41 e 42 mostram os cromatogramas da amostra inicial (efluente *in natura*), e amostra final (após 60 min de reação) do experimento onde se obteve o maior percentual de degradação do ativo Fenbendazol, da ordem de 77,8% (Tabela 21, experimento 8).

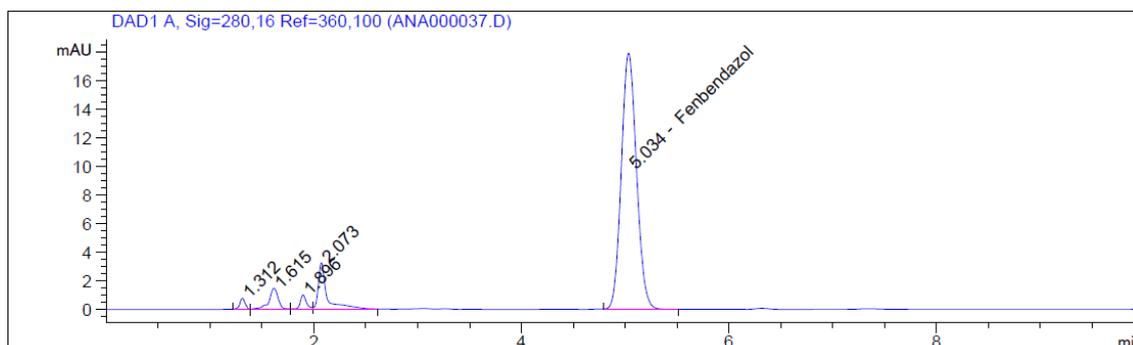


Figura 41 – Cromatograma da amostra inicial (Efluente *in natura*).

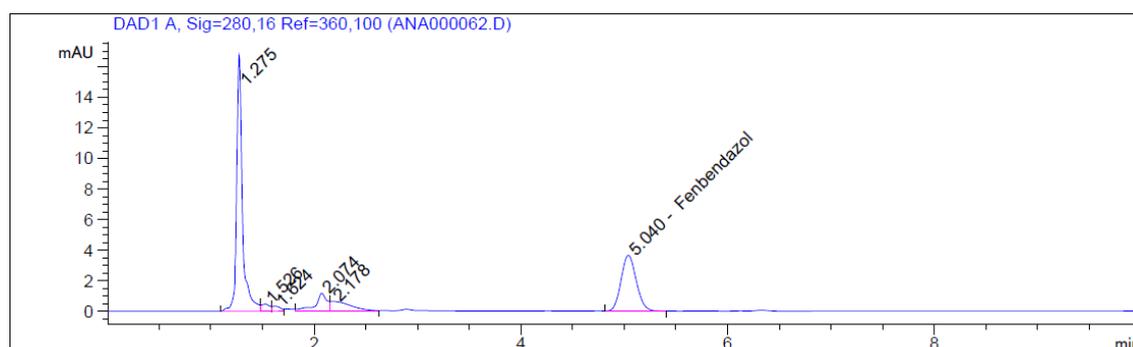


Figura 42 – Cromatograma da amostra final (após 60 minutos de reação) obtido no experimento 8 da matriz de Taguchi L₁₆.

Os cromatogramas das Figuras 41 e 42 evidenciam o percentual de degradação do Fenbendazol obtido no experimento 8 (Tabela 21), fato esse comprovado pela redução da carga orgânica. Nota-se, na Figura 42, uma redução na intensidade (mAU) e consequente redução da área do pico de Fenbendazol na amostra final, em relação ao pico de Fenbendazol da amostra inicial (Figura 41).

Para complementação das análises dos resultados da Tabela 20, foram plotados gráficos (Figuras de 43 a 52) de superfície de contorno da variável resposta, em função dos fatores Temperatura, pH, massa de H₂O₂, massa de Fe²⁺ e UV.

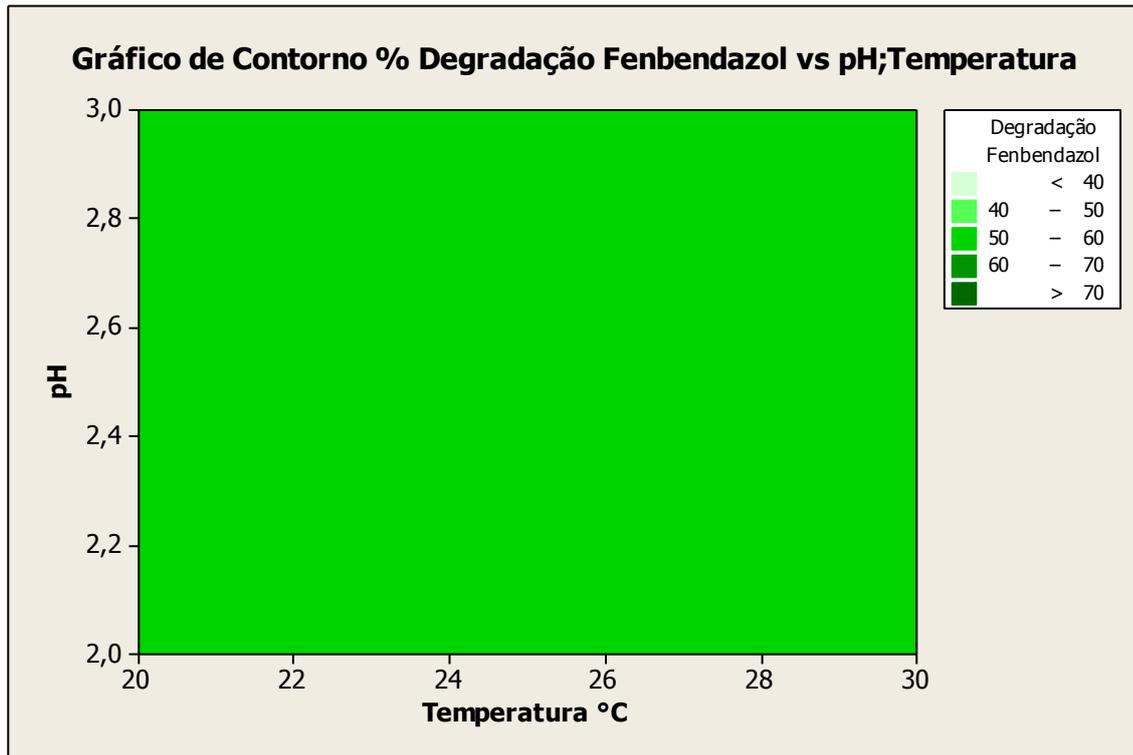


Figura 43 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e Temperatura para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton.

Na Figura 43, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função do pH e temperatura, pode-se observar que não há interação entre os fatores pH e temperatura. Obteve-se percentual de degradação de Fenbendazol de 50 a 60% independente dos níveis de pH e temperatura.

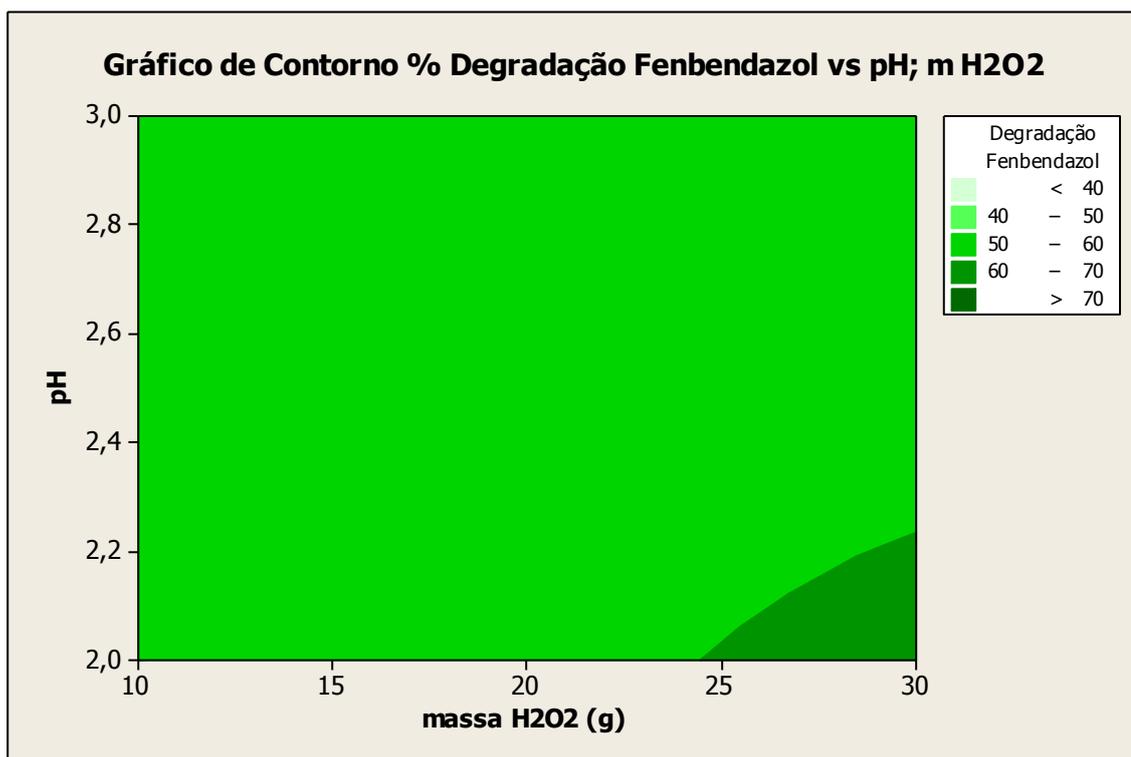


Figura 44 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e massa de H_2O_2 (g) para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton.

Na Figura 44, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função do pH e massa de H_2O_2 (g), pode-se observar que o aumento da massa de H_2O_2 em pH no nível baixo obtém-se resultados do percentual de degradação do Fenbendazol da ordem de 70%.

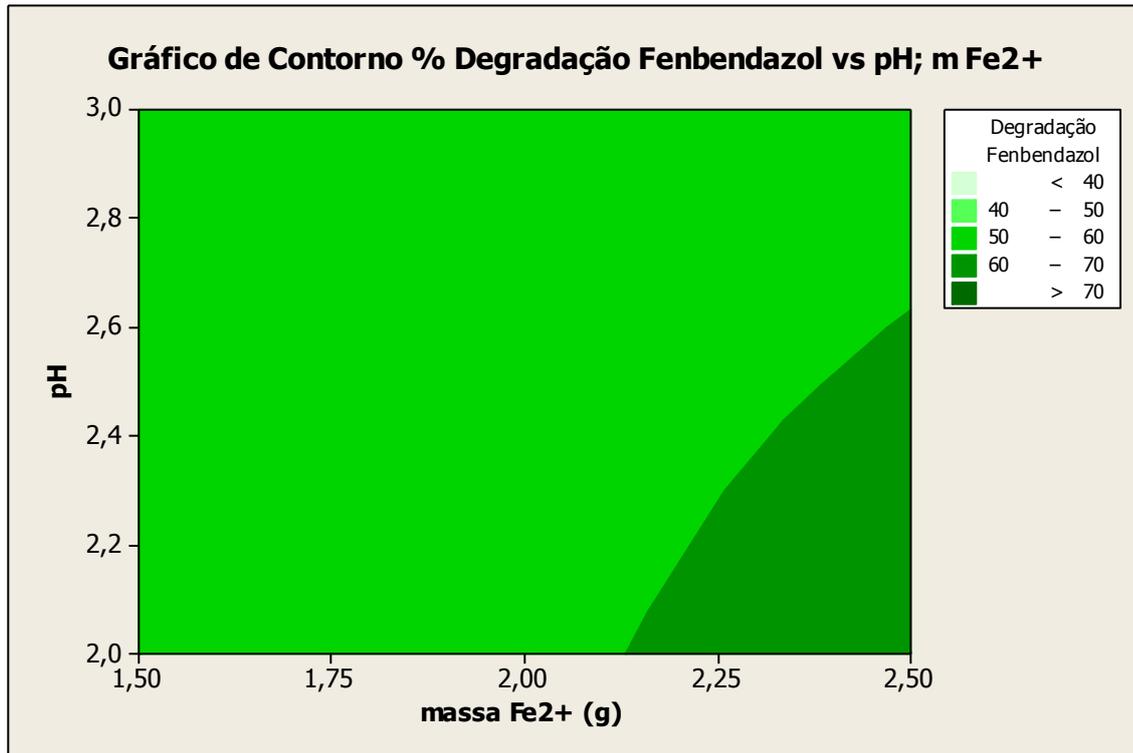


Figura 45 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e massa de Fe²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 45, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função do pH e massa de Fe²⁺ (g), pode-se observar que o aumento da massa de Fe²⁺ aliada a valores de pH entre 2 e 2,6; obtém-se resultados do percentual de degradação do Fenbendazol de superiores a 70%.

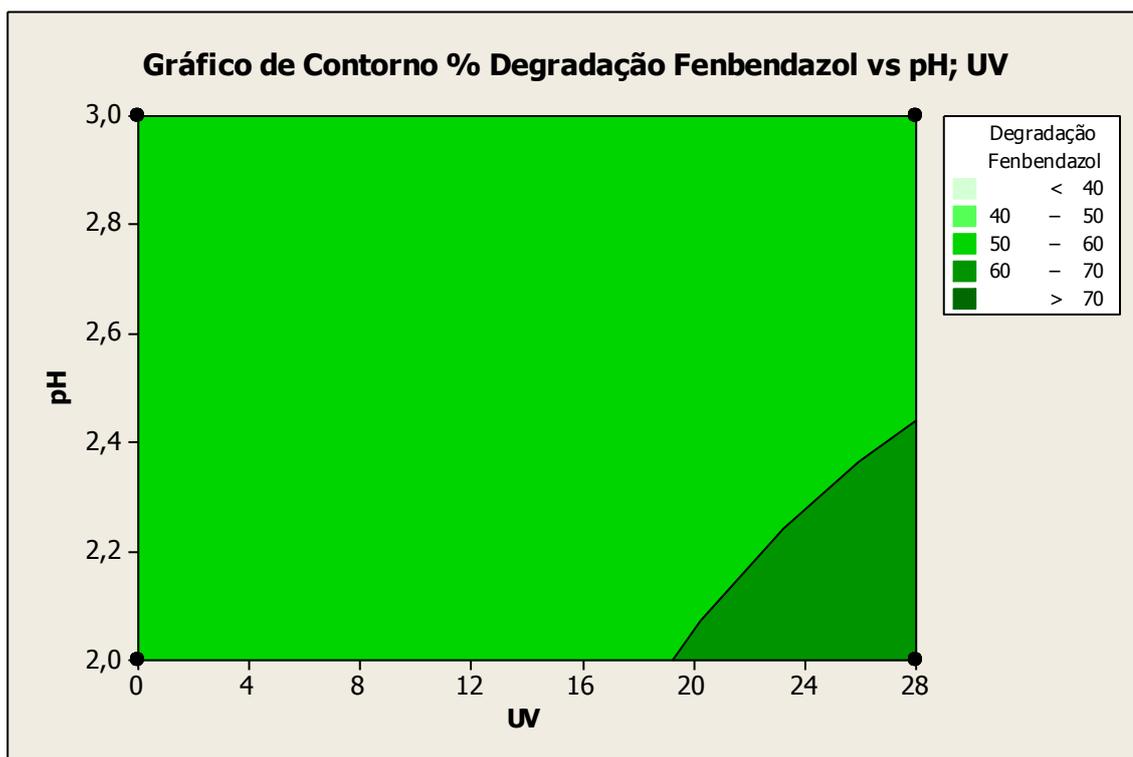


Figura 46 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus pH e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 46, representada pelo percentual de degradação de Fenbendazol em função da potência de UV e pH, pode-se observar que o aumento da potência de UV em pH no nível baixo proporciona resultados de porcentagem de degradação de Fenbendazol superiores a 70%.

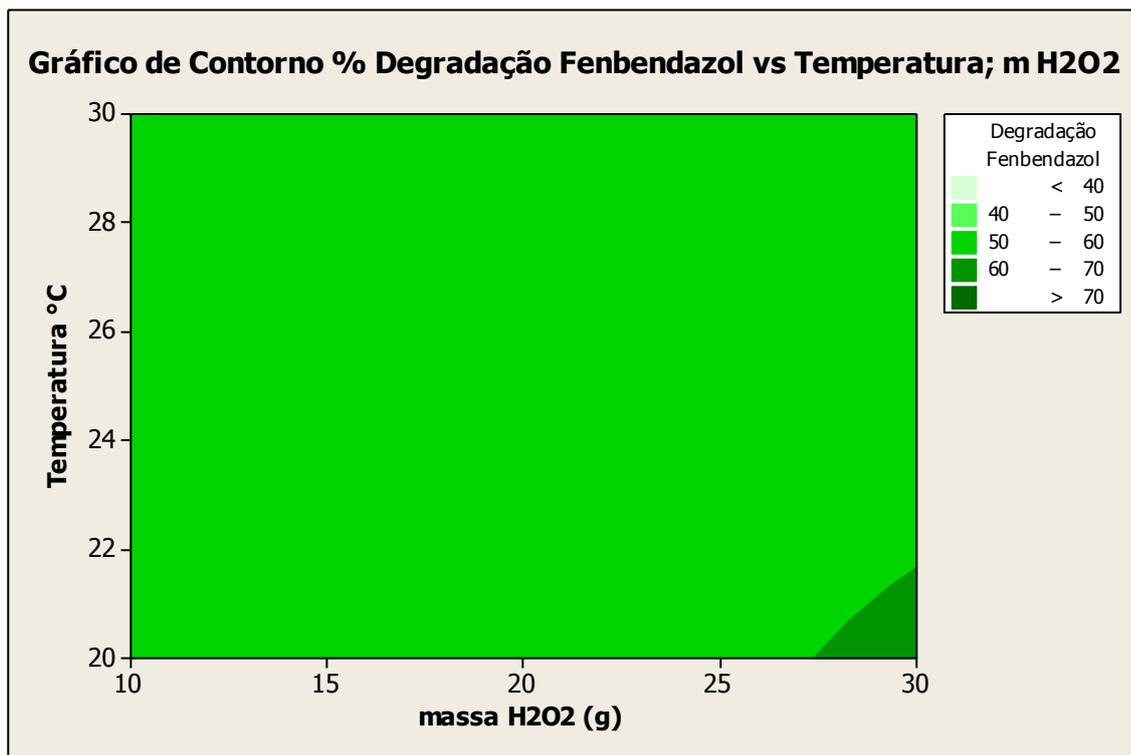


Figura 47 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus Temperatura e massa de H_2O_2 (g) para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 47, representada pelo percentual de degradação de Fenbendazol em função da potência da Temperatura e massa de H_2O_2 , pode-se observar que o aumento da quantidade de H_2O_2 em temperatura no nível baixo proporciona resultados de porcentagem de degradação de Fenbendazol da ordem de 70%.

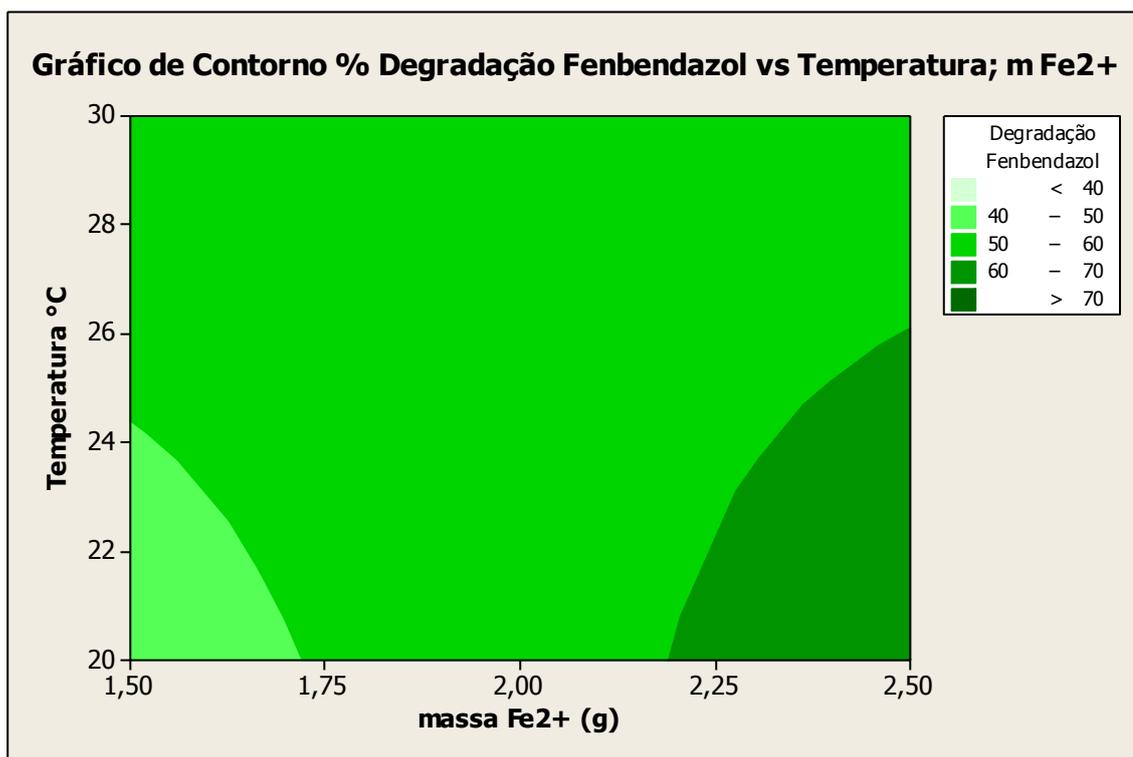


Figura 48 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus Temperatura e massa de Fe^{2+} (g) para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 48, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função da massa de Fe^{2+} e temperatura, pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe^{2+} e com temperatura entre 20 e 26°C obtém-se porcentagem de degradação do Fenbendazol acima de 70%. Mas também é possível verificar que com baixa quantidade de Fe^{2+} e em temperatura baixa o percentual de degradação do Fenbendazol é inferior a 50%.

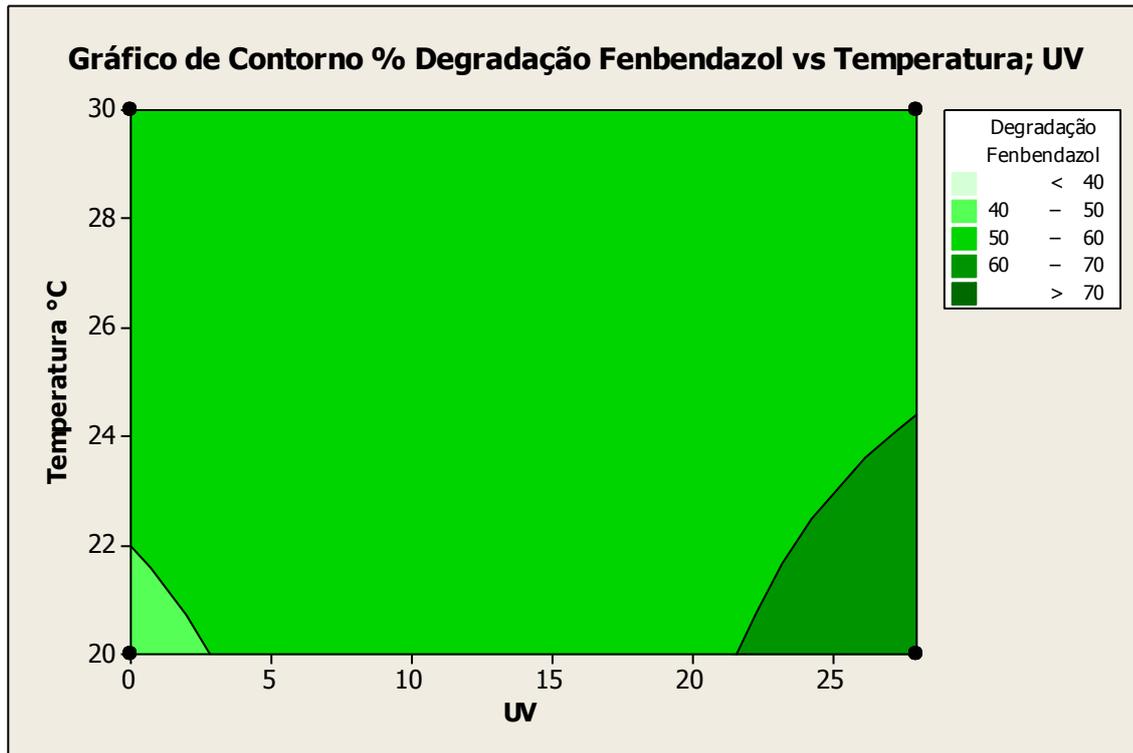


Figura 49 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus Temperatura e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 49, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função em função da potência de UV e temperatura, pode-se observar que combinando valores mais altos de potência de UV com temperatura no nível baixo, obtém-se uma resposta de degradação do Fenbendazol, em porcentagem, acima de 70%.

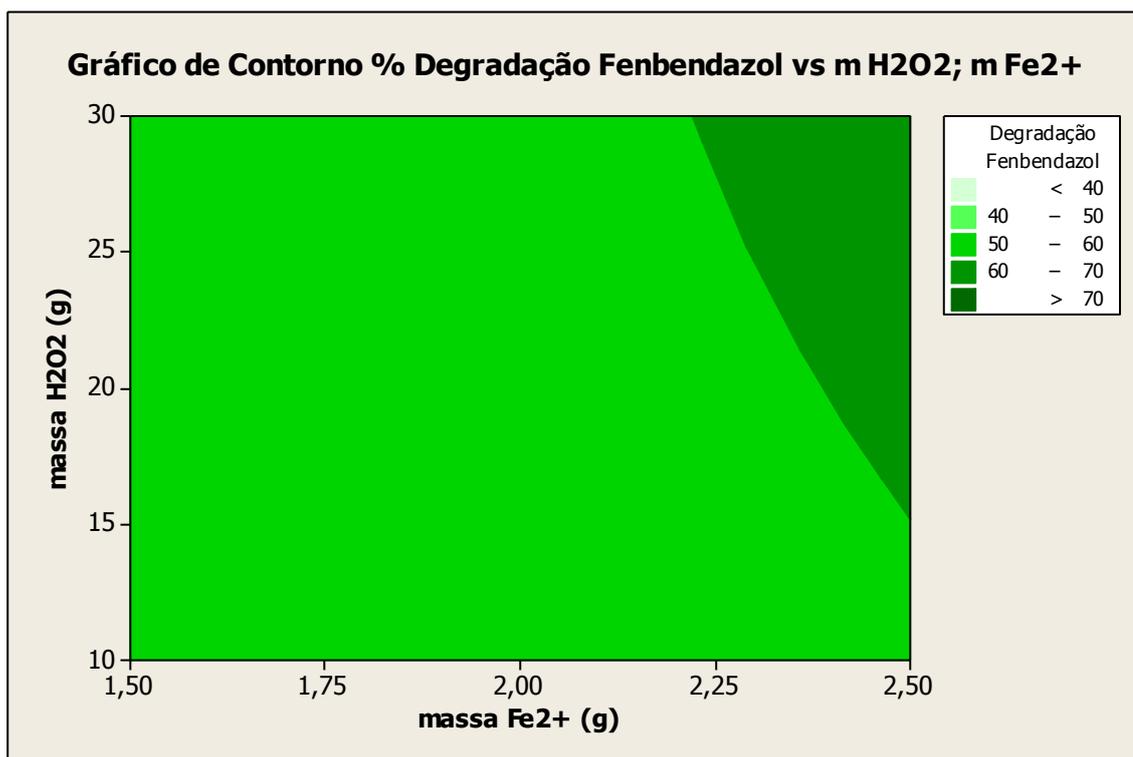


Figura 50 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus massa de H_2O_2 (g) e massa de Fe^{2+} para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 50, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função da massa de H_2O_2 e da massa de Fe^{2+} (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe^{2+} aliada a maiores quantidades de H_2O_2 apresentou resultados de porcentagem de degradação do Fenbendazol da ordem de 70%.

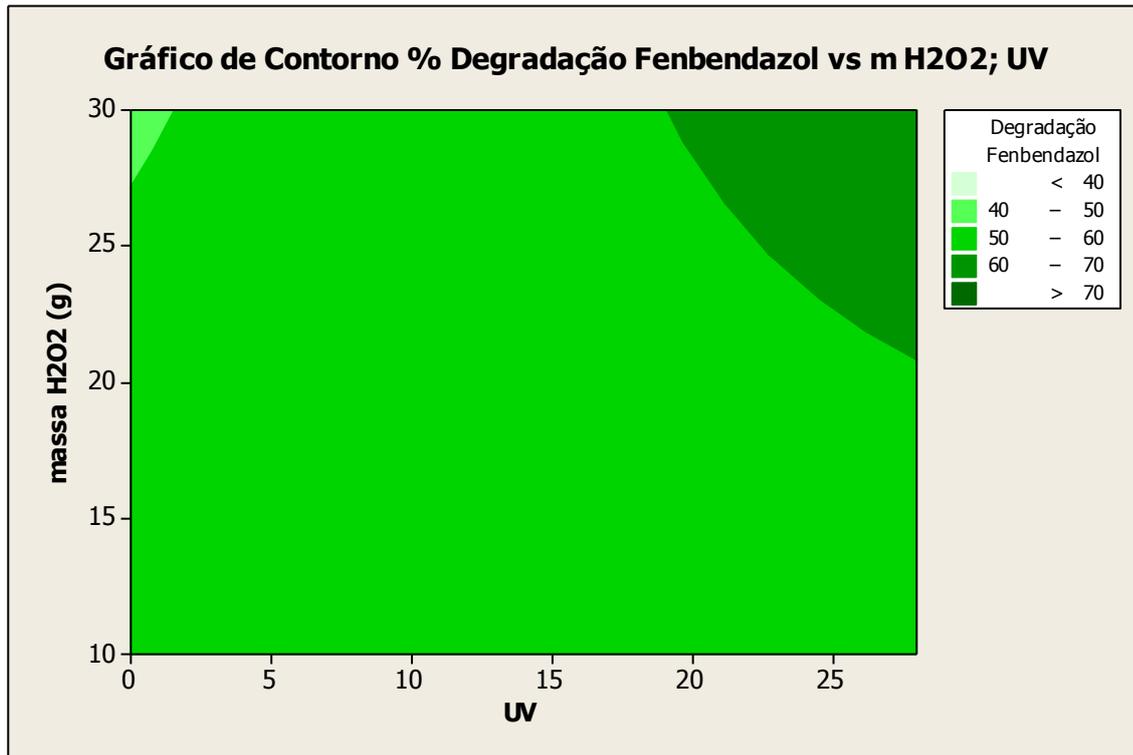


Figura 51 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus massa de H_2O_2 (g) e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 51, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função da massa de H_2O_2 (g) e UV, pode-se observar que o aumento da quantidade de H_2O_2 e com a potência de UV em nível alto obtém-se porcentagem de degradação do Fenbendazol superior a 70%. Observa-se o sinergismo entre o aumento da massa de peróxido de hidróxido aliada ao aumento da potência de UV que é justificado pela formação dos radicais hidroxila devido a radiação ultravioleta absorvida pelo peróxido de hidrogênio.

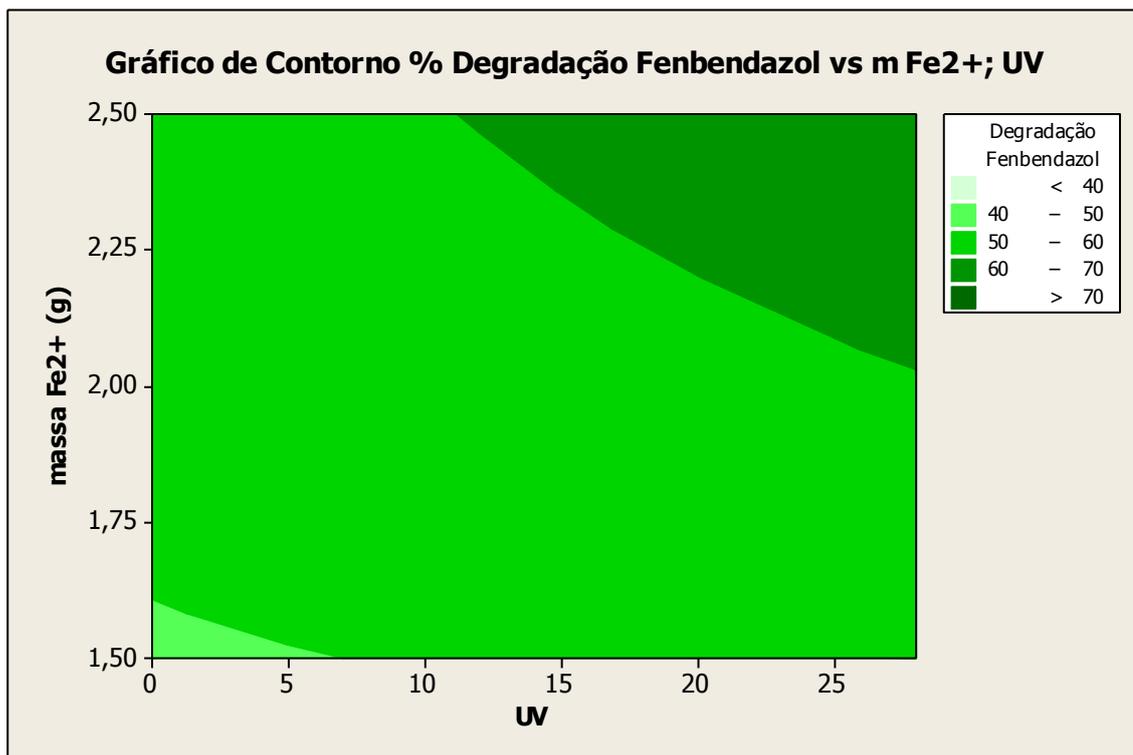


Figura 52 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Fenbendazol versus massa de Fe²⁺ (g) e UV para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 52, representada pelo percentual de degradação do Fenbendazol em função da potência de UV e massa de Fe²⁺ (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe²⁺ aliada a potência de UV entre 15 e 28 W apresentou resultados de porcentagem de degradação do Fenbendazol maiores que 70 %.

5.5 Degradação do Triclabendazol para a matriz L₁₆ de Taguchi

A Tabela 23 mostra os resultados da porcentagem de degradação do princípio ativo Triclabendazol, obtidos com as condições experimentais propostas na matriz de Taguchi L₁₆. Foram efetuados 16 experimentos com suas respectivas replicatas, utilizando 5 fatores (temperatura, pH, mH₂O₂ g, mFe²⁺ g e UV). O percentual de degradação do Triclabendazol para cada experimento foi calculado em função da área do pico da amostra *in natura* e da área do pico da amostra obtida após 60 minutos de reação.

Tabela 23 – Variação do percentual de degradação de Triclabendazol em função dos fatores e níveis para a matriz de Taguchi L₁₆ para o efluente farmacêutico tratado por processo Fenton e Foto-Fenton.

| Exp | A | B | AB | C | AC | BC | DE | D | AD | BD | CE | CD | BE | AE | E | % Degradação Triclabendazol | | |
|-----|---|---|----|---|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|---|-----------------------------|----------|-------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | 1° | 2° | Valor |
| | | | | | | | | | | | | | | | | Conjunto | Conjunto | Médio |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 30,9 | 34,9 | 32,9 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 83,4 | 83,5 | 83,5 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 70,5 | 71,3 | 70,9 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 80,7 | 82,1 | 81,4 |
| 5 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 49,2 | 50,3 | 49,7 |
| 6 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 62,7 | 68,0 | 65,3 |
| 7 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 48,6 | 48,6 | 48,6 |
| 8 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 91,1 | 91,9 | 91,5 |
| 9 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 58,2 | 59,1 | 58,7 |
| 10 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 71,3 | 78,7 | 75,0 |
| 11 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 55,5 | 56,3 | 55,9 |
| 12 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 87,0 | 87,3 | 87,1 |
| 13 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 88,2 | 90,3 | 89,3 |
| 14 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 59,6 | 60,8 | 60,2 |
| 15 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 54,1 | 55,3 | 54,7 |
| 16 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 39,6 | 43,8 | 41,7 |

De uma forma geral, os resultados do planejamento da Tabela 23 variaram de 30,9 a 91,9 % em média, em função das variações dos níveis dos fatores. Observa-se que o experimento 8 apresentou o maior percentual de degradação de Triclabendazol, sendo reproduzido tanto no 1º conjunto (91,1,0%) quanto no 2º conjunto (91,9%), tendo um valor médio de 91,5%.

A Figura 53 mostra o gráfico de probabilidade normal dos percentuais de degradação de Triclabendazol, obtidos no tratamento do efluente farmacêutico, conforme matriz L_{16} de Taguchi. Verifica-se um comportamento normal com pontos distribuídos ao longo da reta, garantindo boa qualidade dos dados experimentais obtidos.

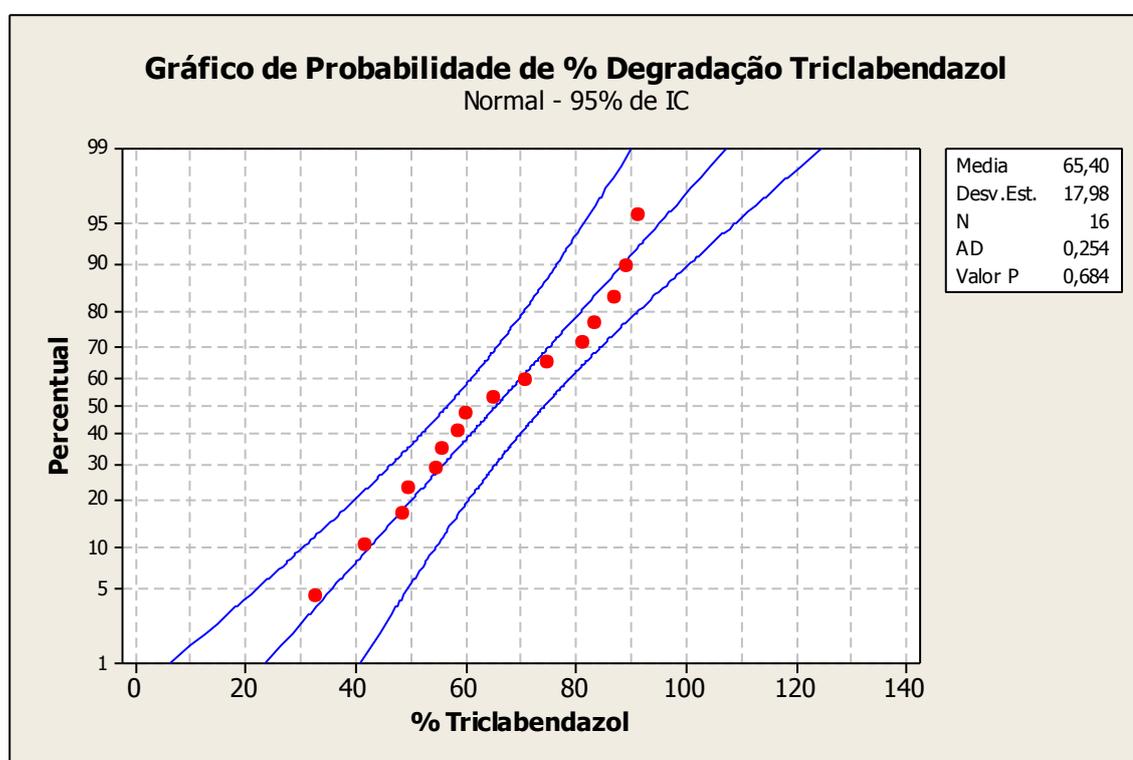


Figura 53 – Probabilidade normal do percentual de degradação do Triclabendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L_{16} para o efluente farmacêutico tratado com os processos Fenton e Foto-Fenton.

Analisando-se a probabilidade normal pode-se verificar que a maior parte dos pontos experimentais analisados, provenientes da matriz L_{16} de Taguchi, possuem comportamento gaussiano, em que as covariâncias observadas apresentaram significativo ajuste linear (BRUNS et al., 2003), confirmada pela distribuição do histograma da Figura

56. Os valores estão distribuídos com uma boa simetria, mostrando boa confiabilidade dos pontos experimentais gerados (BRUNS et al., 2003).

Na Figura 53 pode-se observar ainda, que o percentual médio de degradação do Triclabendazol do efluente foi da ordem de 65,40 % com desvio padrão de 17,98% (considerando os erros sistemáticos inerente do processo), para um tempo de reação de 60 minutos para todos os experimentos. Também pode ser observado um comportamento gaussiano, com um valor mínimo de 30,9 e um valor máximo de 91,9 %, aproximadamente, como analisado anteriormente.

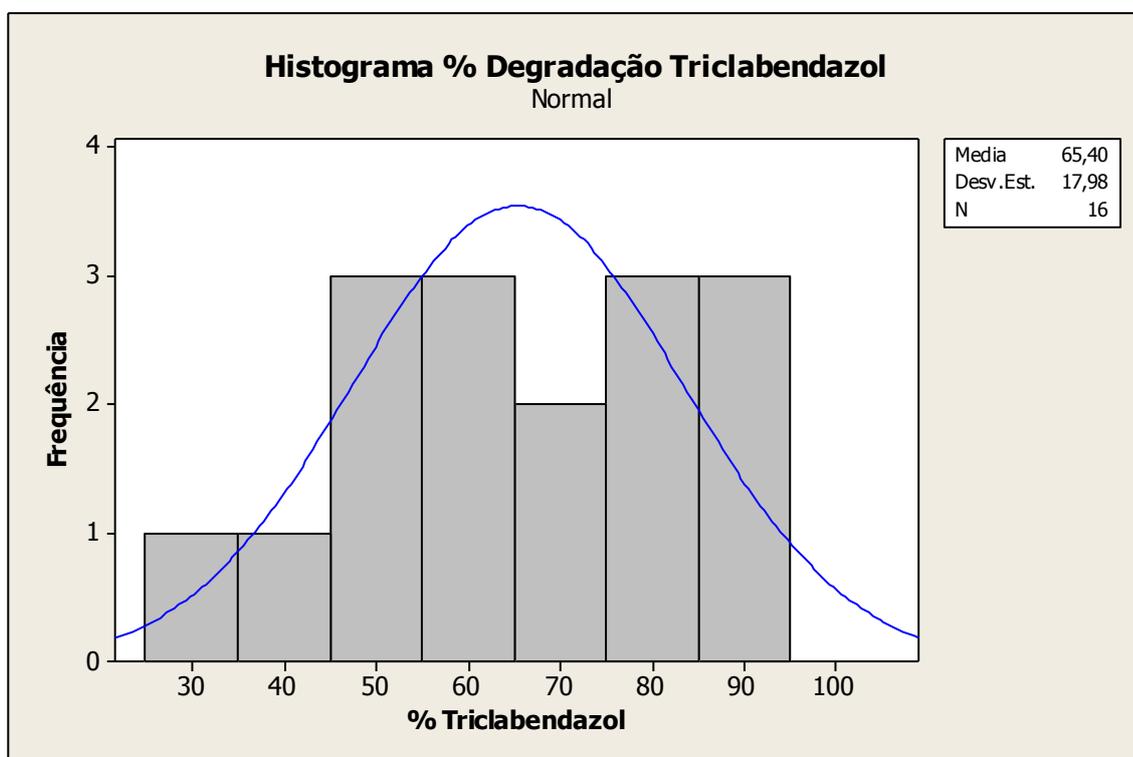


Figura 54 – Histograma para o percentual de degradação do Triclabendazol dos experimentos da matriz de Taguchi L_{16} no tratamento do efluente farmacêutico por processo Fenton e Foto-Fenton.

A Figura 54 mostra o gráfico dos efeitos principais em relação à média das respostas (% degradação do Triclabendazol), para o planejamento L_{16} .

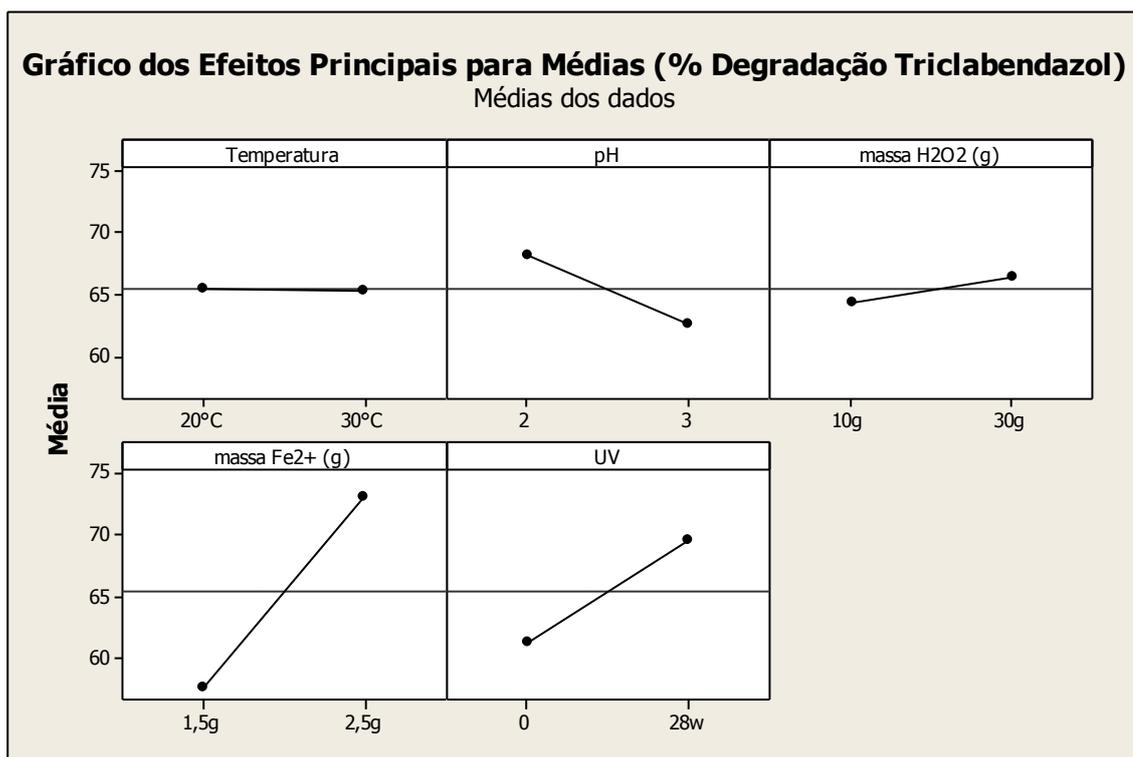


Figura 55 – Efeitos principais em relação à média das respostas (porcentagem de degradação do Triclabendazol) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico segundo matriz de Taguchi L_{16} .

Na Figura 55 é possível visualizar a melhor configuração experimental segundo os efeitos principais dos fatores Temperatura, pH, massa H_2O_2 g, massa Fe^{2+} g e UV (A, B, C, D e E, respectivamente). Visando aumentar o valor da variável-resposta (% degradação do Triclabendazol) deve-se buscar a seguinte configuração: nível alto para fatores massa Fe^{2+} g (D), massa H_2O_2 g (C) e potência de UV (E) e nível baixo para o fator pH (B). O fator Temperatura (A) não influi no percentual de degradação do Triclabendazol. Deve-se levar em consideração que a análise dos efeitos principais não leva em consideração as interações entre os fatores. A Figura 56 mostra o gráfico de interações dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à porcentagem de degradação do Triclabendazol.

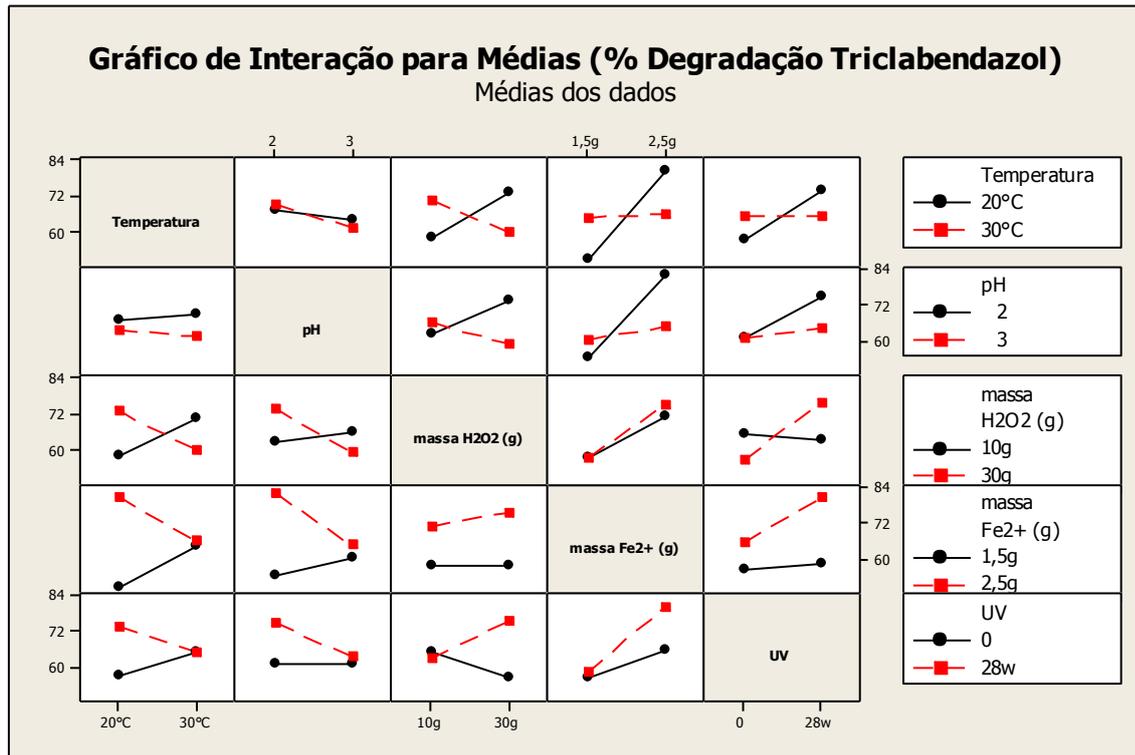


Figura 56 – Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à porcentagem de degradação de Triclabendazol.

Conforme Figura 56, verifica-se que há interação entre os fatores temperatura (A) e massa de Fe^{2+} (D) (interação AD) fatores temperatura (A) e massa de H_2O_2 (C) (interação AC), fatores pH (B) e massa de H_2O_2 (C) (interação BC), fatores pH (B) e massa de Fe^{2+} (D) (interação BD), fatores massa de H_2O_2 (C) e UV (E) (interação CE) e fatores temperatura (A) e UV (E) (interação AE), sendo que as interações AC e AD e AE são mais significativas quanto as outras, uma vez que as retas se cruzam quase no centro das mesmas. Verifica-se que não há interação entre os fatores D e E (interação DE), fatores C e D (interação CD), fatores A e B (interação AB) e fatores B e E (interação BE).

A Figura 57 mostra o gráfico dos efeitos principais, em relação à razão sinal-ruído (S/N), dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton.

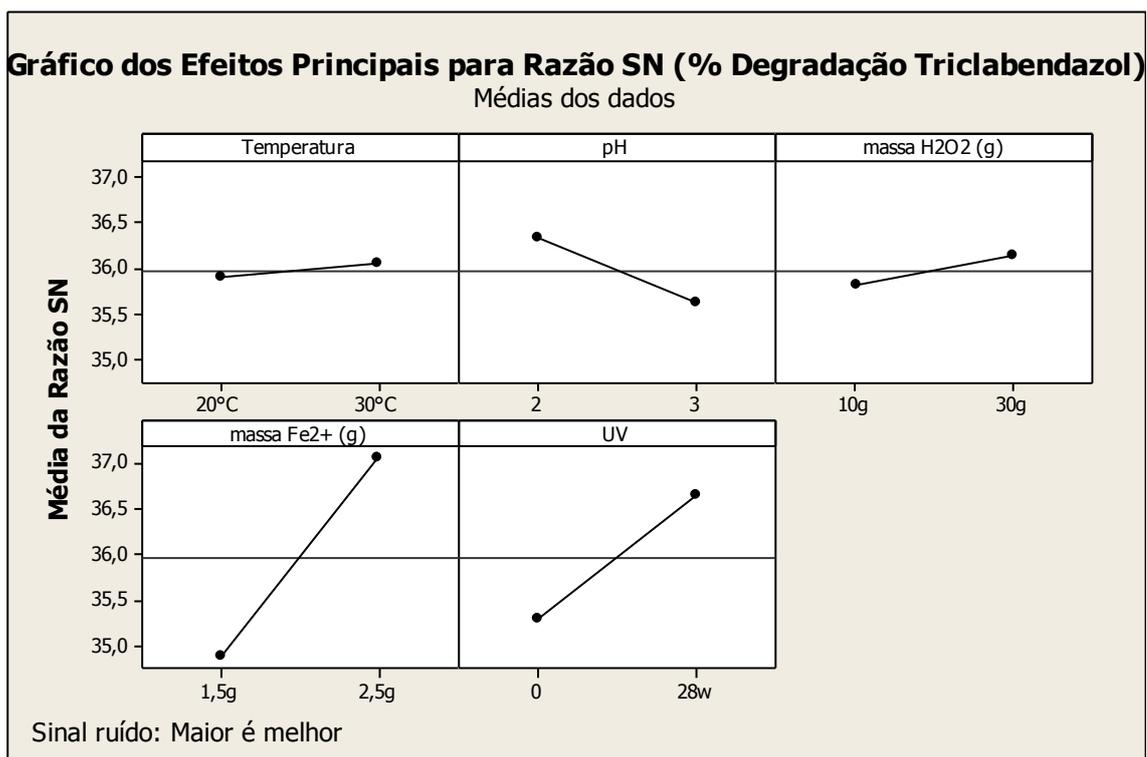


Figura 57 – Efeitos principais em relação á razão sinal-ruído (“ maior é melhor”) dos fatores utilizados no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton utilizando a matriz L_{16} de Taguchi.

Pela análise da razão sinal-ruído (S/N), a melhor configuração dos fatores é alcançada pelo seguinte ajuste: nível alto para os fatores C, D e E; e nível baixo para o fator B, tendo como base de cálculo da S/N a situação “maior-é melhor”. O fator Temperatura (A) tem pouca influência no percentual de degradação do Triclabendazol Este ajuste é idêntico ao obtido pela análise dos fatores principais em relação a média das respostas (% degradação Triclabendazol), conforme Figura 58.

A Figura 58 mostra o gráfico de interações dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N), na situação “maior-é-melhor”.

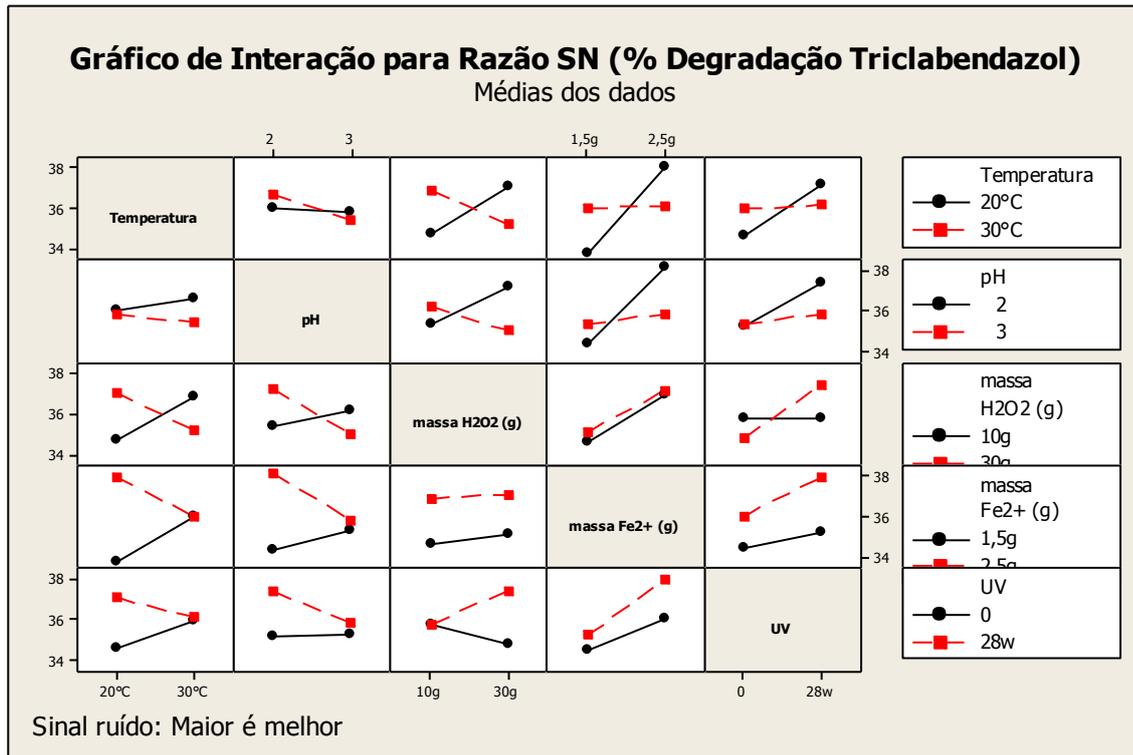


Figura 58 – Gráfico de interação entre os fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida, segundo arranjo L_{16} de Taguchi, em relação à razão sinal-ruído (S/N).

No estudo da variabilidade (Figura 58) do processo de tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida por processo Fenton e Foto-Fenton, verifica-se que há interação entre os fatores A e D (interação AD), fatores A e C (interação AC), fatores B e C (interação BC), fatores B e D (interação BD) fatores C e E (interação CE) e fatores A e E (interação AE), sendo que as interações entre os fatores A e E (interação AE), fatores B e C (interação BC), fatores B e D (interação BD) e fatores C e E (interação CE) não são tão significativas quanto as interações AC e AD, uma vez que as retas se cruzam ao longo do prolongamento das mesmas.

A Tabela 24 apresenta a estimativa do coeficiente de regressão para o percentual de degradação do Triclabendazol. A Tabela 25 mostra a análise de Variância dos fatores envolvidos no tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida (Taguchi L_{16}), em relação à variável-resposta porcentagem de degradação do Triclabendazol.

Tabela 24 – Análise de variância dos coeficientes do modelo matemático de segunda ordem com interação na matriz de Taguchi L_{16} no tratamento do efluente farmacêutico veterinário endoparasiticida.

| Fonte | Coeficiente | SE*Coef. | T | p |
|-----------|-------------|----------|--------|-------|
| Constante | 65,4036 | 1,114 | 58,720 | 0,000 |
| A | 0,0781 | 1,114 | 0,070 | 0,950 |
| B | 2,7694 | 1,114 | 2,486 | 0,131 |
| C | -1,0760 | 1,114 | -0,966 | 0,436 |
| D | -7,8130 | 1,114 | -7,015 | 0,020 |
| E | -4,1448 | 1,114 | -3,721 | 0,065 |
| AC | -6,5427 | 1,114 | -5,874 | 0,028 |
| AD | -7,1280 | 1,114 | -6,400 | 0,024 |
| AE | -4,2789 | 1,114 | -3,842 | 0,062 |
| BC | -4,5775 | 1,114 | -4,110 | 0,054 |
| BD | -5,7585 | 1,114 | -5,170 | 0,035 |
| BE | -2,7255 | 1,114 | -2,447 | 0,134 |
| CE | 5,4451 | 1,114 | 4,889 | 0,039 |
| DE | 3,2226 | 1,114 | 2,893 | 0,102 |

*SE = Desvio Padrão do Coeficiente

Sendo: S = 4,455; R-SQ = 99,2 % R-Sq(adj) = 93,9%

O modelo obtido (Tabela 24) consegue explicar 99,2% da variabilidade do processo. Conforme dados gerados pela ANOVA mostrados na Tabela 25, verifica-se que os fatores B, E e D são estatisticamente significativos ($F > 2$), com grau de confiança de 86,9 %, 93,5 %, 98,0 %, respectivamente. Verifica-se também que os fatores A e C pouco influenciam sobre a variável-resposta (porcentagem de degradação do Triclabendazol), devido aos baixos valores apresentados pelo teste F ($F = 0,00$ e $F = 0,93$, respectivamente). Comparando as informações do teste F é possível verificar que o fator D é 8,0 vezes mais significativo que o fator B e 3,6 vezes mais significativo que o fator E. O fator E é 2,2 vezes mais influente, na degradação percentual de Triclabendazol que o fator B.

Tabela 25 – Análise de Variância (ANOVA) obtida a partir dos valores médios de percentual de degradação do Triclabendazol da matriz L_{16} de Taguchi.

| Fonte | Graus de Liberdade | Soma dos Quadrados | Soma Média dos Quadrados | F | p |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------------|-------|-------|
| A | 1 | 0,10 | 0,098 | 0,00 | 0,950 |
| B | 1 | 122,71 | 122,713 | 6,18 | 0,131 |
| C | 1 | 18,52 | 18,523 | 0,93 | 0,436 |
| D | 1 | 976,70 | 976,697 | 49,20 | 0,020 |
| E | 1 | 274,87 | 274,866 | 13,85 | 0,065 |
| AC | 1 | 684,90 | 684,902 | 34,50 | 0,028 |
| AD | 1 | 812,94 | 812,941 | 40,95 | 0,024 |
| AE | 1 | 292,94 | 292,937 | 14,76 | 0,062 |
| BC | 1 | 335,26 | 335,263 | 16,89 | 0,054 |
| BD | 1 | 530,56 | 530,556 | 26,73 | 0,035 |
| BE | 1 | 118,86 | 118,858 | 5,99 | 0,134 |
| CE | 1 | 474,38 | 474,384 | 23,90 | 0,039 |
| DE | 1 | 166,16 | 166,164 | 8,37 | 0,102 |
| Erro Residual | 2 | 39,70 | 19,850 | | |
| Total | 15 | 4848,60 | | | |

Pela ANOVA (Tabela 25) constata-se efeito de antagonismo nos processos de interação de segunda ordem, entre os fatores A e D (interação AD), uma vez que o valor do teste F apresentado pela interação AD ($F = 40,95$) é menor que o valor de F do fator D ($F = 49,20$), isso também ocorre entre os fatores B e D (interação BD), uma vez que o valor do teste F da interação ($F = 26,73$) é menor que o valor apresentado pelo efeito principal D ($F = 49,20$); o mesmo efeito ocorre entre os fatores B e E (interação BE), uma vez que o valor do teste F da interação ($F = 5,99$) é menor que os valores apresentados pelos efeitos principais B ($F = 6,18$) e E ($F = 13,85$); também é observado efeito antagônico entre os fatores D e E (interação DE), pois o valor obtido no teste F para esta interação ($F = 8,37$) é menor que os valores de F dos efeitos principais D ($F = 49,20$) e E ($F = 13,85$). Para as interações de segunda ordem AC, AE, BC e CE, no entanto, há efeito de sinergismo, uma vez que o valor de F destas interações são maiores que o valor de F apresentado por cada um de seus respectivos fatores.

As Figuras 59 e 60 mostram os cromatogramas da amostra inicial (efluente *in natura*), e amostra final (após 60 min de reação) do experimento onde se obteve o maior percentual de degradação do ativo Triclabendazol, da ordem de 91,5% (Tabela 23, experimentos 8).

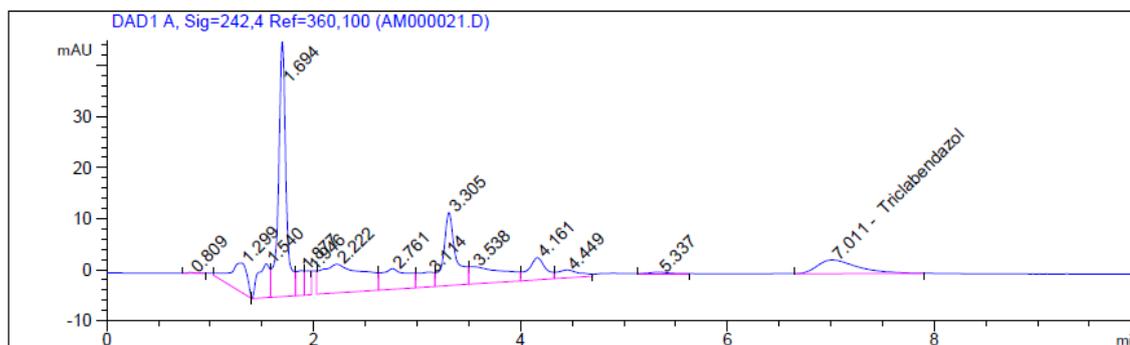


Figura 59 – Cromatograma da amostra inicial (Efluente *in natura*).

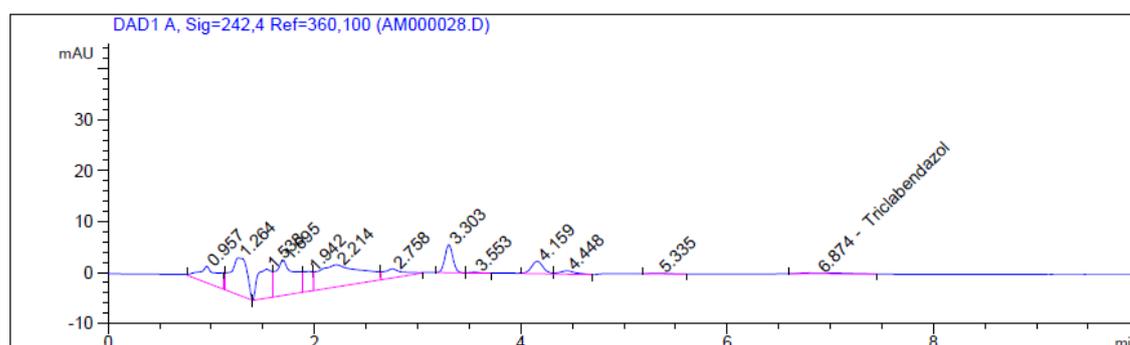


Figura 60 – Cromatograma da amostra final (após 60 minutos de reação) obtido no experimento 8 da matriz de Taguchi L₁₆.

Os cromatogramas das Figuras 59 e 60 evidenciam o percentual de degradação do Triclabendazol obtido no experimento 8 (Tabela 23), fato esse comprovado pela redução da carga orgânica. É possível verificar, na Figura 60, uma diminuição acentuada da intensidade (mAU) e conseqüente diminuição da área do pico de Triclabendazol na amostra final, em relação ao pico de Triclabendazol da amostra inicial (Figura 60).

Para complementação das análises dos resultados da Tabela 23, foram plotados gráficos (Figuras de 61 a 70) de superfície de contorno da variável resposta, em função dos fatores Temperatura, pH, massa de H₂O₂, massa de Fe²⁺ e UV.

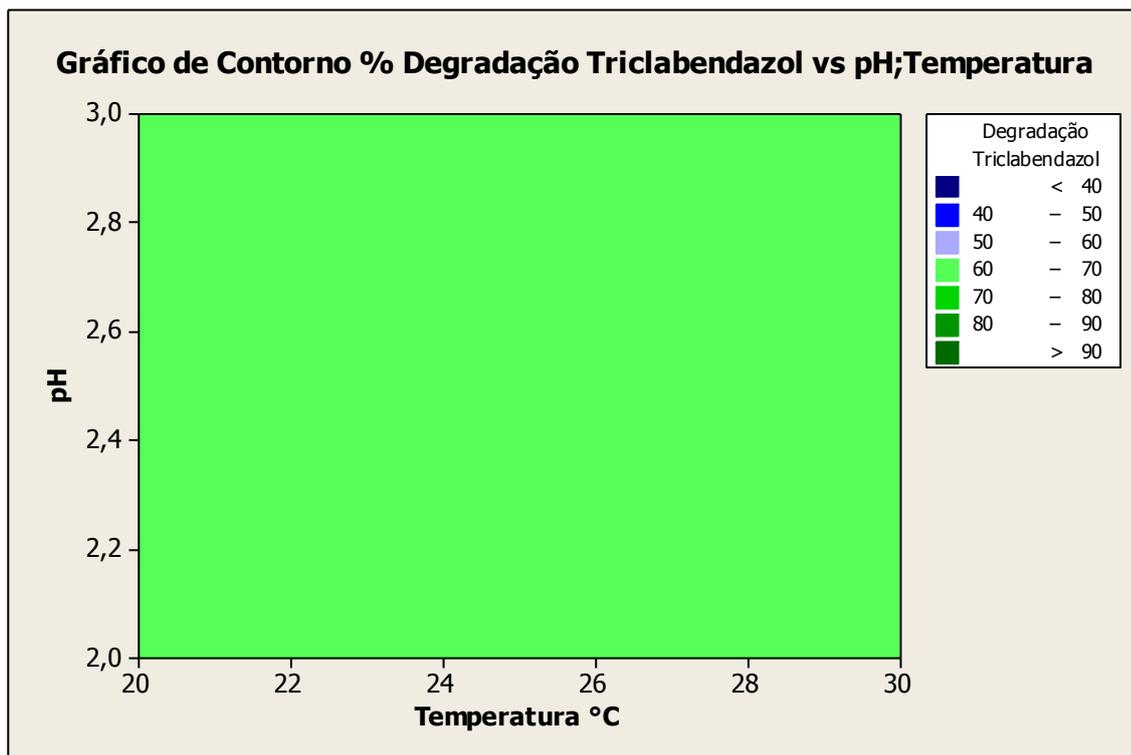


Figura 61 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e Temperatura para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton.

Na Figura 61, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função do pH e temperatura, pode-se observar que não há interação entre os fatores pH e temperatura. Obteve-se percentual de degradação de Triclabendazol de 70 a 80 % independente dos níveis de pH e temperatura.

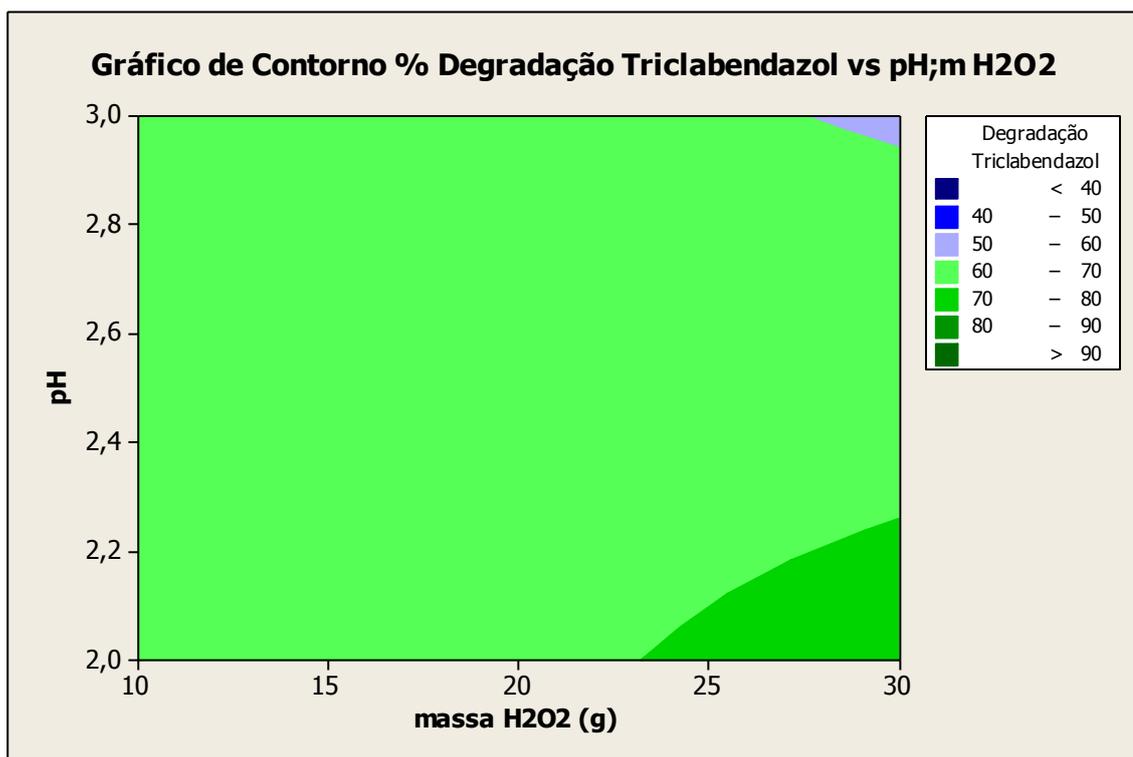


Figura 62 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e massa de H_2O_2 (g) para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton.

Na Figura 62, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função do pH e massa de H_2O_2 (g), pode-se observar que o aumento da massa de H_2O_2 em pH no nível baixo obtém-se resultados do percentual de degradação do Triclabendazol de 80 a 90%.

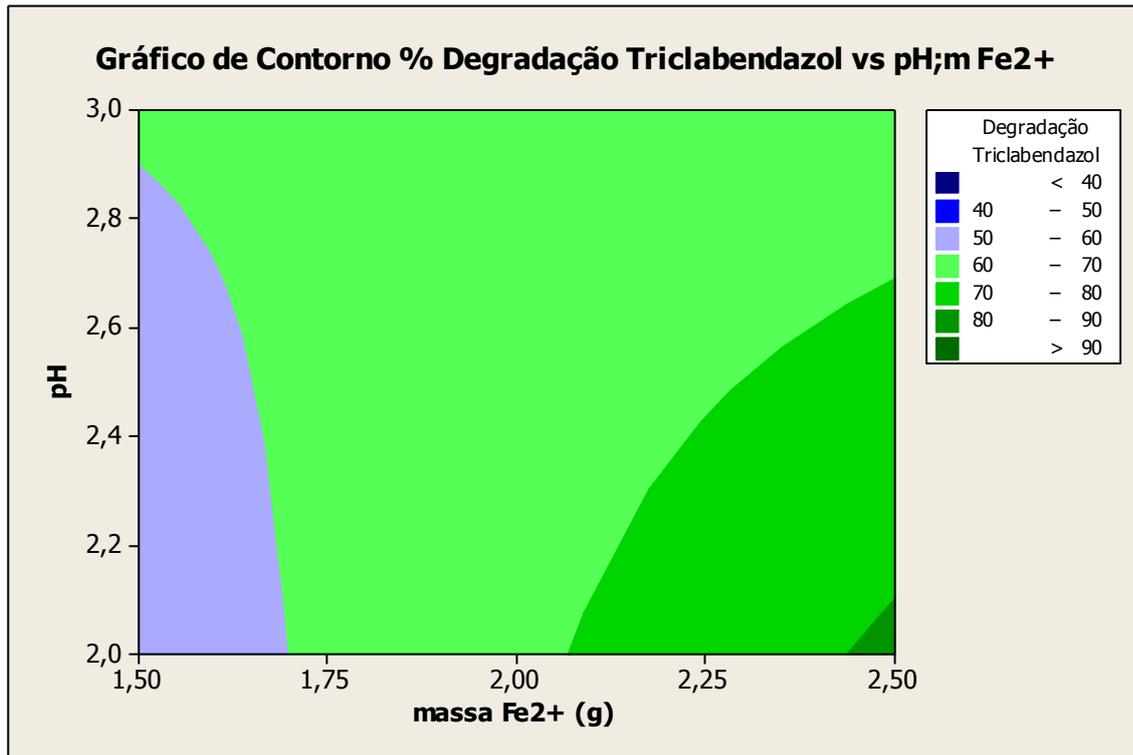


Figura 63 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e massa de Fe²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 63, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função do pH e massa de Fe²⁺ (g), pode-se observar que com a massa de Fe²⁺ no nível alto aliada a valores de pH no nível baixo; obtém-se resultados do percentual de degradação do Triclabendazol de superiores a 90%. Nota-se também que são encontrados resultados de percentual de degradação do Triclabendazol inferiores a 60% quando a massa de Fe²⁺ está no nível baixo e com valores de pH tanto no nível baixo quanto no nível alto e que os resultados de percentual de degradação inferiores a 60% são mantidos mesmo em valores mais altos de pH.

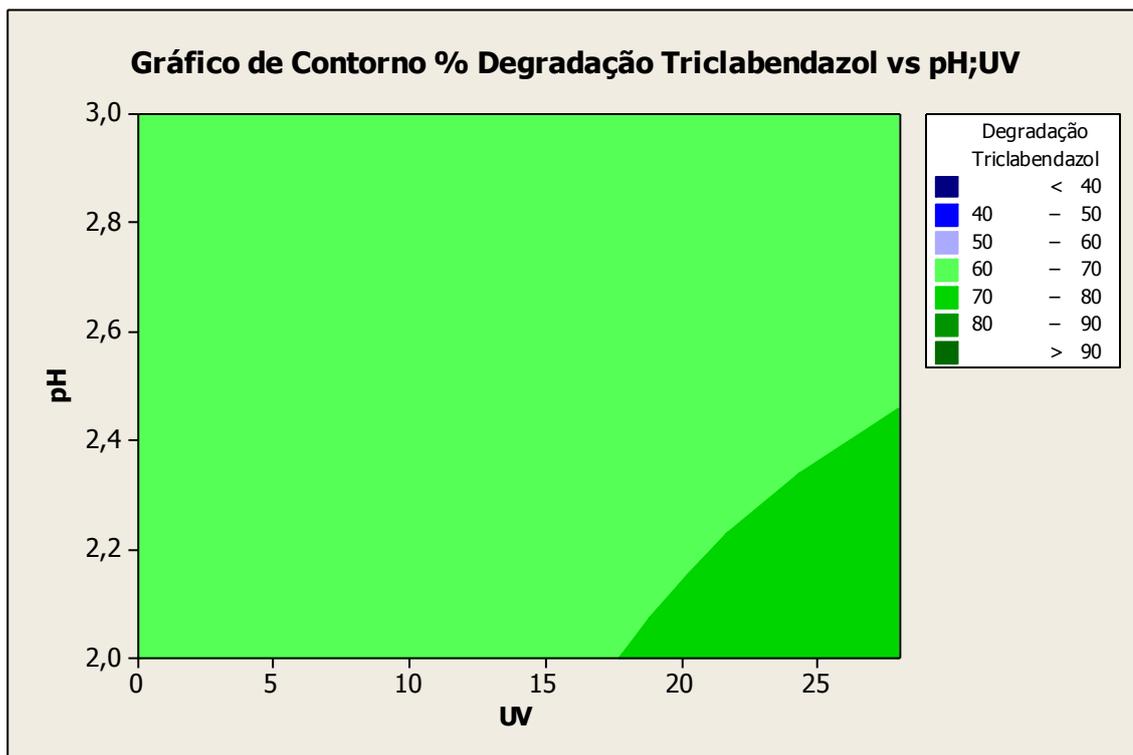


Figura 64– Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus pH e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 64, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função da potência de UV e pH, pode-se observar que o aumento da potência de UV em pH no nível baixo proporciona resultados de porcentagem de degradação de Triclabendazol superiores a 80%.

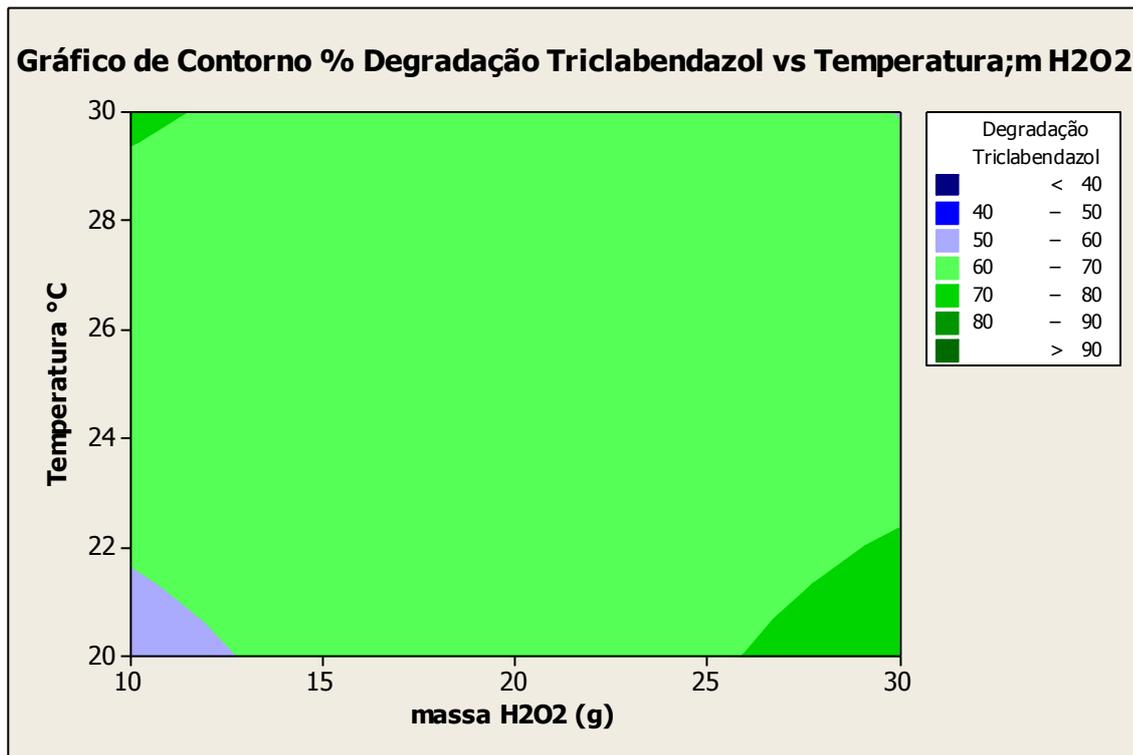


Figura 65 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus Temperatura e massa de H_2O_2 (g) para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 65, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função da Temperatura e massa de H_2O_2 , pode-se observar que o aumento da quantidade de H_2O_2 em temperatura no nível baixo proporciona resultados de porcentagem de degradação do Triclabendazol superiores a 80%.

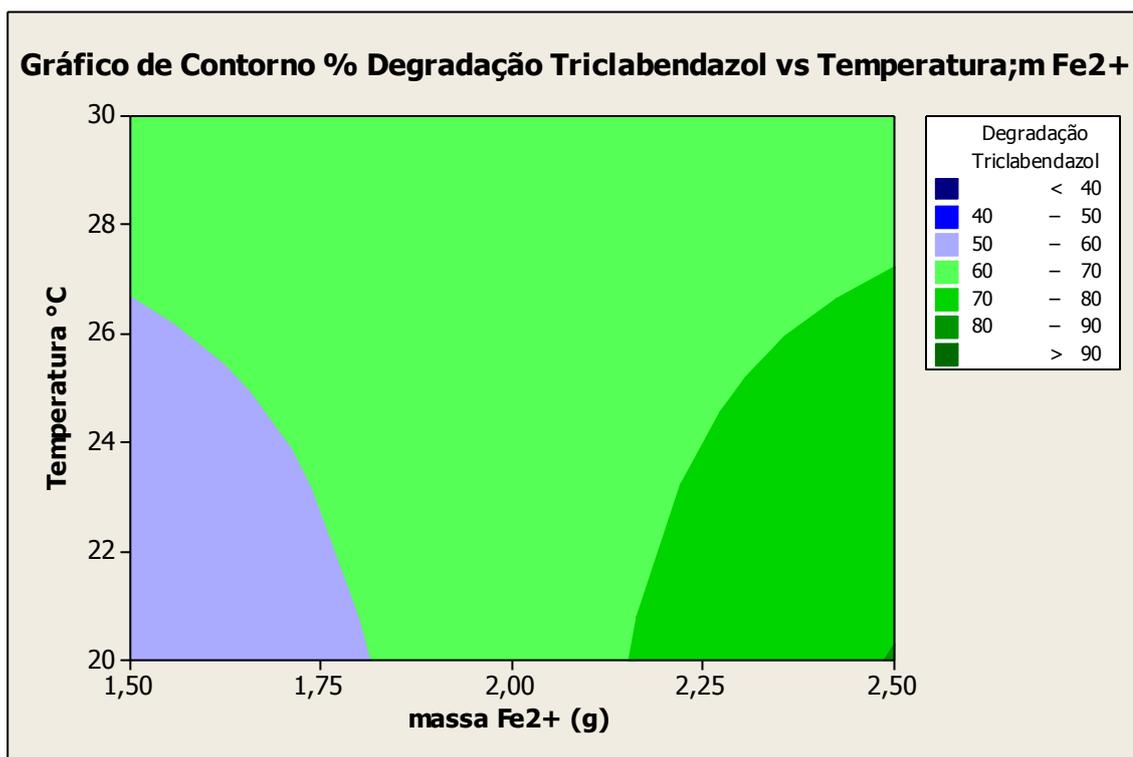


Figura 66 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus Temperatura e massa de Fe²⁺ (g) para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 66, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função da massa de Fe²⁺ e temperatura, pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe²⁺ e com temperatura entre 20 e 26°C obtém-se porcentagem de degradação do Triclabendazol acima de 80%. Mas também é possível verificar que com baixa quantidade de Fe²⁺ e em temperaturas de 20 a 26°C a porcentagem de degradação do Triclabendazol é inferior a 60%.

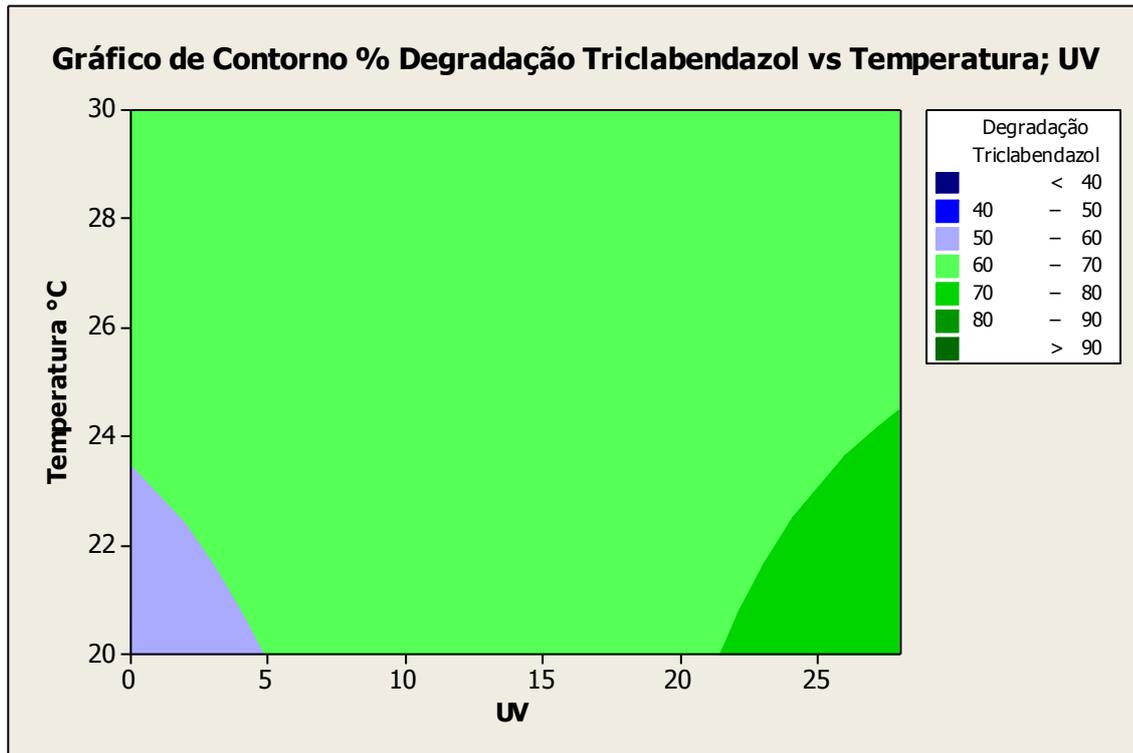


Figura 67 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus Temperatura e UV para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 67, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função em função da potência de UV e temperatura, pode-se observar que combinando valores mais altos de potência de UV com temperatura no nível baixo, obtém-se uma resposta de degradação do Triclabendazol, em porcentagem, acima de 80%. Observa-se também um efeito de antagonismo quando a temperatura está no nível baixo e a potência de UV também no nível baixo. Com esta combinação obtém-se resultados de percentual de degradação do Triclabendazol inferiores a 60%.

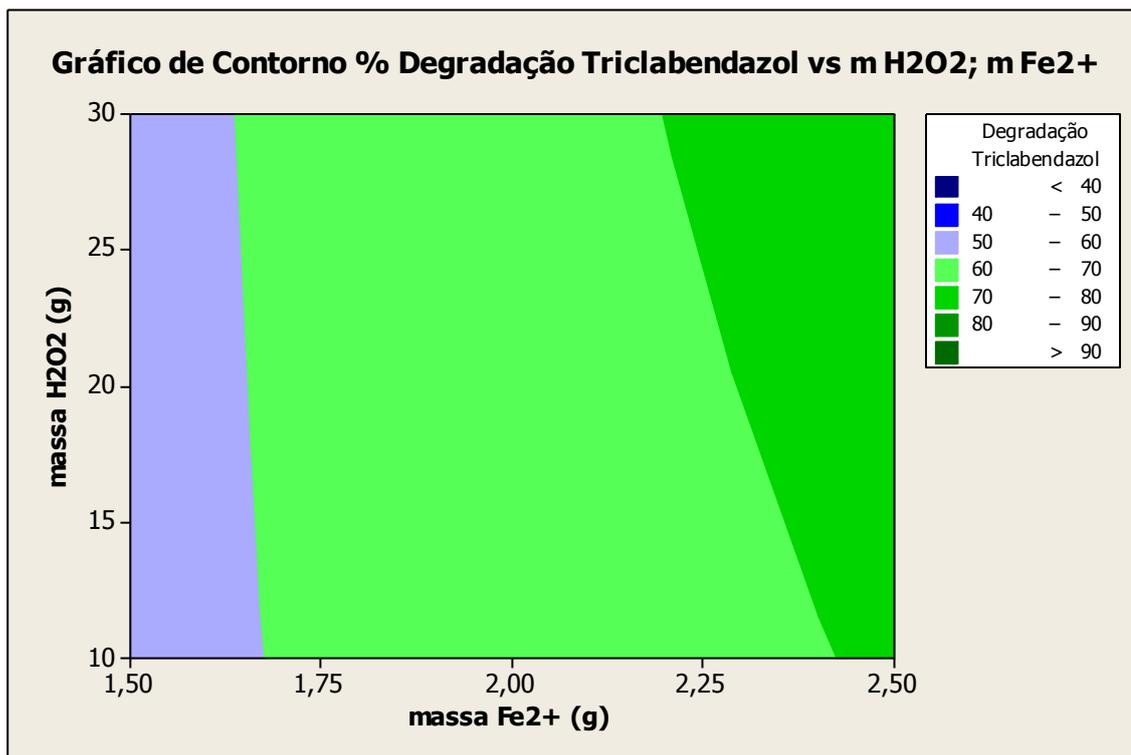


Figura 68 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus massa de H_2O_2 (g) e massa de Fe^{2+} para a matriz de Taguchi L_{16} na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 68, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função da massa de H_2O_2 e da massa de Fe^{2+} (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe^{2+} aliada a quantidade de H_2O_2 tanto no nível baixo quanto no nível alto, apresentou resultados de porcentagem de degradação do Triclabendazol de 80 a 90%. Nota-se um efeito antagônico com a massa de Fe^{2+} no nível baixo e a massa de H_2O_2 na faixa do nível baixo ao nível alto. Obtêm-se valores de porcentagem de degradação de 50 a 60%.

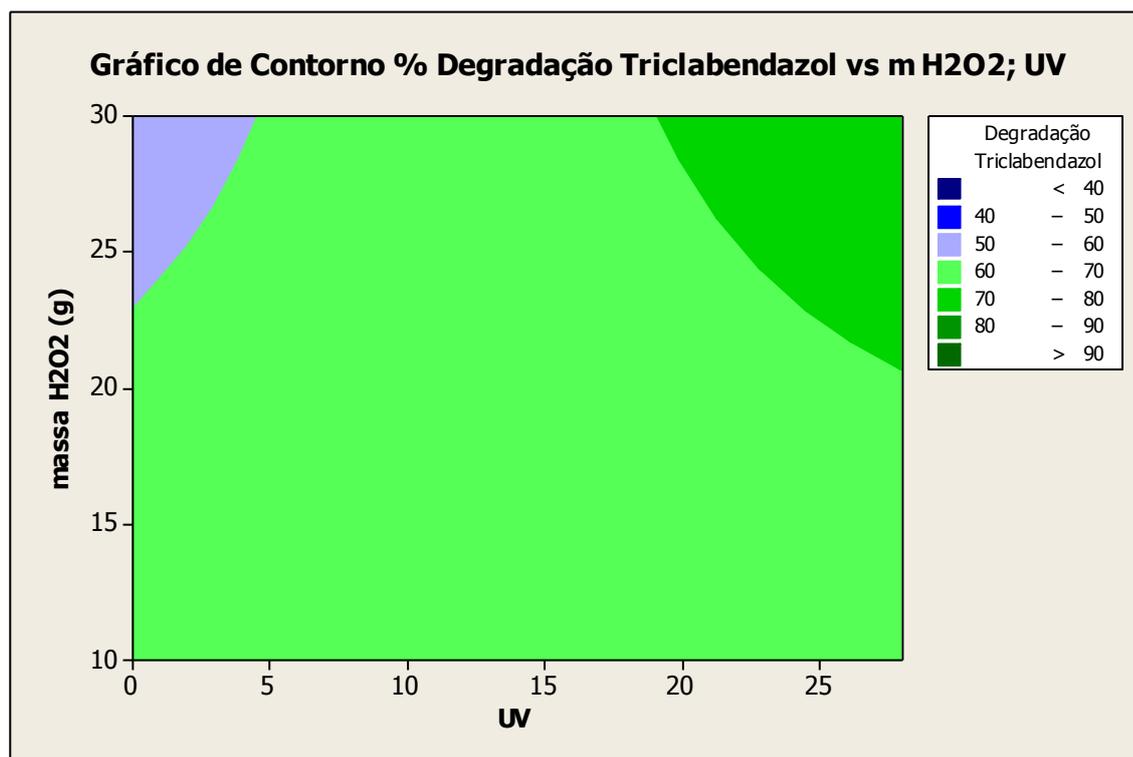


Figura 69 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus massa de H₂O₂ (g) e UV para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 69, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função da massa de H₂O₂ (g) e UV, pode-se observar que o aumento da quantidade de H₂O₂ e com a potência de UV em nível alto obtém-se porcentagem de degradação do Triclabendazol superior a 80%. Mas também é possível verificar que a porcentagem de degradação do Triclabendazol é inferior a 60% quando a quantidade de H₂O₂ está no nível alto aliada a potência de UV no nível baixo.

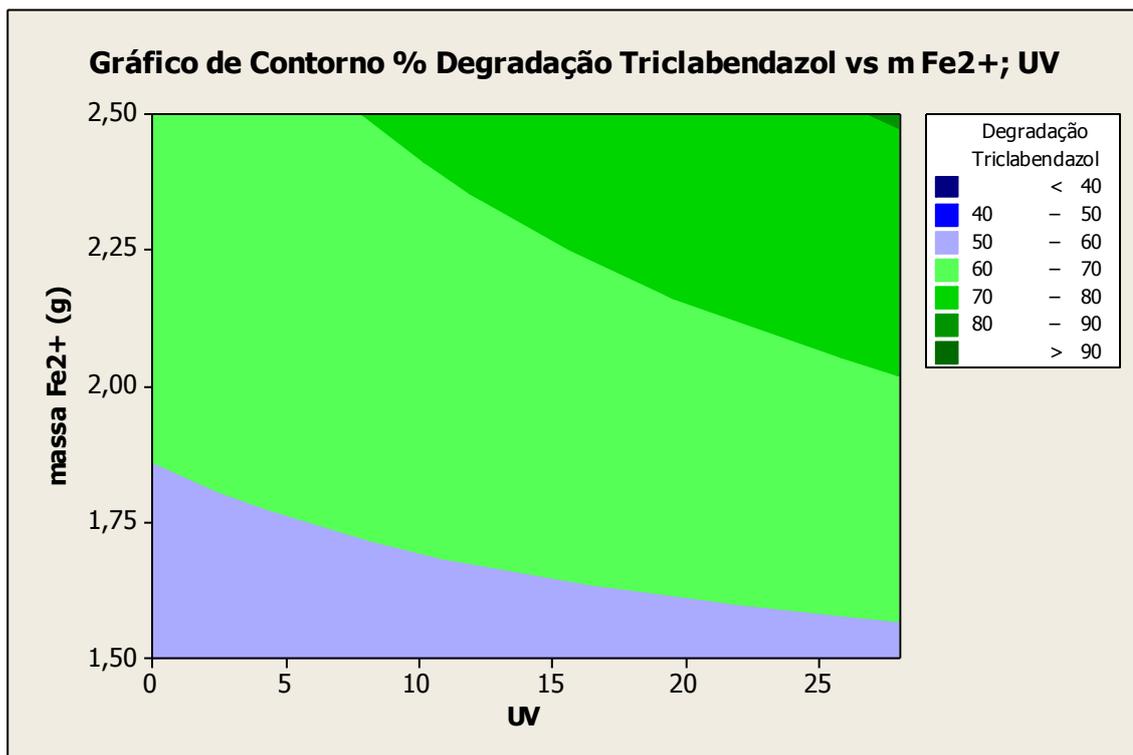


Figura 70 – Superfície de contorno para o percentual de degradação do Triclabendazol versus massa de Fe²⁺ (g) e UV para a matriz de Taguchi L₁₆ na reação Fenton e Foto-Fenton

Na Figura 70, representada pelo percentual de degradação do Triclabendazol em função da potência de UV e massa de Fe²⁺ (g), pode-se observar que o aumento da quantidade de Fe²⁺ aliada à potência de UV na faixa de 10 a 28 W apresentou resultados de porcentagem de degradação do Fenbendazol maiores que 80 %. Nota-se também que com a massa de Fe²⁺ no nível baixo e potência de UV na faixa de 0 a 28 W obtêm-se valores de percentual de degradação de Triclabendazol de 50 a 60 %.

Com o planejamento experimental utilizando a matriz de Taguchi L₁₆ foram determinados as melhores variáveis e níveis para o estudo do tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida. Foi possível verificar que os melhores resultados de percentual de redução do COT, percentual de degradação do Fenbendazol e percentual de degradação do ativo Triclabendazol foram obtidos com os fatores (Temperatura = 20°C, pH = 2,0, massa de H₂O₂ = 30 g, massa de Fe²⁺ = 2,5 g, pH = 3,0 e UV = 28 W).

Após analisar estatisticamente o modelo gerado pelos dados experimentais da matriz L₁₆ nos processos estudados, ainda não foi possível chegar em valores dos níveis otimizados para as interações. Os gráficos de contorno utilizados para avaliar a matriz

experimental não conseguiram atingir a curvatura máxima, ou seja, o ponto ótimo entre as interações, isso provavelmente devido a escolha de melhores níveis.

Foi possível verificar também que o melhor experimento obtido com a matriz de Taguchi L₉ foi sem radiação UV e já com a matriz de Taguchi L₁₆ foi com a presença de radiação UV. Isso pode ser devido a matriz L₉ apresentar níveis de Fe²⁺ superiores a matriz L₁₆ e também devido aos níveis de pH na matriz L₉ serem superiores a 3,0. Uma maior quantidade de ferro em menor acidez, possivelmente ocasionou uma maior turbidez do meio reacional.

5.6 Avaliação dos parâmetros após o tratamento do efluente farmacêutico.

A Tabela 26 mostra os resultados analíticos de parâmetros orgânicos e inorgânicos diversos, utilizados na caracterização do efluente farmacêutico, após o experimento da matriz L₁₆ de Taguchi, onde se obteve os melhores resultados percentuais de redução do COT e degradação dos princípios ativos Fenbendazol e Triclabendazol (Experimento 8 – Tabela 12).

É possível verificar, na Tabela 26, que os resultados de ferro, manganês, óleos e graxas, fluoreto, arsênio, cádmio, chumbo, bário, boro, cromo total, cromo hexa, estanho, material sedimentável, mercúrio, níquel, prata, zinco e cianeto são inferiores aos padrões de lançamento, mas a quantidade de cobre ainda é 2,54 vezes superior ao permitido (1,0 mg L⁻¹) e o fenol ainda é 11 vezes superior ao permitido (0,5 mg L⁻¹). Observa-se também quantidades ainda elevadas de selênio no efluente.

A Legislação do Estado de São Paulo e Federal não apresenta um valor específico de DQO para descarte de efluentes nos corpos receptores, entretanto recomenda o valor de DBO < 60 mg L⁻¹. Não foi possível realizar a determinação da DBO, mostrando que, mesmo com a diminuição da concentração de DQO e COT, ainda há uma toxicidade no efluente tratado. Esta toxicidade, provavelmente é oriunda dos ativos presentes neste efluente, que mesmo em baixas concentrações poderiam estar provocando um efeito biocida.

Tabela 26 – Resultados das análises físico-químicas para o melhor experimento

| Parâmetros | Característica | Padrões de Lançamentos* |
|--|----------------|-------------------------|
| Aspecto | Límpido | - |
| Turbidez (NTU) | 9,80 | Ausência |
| pH | 7,8 | 5 – 9 |
| DQO (mg O ₂ L ⁻¹) | 77,1 | - |
| DBO ₅ (mg O ₂ mg L ⁻¹) | --- | 60 |
| DBO ₅ /DQO | --- | - |
| COT (mg L ⁻¹) | 184 | - |
| Ferro (mg L ⁻¹) | 2,05 | 15 |
| Óleos e Graxas (mg L ⁻¹) | < 2,0 | 50 |
| Fenol (mg L ⁻¹) | 5,34 | 0,5 |
| Cobre (mg L ⁻¹) | 2,54 | 1,0 |
| Manganês solúvel (mg L ⁻¹) | 0,88 | 1,0 |
| Fluoreto (mg L ⁻¹) | < 0,10 | 10,0 |
| Selênio (mg L ⁻¹) | 3,92 | 0,02 |
| Cobalto (mg L ⁻¹) | 0,59 | - |
| Arsênio (mg L ⁻¹) | < 0,001 | 0,2 |
| Bário (mg L ⁻¹) | < 0,5 | 5,0 |
| Boro (mg L ⁻¹) | < 0,5 | 5,0 |
| Cádmio (mg L ⁻¹) | 0,005 | 0,2 |
| Chumbo (mg L ⁻¹) | < 0,05 | 0,5 |
| Cianeto (mg L ⁻¹) | < 0,005 | 0,2 |
| Cromo Total (mg L ⁻¹) | 0,1 | 5,0 |
| Cromo Hexa (mg L ⁻¹) | < 0,05 | 0,1 |
| Estanho (mg L ⁻¹) | < 0,01 | 4,0 |
| Material Sedimentável (mL/L) | 1,0 | 1,0 |
| Merúrio (mg L ⁻¹) | < 0,0001 | 0,01 |
| Níquel (mg L ⁻¹) | 0,10 | 2,0 |
| Prata (mg L ⁻¹) | < 0,01 | 0,02 |
| Zinco (mg L ⁻¹) | 0,1 | 5,0 |
| ¹ ST (g L ⁻¹) | 11,1 | - |
| ² STF (g L ⁻¹) | 9,25 | - |
| ³ STV (g L ⁻¹) | 1,85 | - |

¹ST – Sólidos Totais, ²STV – Sólidos Totais Fixos, ³STV – Sólidos Totais Voláteis
 Padrões de Lançamento de Efluentes em corpos hídricos- ANEXO A e B, Artigo 18
 CETESB e Resolução CONAMA 430/11 respectivamente. (-) Não Especificado

6 CONCLUSÕES

Na caracterização do efluente farmacêutico in natura e tratado empregaram-se métodos estabelecidos e otimizados [DQO, COT, DBO₅, Ferro, Sólidos (ST, STF, STV), fenol e análise de elementos via absorção atômica], sendo necessárias algumas otimizações em virtude das características complexas e composição variável deste tipo de efluente. Os parâmetros ferro (45,06 mg L⁻¹), cobre (79,75 mg L⁻¹), manganês (2,86 mg L⁻¹), selênio (52,86 mg L⁻¹), fenol (15,44 mg L⁻¹), DQO (1582,93 mg O₂ L⁻¹), COT (681 mg L⁻¹) apresentaram-se com concentrações superiores aos da legislação e além disso não foi possível a determinação da DBO, devido a recalcitrância da matéria orgânica presente no efluente, demonstrando que o efluente farmacêutico deve ser tratado e adequado para descarte.

Com a utilização da matriz experimental de Taguchi L₉ foi possível identificar os fatores mais significativos no percentual de redução da DQO, neste caso todos os fatores foram significativos com F igual a 12,81 para pH, 6,23 para concentração de Fenton e 5,50 para temperatura. Os resultados obtidos com esta matriz experimental mostraram a eficiência dos POA's no tratamento do efluente farmacêutico, apresentando percentuais significativos de redução da DQO da ordem de 86,2 %.

Com o planejamento experimental utilizando a matriz de Taguchi L₁₆ foram determinados as melhores variáveis e níveis para o estudo do tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida. Com índices de percentual de redução do COT da ordem de 73,6 %, percentual de degradação do Fenbendazol da ordem de 77,8 % e percentual de degradação do Triclabendazol da ordem de 91,5%. Estes resultados foram alcançados com a configuração dos fatores Temperatura de 20 °C, massa de H₂O₂ igual a 30 g, massa de Fe²⁺ igual a 2,5 g, pH igual a 3,0 e UV igual a 28 W. Neste planejamento, os fatores apresentaram efeitos significativos na redução do COT, degradação do Fenbendazol e Triclabendazol. No entanto ainda há a necessidade de um estudo mais aprofundado com relação aos domínios estabelecidos para os níveis dos fatores.

Em função dos resultados obtidos, pode-se dizer que os POA's apresentaram expressivo potencial de aplicação para o tratamento do efluente farmacêutico endoparasiticida. Mas, mesmo atingindo degradação com valores significativos, o efluente tratado não pode ser descartado ou mesmo tratado biologicamente.

Desta forma, novos ensaios com uma proporção de peróxido deve ser testado ou o emprego de um POA híbrido, sendo uma possibilidade de trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, D.T.; GIUDICI, R.; WILL, I.B.S. Sistema de degradação de efluentes industriais contendo polímeros utilizando o processo UV/H₂O₂. **PIC-EPUSP**, n. 3, 2006.

AITKEN, M. D.; MASSEY, I. J.; CHEN, T.; HECK, P. E. **Wat. ReS.** n 28, p.1879, 1994.

ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E.; ALEBOYEH, H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 288–294, 2008.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 8, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, E.; DURAN, N.; In: FÓRUM DAS UNIVERSIDADES PÚBLICAS PAULISTAS: Ciência e Tecnologia em Resíduos, 1., 2003 São Pedro, Brasil.

AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J.R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, v. 153, p. 191– 197, 2007.

ALVES, J. F., **Aplicação do reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários.** (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004. 118 p.

AMORIM, C. C., **Avaliação do uso de resíduos da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados.** (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. 86 p.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; **Catal. Today** v. 53, 1999.

APHA-AWWA. Standart methods for examination of water and wastewater. 20.ed. Washington DC: American Public Health Association – **American Water works association**, 1998.

ARIEL, T.; LOUDES, V.; WILLY, M. L.; LOSA, M. M. Determination of the antihelmintic efficacy of albendazole and fenbendazole in *Moniezia expanza* (Rudolphi 1810) & *Thysanosoma actinioides* (diesing 1834) (Cestoda: Anoplocephalidae) in Creole ovinos infected naturally in a stay of the community of Comanche, Country Pacajes Department of The La Paz, Bolivia. *Journal of the Selva Andina. Research Society*, v.1, n.1, p. 2-16, 2011.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117 e 130, 2008.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado à análise de efluentes anaeróbios (nota técnica). *Engenharia Sanitária e Ambiental*, V. 11, P. 295 – 304, 2006.

AUGUGLIARO, V, et al. Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Appl. Catal*, v.69, p. 323-340, 1991.

BADAWY, M.; WAHAAB, R.A.; EL-KALLINY, A.S. Fenton – biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* v. 167, p. 567–574, 2009.

BAE, T. H.; HAN, S. S.; TAK, T. M. Membrane sequencing batch reactor system for the treatment of dairy industry wastewater. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 2, p. 221 – 231, 2003

BALCIOGLU, I. AND ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere*, v.50, n.1, p. 85-95, 2003.

BALDANI L.A., SOUSA R.V. & MIGUEL A.G. 1999. **Farmacologia dos principais antiparasitários de uso na medicina veterinária**. Lavras: UFMG, 1999. 39p.

BANDALA, E.R.; MARTINEZ, D.; DIONYSIOU, D.D. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and Photo-Fenton processes. *Toxicon* v. 43, p. 829-832, 2004.

BANU, J. R.; ANADAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I. T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. *Solar Energy*, v. 82, n. 9, p. 812 – 819, 2008.

BARAN, W.; MAKOWSKI, A.; WARDAS, W. The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂. **Dyes and Pigments**, v. 76, p. 226–230, 2008.

BATES, H. G. C.; URI, N.; **J. Amer. Chem. Soc.** v. 75, n. 2, p. 2754, 1953.

BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S. Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 125-130, 2009.

BÉLTRAN F.J.; GONZÁLEZ M.; GONZÁLEZ J.F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part I. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Res.**, v.31, p. 2405-2414, 1997.

BILA, D. M.; DEZZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p 23-530, 2003.

BOCCI, V. **Ozone**: a new medical drug. Springer, 2005.

BOXALL, A. B. A.; FOGG, L. A.; BLACKWELL, P. K. Veterinary medicines in the environment. **Rev Environ Contam Toxicol**, v. 180, p 1-91, 2004.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. 2. ed. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. Resolução – RDC n. 84/02, de 19 de março de 2002. Disponível em: <portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/legislação>. Acesso em: julho de 2012.

BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; NETO, B. B. **Como Fazer Experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 2003, 401p.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; **J. Phys. Chem.** v. 17, p 513, 1988.

CAMEL V., BERMOND A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Res.**, v.32, n.11, p.3208-3222, 1998.

CAPANEMA, L. X. L.; VELASCO, O. M.; SOUZA, J. O. B.; NOGUTTI, M. B. **Panorama da Indústria Farmacêutica Veterinária**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 157-174, mar. 2007.

CARDEÑA, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton**. 2009. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

CARNEIRO, L. M. **Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de efluentes provenientes das indústrias de tintas**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena-SP, p. 37.

CARR, S.A.; BAIRD, R.B. Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. **Water Research**, v. 34, n.16, p. 4036-4048, 2000.

CARROCCI, J. S. **Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO₂ Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena EEL/USP, Lorena.

CARVALHO, E. V.; FERREIRA, E.; MUCINI, L.; SANTOS, C. Aspectos legais e toxicológicos do descarte de medicamentos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 22, n.1-2 p. 1-8 2009.

CARVALHO, R. O.; ARAÚJO, J. V. Eficácia do fembendazol e do pamoato de pirantel sobre nematóides intestinais de cães. **Revista Ceres**, v.56, n.3, p. 303-307, 2009.

CATALKAYA, E.C. & KARGI, F. Advanced oxidation and mineralization of simazine using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168. p. 688–694, 2009.

CASTILHO JUNIOR, A. B. **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água; prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, 2006. Projeto PROSAB.

CASTRO, B. H. R. CASO OURO FINO, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, RJ / Brasil. Disponibilizado em 01/04/2012.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical . Biodegradability. **Wat. Res.**, v. 35, n.4, p.1047, 2001.

CHAN, K.H. & CHU W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305–311, 2003.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Variáveis de Qualidade das Águas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua>>. Acesso em: 09 fev. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **CONAMA Nº 430**: disposição das condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em: julho de 2012.

COOKSON Jr, J. T. **Biodegradation engineering– design and application**. New York: **McGraw- Hill**. 1995. 134p.

CORDI, S; ASSALIN, M.R.; DIEZ, M.C.; DURAN, N. Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetros físico-químico e biológicos. **Engenharia Ambiental**. (Espírito Santo do Pinhal), v.5, n.1, p. 97-115, jan/abr 2008.

DA COSTA, M. F.; NETTO, A. D. P.; Desenvolvimento e aplicação de métodos para a determinação de ivermectina em medicamentos de uso veterinário. **Quim. Nova**, Vol. XV, n. 001-7, 2011.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005.

DAVIS, S.; Burns, R. G. **Biodegradation**, v.5, p.13, 1994.

DEETH, C.L.I.F. TAMINE, A Y. Yogurt: Nutritive and therapeutic aspect. **Journal of Food Protection**, v. 44, n.1, p.78, 1981.

DEZOTTI, M.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; DURÁN, N.; **J. Biotechnol.**, v. 43, p.161, 1995.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **ELIMINACIÓN de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. La Plata: Rede CYTED, 2001. Cap. 1.

ELMOLLA, E.S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials** v. 172, p. 1476–1481, 2009.

ENICK, O.V.; MOORE, M.M. Assessing the assessments: pharmaceuticals in the environment. **Environ. Impact Assess. Rev.** v. 27, p.707–729, 2007.

ENRIQUEZ, M. R.; SHAHIM, N.; BAZÚA, C. D.; LANG, J.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylidine using the optimal experimental design methodology. **Solar Energy**, v. 77, p. 491 – 501, 2004.

EPA – United States Environmental Protection Agency – Alternative disinfectants and oxidants: guidance manual. EPA, 1999.

ESPLUGAS S., GIMENEZ J., CONTRERAS S., PASCUAL E., RODRÍGUEZ M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation.**, **Water Res.**, v.36, p.1034-1042, 2002.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today**, v. 54, p. 309–319, 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT database, 2006.

Disponível em: <<http://faostat.fao.org/faostat/collections?subset=agriculture>>. Acesso em: 21 fev. 2012.

FAN, C.; TSUI, L.; LIAO, M.C. Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment. **Chemosphere**, v. 82, p. 229–236, 2011.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada o tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUTOTA, L. T; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Quim. Nova**, v.23, p. 504, 2000.

GABARDO FILHO, H. **Estudo e projeto de reatores fotoquímicos para tratamento de efluentes líquidos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GENNARI, S. M., KASAI, N.; PENA, H. F. J.; CORTEZ, A. Ocorrência de protozoários e helmintos em amostras de fezes de cães e gatos da cidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Parasitologia Veterinária**, v.6, p. 365, 1997.

GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study **Waste Management**, v. 21, p. 41-47, 2001.

GOBLOS, S. Sz; PORTORO, P; BORDÁS, D; Kálmán, M.; KISS, I, Comparison of the effectiveness of two-phase and single-phase anaerobic sequencing batch reactors during dairy wastewater treatment, **Renewable Energy**, v. 33, p. 960-965, 2008.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v.46, p.913-922, 2002.

GONZÁLEZ, O., ESPLUGAS, M., SANS, C., TORRES, A. ESPLUGAS, S. Performance of a Sequencing Batch Biofilm Reactor for the treatment of pre-oxidized Sulfamethoxazole solutions. **Water Research**, n. 43, p. 2149 – 2158. 2009.

GONZALÉZ, O.; Sans, C.; Esplugas, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. **J. Hazardous Materials**, v.146, p. 459-464, 2007.

GORNIK, S. L. O porquê de se prescrever medicamentos veterinários. **Revista da ANCLIVEPA-SP**, 2005

GUEDES, A. M. F. M. **Oxidação química com reagente de Fenton: aplicações às águas de cozimento da cortiça**. 2000, 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

GUIMARÃES, O. L. C.; AQUINO, H. O. Q; OLIVEIRA, I. S.; SILVA, M. B.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SIQUEIRA, A. F. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Pho-Fenton Processes for Effluent Treatment. **Chemical Engineering Technology**, v. 30, n. 8, p. 1134–1139, 2007.

HARRIS, W. G.; WILKIE, A. C.; CAO, X.; SIRENGO, R. Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. **Bioresource Technology**, p. 3036 – 3043, 2007.

HASSEMER, M.E.N.; LAPOLLI, F.R.; AMORIM, M.T.S.P. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

HIDAKA, H.; YAMADA, S.; SUENAGA, S.; KUBOTA, H.; SERPONE, N.; PELIZZETTI, E.; GRATZEL, M. Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 47, p. 103-112, 1989.

HOMEM, V.; ALVES, A.; SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 6272–6280, 2010.

HU, Z.; GRASSO, D. Water Analysis: Chemical Oxygen Demand. In: P. WOKSFOLD & C. POOPLE (eds). **Encyclopedia of Analytical Science**. 2nd ed. New York Elsevier Academic, 2005. p. 325 – 330.

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

HUBER, M.M.; CANONICA, S., PARK, G.Y.; GUNTEN, U.V. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environ. Sci. Technol.**, v.37, p.1016-1024, 2003.

HWANG, Y.; MATSUO, T.; HANAKI, K.; SUZUKI, N. Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter. **Water Res.**, v.28, n.11, p.2309-2319, 1994.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N.J.; EL-DIN, M.G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Sci. Technol.**, v.28, p.353-414, 2006.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4199 – 4205, 2008.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluente e remediação de solos**. IQ/UNICAMP, UENFIRJ, 2004. Caderno temático.

JORGENSEN, S.E. & HALLING-SØRENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, 40:691-699, 2000.

JORGENSEN, S.E. **Chemosphere**, v.36, P. 357, 1998.

KANG, Y.W.; PARK, H.S.; WANG, R.Y.; KOGA, M., KADOKAMI, K.; KIM H.Y.; LEE, E.T.; OH, S.M. Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source. **Water Sci. Tech.**, v.36, n.12, p. 299-307, 1997.

KATZUNG, B. G. *Farmacologia: Básica & Clínica*. 9 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. **Water Research**, v. 39, p. 3062–3072, 2005.

KAJITVICHYANUKUL, P.; SUNTRONVIPART, N. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. **J. Hazardous Materials**, v. B 138, p. 384-391 , 2006.

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.

KATSOYIANNIS, I. A.; ZOUBOULIS, A. I. Removal of Arsenic from Contaminated Water Sources by Sorption onto Iron-oxide-coated Polymeric Materials, **Water Research**, v.36, p. 5141-5155, 2002.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. **Journal of Hazardous Materials** v. 166, p. 1134-1140, 2009.

KIM, Y.; JUNG, J.; KIM, M.; PARK, J.; BOXALL, A.B.A.; CHOI, K. Prioritizing veterinary pharmaceuticals for aquatic environment in Korea. **Environmental Toxicology and Pharmacology** v. 26, p. 167-176, 2008.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH[·] radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science Technology**, v. 34, p. 2162, 2000.

KOSCHORRECK, J.; KOCH, C.; NNEFAHRT, I. R. Environmental risk assessment of veterinary medicinal products in the EU—a regulatory perspective. **Toxicology Letters** v.131, p. 117–124, 2002.

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Wat. Res.**, v. 33, n. 9, p. 2110 – 2118, 1999.

KULIK, N., TRAPIDO, M., GOI, A., VERESSININA, Y., MUNTER, R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. **Chemosphere**, v.70, p. 1525–1531, 2008.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G., DURAN, N., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

KURBUS, T.; SLOKAR Y. M.; LE MERECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water. **Dyes And Pigments**, v. 58, p. 171, 2003.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; SRSAN, L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181 p. 195–202, 2007.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JUNIOR, W. R.; Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. *Can. J. Chem.* v.43, p. 2430, 1975.

LANSING, S.; MARTIN, J. F. Use of an ecological treatment system (ETS) for removal of nutrients from dairy wastewater. **Ecological Engineering**, v. 28, n. 3, p. 235 – 245, 2006.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical process for water treatment. **Chemosphere**, v. 93, p. 698-671, 1993.

LEMA, J. M.; MÉNDEZ, R.; IZA, J. POLANCO, F. F. Chemical reactor engineering concepts in design and operation of treatment processes. **Water Science and Technology**, v. 24, n. 8, p. 79 – 86, 1991.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. **Revista Analítica** (São Paulo), v. 25, p. 52-57, 2006.

MACÊDO, J.A.B. As indústrias farmacêuticas e o sistema de gestão ambiental (SGA). **Revista Fármacos & Medicamentos**, p. 46 – 50, Maio/junho 2000.

MACHADO, M. G et al. VI-025 – Alternativas tecnológicas para o controle ambiental em pequenas e médias indústrias de laticínios, Local: Editora 2001.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. **Chemosphere**, 2002a.

MASCOLO, G. BALEST, L., CASSANO, D., LAERA, G., LOPEZ, A., POLLICE, A., SALERMO, C. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, p 2585-2591, 2010.

MATTOS, I.L.; SHIRAIISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de Hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova** v. 26, no. 3, p. 373–380, 2003.

MELERO, J.A., MARTÍNEZ, F., BOTAS, J.A., MOLINA, R., PARIENTE, M.I. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. **Water Research**. v. 43. n.16, p. 4010-8, 2009.

MELO, S. A. S.; TROVÓ A. G.; BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENDES, A. A. **Avaliação da biodegradabilidade de efluentes com alto teor de lipídios previamente tratados com enzimas hidrolíticas**. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2004.

MONTAÑÉZ, P. R.; LÓPEZ, A. S.; YAGÜE, C. S. Lybyostrogltus douglasii em la producció de avestruces studo da potencialidade. ISSN: 1988-2688. **Revista Complutense de Ciências Veterinárias (RCCV)**, v. 1, n. 2, 2007.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MORGAN, J.; MARTIN, J. F. Performance of an ecological treatment system at threestrengths of dairy wastewater loading. **Ecological Engineering**, v. 33, n. 3 – 4, p. 195 – 209, 2008.

MULBRY, W.; KONDRAD, S.; PIZARRO, C.; KEBEDE-WESTHEAD, E. Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: Algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8137–8142, 2008.

NAKAJIMA, A.; TAHARA, M.; YOSHIMURA, Y.; NAKAZAWA, H. Determination of free radicals generated from light exposed ketoprofen. **J. Photochem. Photobiol. A**, v.174, p.89-97, 2005.

NDEGWA, P. M.; WANG, L.; VADDELLA, V. K. Potential strategies for process control and monitoring of stabilization of dairy wastewaters in batch aerobic treatment systems. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 9, p. 1272 – 1278, 2007.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. J. **Photochem. Photobiol.**, v. 87, p. 161, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C., Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n 2, p. 400-408, 2007.

OELLER, H.J.; DEMEL, I; WEINBERGER, G. Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluent by means of combined ozone and ozone/ UV reactor stages. **Water Science Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 260-276, 1997.

OLIVEIRA, I. S. **Integração do Tratamento Microbiológico com Células Imobilizadas e Tecnologias Emergentes (Processos Oxidativos Avançados) para o Tratamento de Efluentes Gerados na Indústria Têxtil**. 2009 Tese (Doutorado) Instituto Butantan/IPT. São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, J.O.J. **Fisiologia da ozonioterapia**. Apostila do curso de ozonioterapia, março de 2008.

OLIVEIRA, M. C.; PUPO NOGUEIRA, R. F.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W. F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

OLIVEIRA, N. B. Os fármacos e a saúde pública no Brasil – uma visão da cadeia produtiva. **Seminários temáticos para a 3ª conferência nacional de c, t & i, parcerias estratégicas** – n. 20, junho 2005.

ÖNAL Y., C.; AKMIL-BASAR, Ç., SARICI-ÖZDEMİR, Ç. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. **J. Hazard. Mater.**, v.148, p.727–734, 2007.

OPPELT, E.T. Hazardous waste destruction – thermal techniques will be increasingly used as legal restrictions on land disposal take effect. **Environ. Sci. Technol.**, v.20, n.4, p.312-318, 1986.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, Germany, 2003.

PALMA, C.; GODOY, C.; ARBOIX, M.; PÉREZI, R. Determination of abamectin-triclabendazole residues in bovine tissues. C Palma. **Arch. Med. Vet**, v. 38, n. 3, 2006.

PAN, S. H.; LO, K. V.; LIAO, P. H.; SCHREIER, H. Microwave pretreatment for enhancement of phosphorus release from dairy manure. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 41, p. 451 – 458, 2006.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water treatment**. 2nd ed. United Kingdom, 2005.

PATERLINI, W. C.; Nogueira, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4 D, **Chemosphere**, v. 58, p. 1107-1116, 2005.

PATTHAIK, R.; YOST, R. S.; PORTER, G.; MASUNAGA, T.; ATTANANDANA, T. Improving multi-soil-layer (MSL) system remediation of dairy effluent. **Ecological engineering**, v. 32, p. 1 – 10, 2008.

PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Prediction of chemical oxygen demand in mature landfill leachate doped with Fenton's reagent, using empirical mathematical model obtained by full factorial design. **Química Nova**, v. 31, n.7, 2008.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN, N.. **Chemosphere**, v. 38, p. 835, 1998.

PEREIRA, O. A. **Dicionário de substâncias farmacêuticas comerciais**. 4. Ed. – revista e ampliada. Rio de Janeiro: ABIQUIF, 2010.

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. **Caracterização de águas residuárias / medidas de nitrogênio e fósforo**. São Paulo: USP - Escola Politécnica, 1996. 29 p. (apostila)

PIVELI, R. P.; MORITA, D. M. **Caracterização de águas residuárias / sólidos**. São Paulo: USP - Escola Politécnica, 1998. 11p. (apostila)

PHADKE, M. S. **Quality engineering using robust design**. 2nd ed. Editora Prentice Hall. 1989.

POULOPOULOS, S.G.; ARVANITAKIS, F.; PHILIPPOPOULOS, C.J. Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 64–68, 2006.

RAJ, C.B.; QUEN, H.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 5305 – 5311, 2005.

RANG, H.P. **Farmacologia**. 4. Ed.: Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

RASTOGI, S.; RATHEE, P.; SAXENA, T.; MEHRA, N. K.; KUMAR, R. DBO analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min. **Current Applied Physics**, n 3, p. 191 – 194, 2003.

RATHI, A.; RAJOR, H. K.; SHARMA, R. K. Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺. **Journal of Hazardous Materials**, v. 102, p. 231, 2003.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; RODRIGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2008.

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1571-1582, 2003.

RIBEIRO, A. C. P.; CONCEIÇÃO Jr., J. C.; ROSA, D. R.; FREIRE, D. M. G.; CAMMAROTA, M. C. Aplicação de Enzimas Hidrolíticas no Tratamento Aeróbio de Efluentes de Laticínios. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., Julho 24 – 27, 2005, Campinas, Brasil. (CD-ROM).

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n.1, p.164-171, 2008.

RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. J. **Chem. Phys.** v.22, p. 575, 1954.

ROBINSON, T.; McMULLAN; G. MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. Oxidation of P-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 387–396, 2001.

ROBINSON, T.; McMULLAN; G. MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROSA, J. L.; ROBIN, A.; SILVA, M. B.; BALDAN, C. A.; PERES, M. P. Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. **Journal of Materials Processing Technology**, p. 1-31, 2009.

ROSA, M.A. **Tratamento de Efluente de Indústria Papeleira por Processo Combinado Químico (Ozonização) e Enzimático (Lacase)**. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Química. Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

RUOOERT, G., BAEUR, R. UV-03, UV-H202, UV-TiO² and photo-Fenton reaction – comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 28, n.8, p. 1447-1454, 1994.

ROUSSEAU, D. P. L.; VANROLLEGHEM, P. A.; PAWN, N. Constructed wetlands in Flanders: a performance análise. **Ecological Engineering**, v. 23, n. 3, p. 151 – 163, 2004.

RUFINO, E. C. G.; FARIA, L. A. Degradação de corantes têxteis através de ozônio gerado eletroquimicamente sob eletrodos de B-PbO₂. **Horizonte Científico**, v. 1, p. A- Artigo 9, 2007.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados como pré-tratamento de efluentes de laticínios para posterior tratamento biológico**. Qualificação (Dissertação de Mestrado) 2008 - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SANTIAGO, M.; DA COSTA, U.; BENEVENGA, S.F. Atividade anti-helmíntica do fenbendazole em nematódeos adultos de bovinos. **Rev. Centro de ciências rurais**, v. 11, n. 2-3, p.139-142, 1981.

SANZ, J.; LOMBRANA, J. I.; DE LUIS, A. M.; ORTUETA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, v. 1, p. 45-50, 2003.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, p. 725-759, 2006.

SGARBIERI, V. C. Revisão: Propriedades estruturais e físico-químicos das proteínas do leite. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 8, n. 1, p 43-56, 2005.

SHEMER, H.; LINDEN, K. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 553–559, 2006.

SHEMER, H.; Kunukcu, Y. K.; Linden, K. G. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v.63, p. 269-276 , 2006.

SINDAN – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Saúde Animal. **Mercado veterinário**. Disponível em: <http://www.sindan.org.br>. Acesso em 15/8/2012.

SOUZA, L.C.; MODULO, J.R.; PADOVANI, C.R.; MENDONÇA, A.O.; LOPES, A. L. S.; SILVA, W.B.; **Revista de Educação Continuada**. v.5, 2002.

SOUZA, L. G., SANTOS, G. T., DAMASCENO, G. C. MATSUHITA, M. SAKAGUTI, E. S., RIBAS, N.P., VILLALBA, R.G. Avaliação da composição e do perfil de ácidos graxos do leite de vaca cru e pasteurizado em mini laticínios. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 25, n. 2, p. 331-332, 2003.

SOUZA, M. G.; TALIERI, I. C.; JORGE, A. T. B.; COSTA, M. T. Reação farmacodérmica decorrente do uso do levamisol: relato de caso. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, v.57, supl. 2, p.154-157, 2005.

SORENSEN, B. H.; NIELSEN, S.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H.C.H.; 1998. **Chemosphere**, v. 36, p.357, 1998.

SOTTORIVA, P. R. S. **Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Integrados a Lodos Ativado**. 2006. 192 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

SPERLING, M . V. **Lodos aticados**, 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

SUMAN Raj, D.S.; ANJANEYULU, Y. Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. **Process Biochemistry**, . v.40, n.1, p. 165–175, 2005.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de Fármacos e Avaliação de seus Produtos de Degradação através de Tecnologias Avançadas de Tratamento**. Qualificação (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TAMINE, A Y.; ROBSON, R. K. **Yogurte: Ciência e Tecnologia**. Acribia: Ed. Zaragoza, 1991. 367 p.

TAWFIK, A.; SOBHEY, M.; BADAWY, M. Treatment of a combined dairy and domestic wastewater in an up – flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor followed by activated sludge (AS System). **Desalination**, v. 227, n. 1 – 3, p. 167 – 177, 2006.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Campinas: Instituto de Química (IQ) e Laboratório de Química Ambiental (LQA). Universidade de Campinas. Caderno Temático, v. 3, 2004.

TEKIN, H.; BILKAY, O.; ATABERK, S.S.; BALTA, T.H.; CERIBASI, I.H.; SANIN, F.D.; DILEK, F.B.; YETIS, U. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v. B136, p. 258 – 265, 2006.

TERNES, T. A.; **Water Res.**, v.32, p. 3245, 1998.

TEZCANLI-GUYER, G.; INCE, N.H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. **Ultrasonics**, v. 42, p. 603-609, 2004.

THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. **J. Plant Nutr. Soil Sci.**, v.166, p.145-167, 2003.

TOBALDI, D. M.; TUCCI, A.; CAMERA-RODA, G.; BALDI D, G.; ESPOSITO, L. Photocatalytic activity for exposed building materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2645–2652, 2008.

VASCONCELOS, O. M. S. R. **Degradação do antibiótico amoxicilina em efluente de indústria farmacêutica**. 2011. Qualificação (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

VILLA, RD.; SILVA, M. R. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799 – 1803, 2007.

VOGEL, ARTHUR ISRAEL. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC 1981.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere** v. 54, p. 497–505, 2004.

VOURCH, M.; BALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, v. 219, p. 190 – 202, 2008.

XU, X.R.; LI, H.B.; WANG, W.H.; GU, J.D. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton processes. **Chemosphere** v. 57, p. 595–600, 2004.

WALLING, C.; GOOSEN, A. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 1987, 1973.

WELLINGTON S. PEREIRA S. FREIRE. Ferro zero uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos. **Quim.Nova**, v.1.28, n.1, p.130-136, 2005.

WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental Research**, v. 4, p. 339-346, 2000.

YUANG, F.; HU, C.; HU, X.; QU, J.; YANG, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/ H₂O₂. **Water Research** v. 43, p. 1766–1774, 2009.

ZWIENER, C., FRIMMEL, F. H., Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.

ZHANG, Y.; CHOI, J.; HUANG, C. Optimization of Fenton process for the treatment fo landfill leachate. **Journal of Hazardous Materils**, v. B125, p. 16-174, 2005.

ZHOU, J. L. , ZHANG, Z.L; BANKS, E.; GROVER, D., JIANG, J.Q. Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water. **J Hazard Mater.** v.166; p. 655-61, 2009.

ZEPP, R. G.; Faust, B. C.; Hoigne, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science e Technology**, v.26, n.2, p. 313-319, 1992.

ANEXO A
ARTIGO 18 CETESB

Decreto No. 8.468, de 8/9/1976, Governo do Estado de São Paulo

Artigo 18 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nas coleções de água, desde que obedçam às seguintes condições:

- I - pH entre 5,0 (cinco inteiros) e 9,0 (nove inteiros);
- II - temperatura inferior a 40 °C (quarenta graus Celsius);
- III - materiais sedimentáveis até 1,0 mL L⁻¹ (um mililitro por litro) em teste de uma hora em "cone imhoff";
- IV - substâncias solúveis em hexano até 100 mL L⁻¹ (cem miligramas por litro);
- V - DBO 5 dias, 20 °C no máximo de 60 mL L⁻¹ (sessenta miligramas por litro). Este limite somente poderá ser ultrapassado no caso de efluente de sistema de tratamento de águas residuárias que reduza a carga poluidora em termos de DBO 5 dias, 20 °C do despejo em no mínimo 80 % (oitenta por cento);
- VI - concentrações máximas dos seguintes parâmetros:
 - a) Arsênio - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - b) Bário - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - c) Boro - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - d) Cádmio - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - e) Chumbo - 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);
 - f) Cianeto - 0,2 mL L⁻¹ (dois décimos de miligrama por litro);
 - g) Cobre - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);
 - h) Cromo hexavalente - 0,1 mL L⁻¹ (um décimo de miligrama por litro);
 - i) Cromo total - 5,0 mL L⁻¹ (cinco miligramas por litro);
 - j) Estanho - 4,0 mL L⁻¹ (quatro miligramas por litro);
 - k) Fenol - 0,5 mL L⁻¹ (cinco décimos de miligrama por litro);
 - l) Ferro Solúvel (Fe²⁺) - 15,0 mL L⁻¹ (quinze miligramas por litro)
 - m) Fluoretos - 10,0 mL L⁻¹ (dez miligramas por litro)
 - n) Manganês solúvel (Mn²⁺) - 1,0 mL L⁻¹ (um miligrama por litro);
 - o) Mercúrio - 0,01 mL L⁻¹ (um centésimo de miligrama por litro);

- p) Níquel - $2,0 \text{ mL L}^{-1}$ (dois miligramas por litro);
- q) Prata - $0,02 \text{ mL L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);
- r) Selênio - $0,02 \text{ mL L}^{-1}$ (dois centésimos de miligrama por litro);
- s) Zinco - $5,0 \text{ mL L}^{-1}$ (cinco miligramas por litro);

VII - outras substâncias, potencialmente prejudiciais, em concentrações máximas a serem fixadas, para cada caso, a critério da CETESB;

VIII - regime de lançamento contínuo de 24 (vinte e quatro) horas por dia, com variação máxima de vazão de 50 % (cinquenta por cento) da vazão horária média.

§ 1º - Além de obedecerem aos limites deste artigo, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o enquadramento do mesmo, na Classificação das Águas.

§ 2º - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizados, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um destes, ou ao conjunto após a mistura a critério da CETESB.

§ 3º - Em caso de efluente com mais de uma substância potencialmente prejudicial, a CETESB poderá reduzir os respectivos limites individuais, na proporção do número de substâncias presentes.

ANEXO B
RESOLUÇÃO CONAMA n° 430/11

Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

I - Condições de lançamento de efluentes:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C na zona de mistura;
- c) materiais sedimentáveis: até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;
- d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- e) óleos e graxas:
 - 1. óleos minerais: até 20 mg L⁻¹;
 - 2. óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg L⁻¹; e
- f) ausência de materiais flutuantes; e
- g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluente

Os Padrões de lançamento de efluentes estão apresentados conforme as Tabelas B1 e B2.

Tabela B1 – Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio:
Parâmetros Orgânicos.

| Parâmetros Orgânicos | Valor Máximo |
|--|------------------------|
| Clorofórmio | 1,0 mg L ⁻¹ |
| Dicloroetano | 1,0 mg L ⁻¹ |
| Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) | 0,5 mg L ⁻¹ |
| Tetracloroeto de Carbono | 1,0 mg L ⁻¹ |
| Tricloroetano | 1,0 mg L ⁻¹ |

Tabela B2 - Concentrações máximas para Lançamento de Efluentes em rio: Parâmetros Inorgânicos.

| Parâmetros Inorgânicos | Valor Máximo |
|----------------------------|--|
| Arsênio total | 0,5 mg L ⁻¹ As |
| Bário total | 5,0 mg L ⁻¹ Ba |
| Boro total | 5,0 mg L ⁻¹ B |
| Cádmio total | 0,2 mg L ⁻¹ Cd |
| Chumbo total | 0,5 mg L ⁻¹ Pb |
| Cianeto total | 0,2 mg L ⁻¹ CN ⁻ |
| Cobre dissolvido | 1,0 mg L ⁻¹ Cu |
| Cromo total | 0,5 mg L ⁻¹ Cr |
| Estanho total | 4,0 mg L ⁻¹ Sn |
| Ferro dissolvido | 15,0 mg L ⁻¹ Fe |
| Fluoreto total | 10,0 mg L ⁻¹ F ⁻ |
| Manganês dissolvido | 1,0 mg L ⁻¹ Mn |
| Mercúrio total | 0,01 mg L ⁻¹ Hg |
| Níquel total | 2,0 mg L ⁻¹ Ni |
| Nitrogênio amoniacal total | 20,0 mg L ⁻¹ N |
| Prata total | 0,1 mg L ⁻¹ Ag |
| Selênio total | 0,30 mg L ⁻¹ Se |
| Sulfeto | 1,0 mg L ⁻¹ S |
| Zinco total | 5,0 mg L ⁻¹ Zn |

ANEXO C

Procedimentos analíticos para a determinação da concentração de DQO (Standart Methods)

Preparação dos Reagentes (DQO)

- Solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}_2\text{SO}_4$: este reagente foi preparado com ácido sulfúrico concentrado (0,67 % m/v). Portanto, para cada litro de H_2SO_4 (95 – 97 % m/m) dissolviam-se 6,7 g de Ag_2SO_4 . Após preparo da solução, a mesma repousou por 24 horas para garantir dissolução completa do sal e estocou-se em frasco âmbar.

- Soluções padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a $0,1 \text{ eq L}^{-1}$ e $1,0 \text{ eq L}^{-1}$: primeiramente, secou-se o sal a 105°C por 2 horas e condicionou-o em dessecador. Com base na pureza do sal como sendo 99,9 % m/m, pesaram-se 49,0790 g e 4,9079 g para a preparação das soluções padrão de dicromato de potássio a $1,0 \text{ eq L}^{-1}$ e $0,1 \text{ eq L}^{-1}$, respectivamente. Após a dissolução com água deionizada, cada massa pesada foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o seu volume com água deionizada.

Preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor

A preparação dos reagentes para DQO no tubo digestor é apresentada na Tabela C 1, e representa o esquema seqüencial de adição dos reagentes e as respectivas quantidades.

Em frascos de digestão foram adicionados 40 mg de sulfato de mercúrio PA, 2,5 mL da solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata, 0,5 mL da solução de dicromato de potássio, 0,3 mL de água deionizada e 2,0 mL da amostra/padrões. A mistura foi aquecida a 150°C por 2 horas, em bloco digestor. Após condicionamento à temperatura ambiente, realizou-se as medidas da absorvância de cada tubo a 620 nm, utilizando uma cubeta de vidro de 1 cm.

Tabela C1 - Relação e respectivas quantidades de reagentes para o preparo dos frascos para a determinação de DQO.

| Reagentes | DQO (Alto Teor) |
|--|-----------------|
| HgSO ₄ | 40 mg |
| H ₂ SO ₄ /Ag ₂ SO ₄ (0,67 % m/v) | 2,5 mL |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ 1,0 eq.L ⁻¹ | 0,5 mL |
| H ₂ O (deionizada) | 0,3 mL |
| Amostra/Padrão | 2,0 mL |

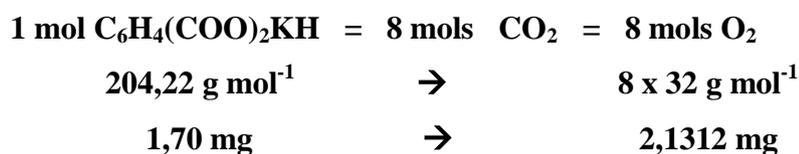
A concentração de O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de biftalato de potássio. Foram preparados padrões com valores de DQO de 20 a 1065 mg L⁻¹. Em caso de amostras com DQO superior a 1065 mg L⁻¹, as amostras foram diluídas com água deionizada.

Para determinar a linearidade da curva analítica, utilizou-se uma solução padrão de biftalato de potássio a 850 mg L⁻¹, que deve apresentar uma concentração de DQO de 1065 mg O₂ L⁻¹. A sequência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre a concentração de DQO com a de biftalato de potássio.

Para o Padrão Biftalato de Potássio a 850 mg L⁻¹ tem a seguinte proporção:

$$\begin{array}{l}
 850 \text{ mg} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL} \\
 X = 1,70 \text{ mg} \quad \leftarrow \quad 2 \text{ mL (volume correspondente ao adicionado no tubo)}
 \end{array}$$

Pela estequiometria tem-se a seguinte decomposição do biftalato de potássio:



Então, a concentração de O₂ expresso em mg/L será:

$$C_{\text{O}_2} = \frac{m_{\text{O}_2} \times 1000}{V_{\text{Amostra}}} = \frac{0,0021312 \times 1000}{0,002} = 1065 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Para a preparação da curva analítica utilizou-se 10 alíquotas com concentrações diferentes do padrões, diluídos a partir da solução de biftalato de potássio preparada, conforme mostra a Tabela C2.

Tabela C2 – Preparo da curva analítica para determinação de DQO alto teor.

| Pontos | Conc. Biftalato (mg L ⁻¹) | Concentração O ₂ (mg L ⁻¹) | Absorvância |
|--------|--|--|-------------|
| Branco | 0 | 0 | 0,000 |
| 1 | 160 | 200 | 0,063 |
| 2 | 320 | 400 | 0,131 |
| 3 | 480 | 600 | 0,194 |
| 4 | 640 | 800 | 0,257 |
| 5 | 800 | 1000 | 0,320 |
| 6 | 960 | 1200 | 0,383 |
| 7 | 1120 | 1400 | 0,446 |
| 8 | 1280 | 1600 | 0,509 |
| 9 | 1440 | 1800 | 0,572 |
| 10 | 1600 | 2000 | 0,635 |

Após a medida espectrofotométrica de cada tubo digerido, plotou-se as coordenadas concentração de DQO em mg L⁻¹ (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura C 1.

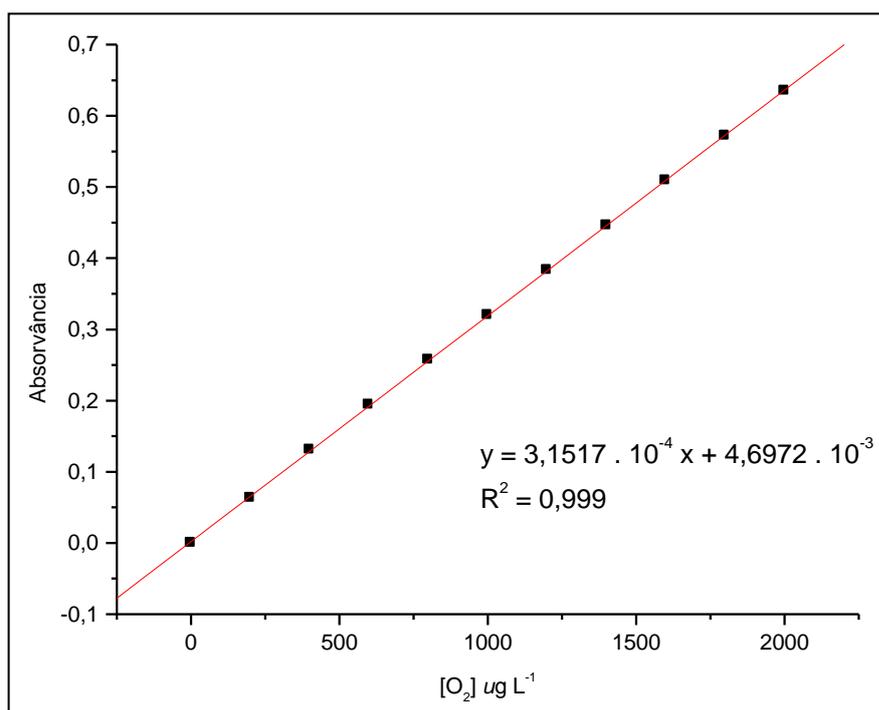


Figura C1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de DQO

Observa-se na Figura C1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO D

Metodologia de DBO (LIMA et al., 2006)

Aferição da solução padrão de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$

A padronização das soluções de tiosulfato podem ser feitas com iodato de potássio, dicromato de potássio, cobre e iodo como padrões primários, ou com permanganato de potássio ou sulfato de cério (IV) como padrões secundários. Dentre estas, o dicromato de potássio é reduzido facilmente por uma solução ácida de iodeto de potássio, liberando iodo quantitativamente. Desta forma, a aferição do padrão secundário $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ foi feita por iodimetria clássica, utilizando-se como padrão primário $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, segundo as reações por oxidação-redução, mostradas nas Equações D 1 e D 2 (VOGEL, 1981).



Procedimento de Aferição pelo processo indireto.

Em um erlenmeyer de vidro com boca esmerilhada e com tampa com capacidade para 500 mL, adicionou-se 25,0 mL da solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) – $0,00417 \text{ mol L}^{-1}$, medidos com o auxílio de uma pipeta volumétrica de vidro de mesma capacidade, devidamente rinçada com a solução a ser medida. Em seguida, adicionou 50 mL de solução de iodeto de potássio 6 % (m/v) e igual volume de solução de bicarbonato de sódio 4 % (m/v), ambos com o auxílio de uma proveta graduada de vidro de 50 mL. Homogenizou a solução e adicionou 5 mL de ácido clorídrico concentrado, com uma pipeta graduada de vidro. Tampou o erlenmeyer, sendo o mesmo colocado na ausência de luz (dentro de um armário) por 10 minutos, de modo que a reação possa se processar adequadamente no escuro.

Neste intervalo, pegou-se uma bureta de vidro com capacidade para 50,00 mL e rinçou com a solução do padrão secundário de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \sim 0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e completou e aferiu o menisco.

Após o tempo necessário para processar a reação, completou o volume da solução resultante com água destilada até 300 mL, homogenizando-se adequadamente.

Em seguida, procedeu a titulação, sob vigorosa agitação, até que a coloração da solução passou de castanho-escuro para levemente amarelo. Neste momento, interrompeu a titulação e adicionou 2 mL de solução indicadora de goma de amido. Após a adição do indicador, a solução adquiriu uma tonalidade azul-escuro, devido à formação do complexo solúvel $[\text{I}_2/\text{amilose}]$. Continuou a titulação, até que a coloração da solução passou de azul-escuro para levemente esverdeado, registrando, desta forma, o ponto final da titulação. Repetiu este mesmo experimento por mais duas vezes para melhor precisão do resultado.

Pela equivalência química, determinou-se o fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, como mostra as Equações D3 e D4.

$$(\text{Ne})_{\text{dicromato}} = (\text{Ne})_{\text{tiosulfato}} \quad (\text{D 3})$$

$$(\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) = (\text{N} \times \text{V} \times \text{f}) \quad (\text{D 4})$$

Preparação e condicionamento da água de diluição

Dez (10) litros de água deionizada em um barrilhete plástico foram aerados de forma intensa, mecanicamente, através de bomba de ar comprimido, provido de filtro de ar, por um período de 3 horas. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora a 20 °C (dentro da Incubadora).

Preparação da solução contendo os nutrientes

Após o repouso, adicionou-se à água destilada aerada, 1,0 mL das soluções de cloreto férrico ($0,25 \text{ mg L}^{-1}$), cloreto de cálcio ($36,42 \text{ mg L}^{-1}$), sulfato de magnésio ($22,5 \text{ mg L}^{-1}$) e tampão fosfato pH 7,2 ($\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{Cl}$) para cada litro

de água. Para a homogeneização da solução, agitou-se levemente, evitando-se a formação de bolhas de ar. Esta solução foi utilizada, também, para preparar a amostra em branco da determinação de DBO_5 .

Preparação da solução *SEED* (micro-organismo)

Para a preparação do *seed* (solução que contém os microorganismos aeróbicos), separou-se 1 L da água aerada (sem os nutrientes) e adicionou-se o conteúdo de uma cápsula do *Seed*. Agitou-se a solução durante 1 hora.

Procedimento para incubar o “branco”

Com o auxílio de um sifão de vidro, transferiu-se cautelosamente a solução contendo os nutrientes para três frascos de DBO de 300 mL, minimizando a formação de bolhas de ar.

Certificando-se que os frascos não continham bolhas de ar, colocaram-se dois destes frascos na incubadora de DBO, onde permaneceram por cinco dias a 20 °C (foram denominadas de soluções branco b2 e b3); reservou-se o terceiro frasco (b1) para a quantificação imediata da concentração de OD. Durante a permanência dos frascos de DBO na incubadora, os mesmos foram mantidos submersos em água, impedindo-se a absorção de bolhas de ar.

Procedimento para incubar o “seed”

Utilizando-se um sifão de vidro, transferiu-se a solução dos nutrientes até a metade de um frasco de DBO. Adicionou-se 2,0 mL de solução *seed*, lentamente, para não formar bolhas de ar. Em seguida, completou-se ao volume com a mesma solução nutriente. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes, em outros dois frascos de DBO. Como

antes, foram colocados dois destes frascos na incubadora, denominando-os de soluções *seed* (s2 e s3), e reservou-se o terceiro (s1), para a quantificação imediata da concentração de OD.

Preparo das amostras

Em frascos específicos de DBO foram adicionados alíquotas da amostra *in natura*, cujos volumes foram de 2,0 mL, 5,0 mL e 10,0 mL. Para cada três frascos preparados para um mesmo volume amostral, dois foram incubados por 5 dias a 20 °C e com o último determinava-se a quantidade de oxigênio dissolvido. Para o preparo de cada frasco adotou-se os procedimentos a seguir: 1) adicionou-se o volume de amostra diluída desejado, 2) pipetou-se 2,0 mL do inóculo (SEED) e, por fim, 3) adicionou-se a solução nutriente até atingir o menisco do frasco, com o cuidado de não ocorrer a formação e/ou a permanência de bolhas.

Quantificação de O₂ após 5 dias (Método Tickler Modificado) (LIMA et al., 2006)

Tanto no frasco sem incubar quanto os incubados de cada alíquota, retirava-se o selo d'água e adicionava 2,0 mL de soluções de MnSO₄.H₂O a 36,40 g L⁻¹ e 2,0 mL de azida sódica (NaOH / NaI / NaN₃, 50:14:1 proporção em massa), nesta ordem. Tampavam-se os frascos e retirava-se o excesso na adição de cada reagente, promovendo-se a agitação manual do frasco, sempre com cuidado de não permitir a formação de bolhas no interior dos frascos. Após a adição dos dois reagentes, observou-se a formação de sedimento de cor marron. Deixava-se o precipitado formado sedimentar e agitava-se por mais duas vezes. Por fim, adicionava-se 2,0 mL de H₂SO₄ concentrado e tampava-se o frasco, descartando com cuidado o excesso. Agitou-se manualmente, até a solução apresentar coloração alaranjada de forma homogênea (solubilização total do precipitado).

Após aferição do padrão de tiosulfato de sódio 0,025 eq L⁻¹ e o condicionamento químico dos frascos de DBO, fez-se a titulação com alíquotas de 200 mL das amostras contidas nos frascos, até que a solução atingisse coloração amarelada. Em seguida,

adicionava-se 2 mL de goma de amido a 1 % m/v, onde a solução adquiria a coloração azul escuro. Por fim, continuou-se a titulação até que a solução ficasse incolor. Para o cálculo dos valores de DBO (mg.L^{-1}) utilizou-se a expressão abaixo (Equação D 5).

$$DBO = \frac{[(V_0 - V_f) - B_c] \times V_{\text{frasco}} \times dil}{V_{\text{aliqu}}}$$
 (D 5)

Onde: *DBO*: demanda bioquímica de oxigênio ($\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$);

V₀: volume titulado correspondente ao frasco de DBO que não foi incubado (mL);

V_f: volume médio titulado correspondente aos frascos de DBO que foram incubados por 5 dias (mL);

B_c: volume de Seed a ser descontado, que representa a média de s2 e s3 subtraído de s1 (mL);

V_{frasco}: volume correspondente ao frasco de DBO (mL);

dil: fator de diluição (não houve diluição, neste caso);

V_{aliqu}: volume de amostra utilizada para os testes (mL);

O teste com o branco é, de uma certa forma, investigativo, ou seja, verificar se a água de diluição contendo os nutrientes não era uma fonte de contaminação, que, neste caso, deve apresentar um resultado de até 0,2 mL de O_2 consumido (diferença da média de b2 e b3 entre b1). Este procedimento foi realizado duas vezes, num total de 6 repetições para cada diluição.

A seqüência dos cálculos estequiométricos abaixo demonstra a equivalência química entre as concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com a de O_2 :



O volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido é igual à concentração de OD em cada frasco, conforme é demonstrado na seqüência.

Pela relação estequiométrica tem-se:



Portanto, a relação de número de mols entre o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e o O_2 será:

$$n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \equiv 4 n_{\text{O}_2}$$

Substituindo-se os valores específicos para cada variável, conforme a metodologia adotada, tem-se:

$$0,025 \text{ mol L}^{-1} \times 0,001 \text{ L} = \frac{4 \times m(\text{g})}{32 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$m = 0,20 \text{ mg O}_2$$

Então, a concentração de O_2 é determinada como:

$$C = \frac{0,2 \text{ mg O}_2}{0,20 \text{ L}} = 1 \text{ mg O}_2 / \text{L de solução}$$

Assim, cada 1,0 mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ consumido na titulação das alíquotas das soluções corresponde a $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$.

ANEXO E

Procedimentos e reagentes empregados para determinação de Fe^{2+} pelo método fenantrolina (Standart Methods)

Preparo dos Reagentes

- Solução padrão de Acetato de Amônio: para a preparação do tampão de Acetato de Amônio foram adicionados 62,5 g de acetato em 37,5 mL de água deionizada e, posteriormente, colocados 175 mL de ácido acético concentrado.
- Solução de Fenantrolina: foram dissolvidos 250 mg de fenantrolina monohidratada em 250 mL de água deionizada aquecida a 80 °C, guardado em frasco âmbar e conservado em geladeira.
- Solução de Íon Ferroso (Padrão Secundário) a 200 mg L^{-1} : dissolveram-se 0,9950 g do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com 20 mL de H_2SO_4 concentrado em 50 mL de água deionizada. Em seguida, transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 1000,0 mL, completando o volume com água deionizada. Por ser um padrão secundário, a solução de ferro deve ser padronizada.

Aferição do padrão do íon ferroso

Para a aferição da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ adicionou-se a um erlenmeyer de 250 mL uma alíquota de 100,0 mL da solução de ferro, juntamente com 10 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (1:1 v/v) e 3 gotas de indicador difenilamina. Esta solução é titulada com solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 eq L^{-1}), através de uma bureta de 25,00 mL, até obter uma coloração do meio reacional violeta, devido a oxidação do indicador a difenilcarbazida.

Preparo dos padrões para a curva analítica e das amostra

Em nove balões volumétricos de 25,0 mL adicionaram-se 2,5 mL da solução padrão de acetato de amônio. Em seguida, adicionaram-se 1 mL da solução de fenantrolina. A

adição de padrão obedeceu a uma razão de 0,05 mL até 0,75 mL, em um total de dez pontos para a elaboração de curva de calibração mais o branco analítico, conforme mostrado na Tabela E 1.

Após a adição de todos os reagentes, completou-se o volume dos balões com água deionizada. A reação ocorreu na ausência total de luz por 15 a 20 minutos. Em seguida, as medidas espectrofotométricas foram realizadas em 510 nm. Para o preparo das amostras do efluente, seguiu-se a seqüência analítica adota para o preparo das curvas de calibração, porém, adicionou-se 5,0 mL da amostra ao invés de padrão.

Tabela E1 - Absorvância do complexo ferroso em função da massa de Fe^{2+} adicionado.

| Pontos | m Fe^{2+} (μg) | V (μL) Padrão | Absorvância |
|--------|---|-------------------------------|-------------|
| Branco | 0 | 0,0 | 0,000 |
| 1 | 10,32 | 50 | 0,069 |
| 2 | 20,64 | 100 | 0,174 |
| 3 | 35,1 | 170 | 0,265 |
| 4 | 49,5 | 240 | 0,372 |
| 5 | 64,0 | 310 | 0,487 |
| 6 | 72,24 | 350 | 0,548 |
| 6 | 72,24 | 350 | 0,548 |
| 6 | 72,24 | 350 | 0,548 |

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas massa de íon ferroso expresso em μg (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura E 1.

Observa-se na Figura E 1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

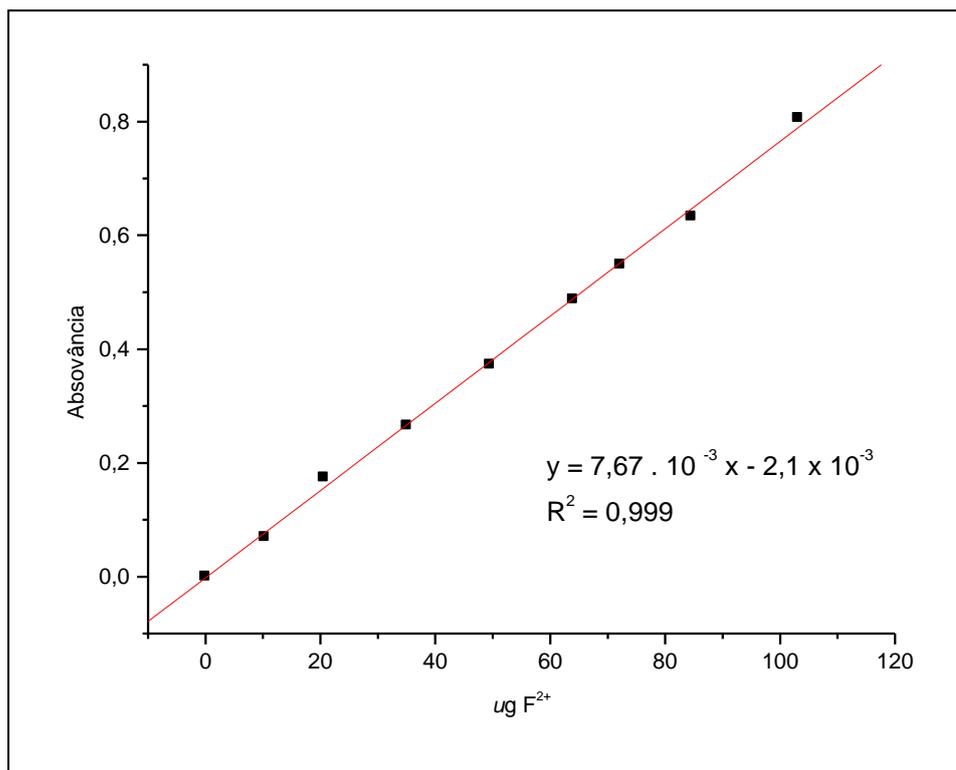


Figura E1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de Ferro

ANEXO F

Procedimentos empregado para a determinação de H₂O₂ residual

O procedimento analítico consistiu em adicionar uma alíquota de 2,0 mL da amostra em um balão volumétrico de 10,0 mL, juntamente com 1,0 mL de solução de metavanadato de amônio a 0,1 mol L⁻¹, em meio ácido (H₂SO₄ 12 eq L⁻¹), sendo, em seguida, após completar o volume com água deionizada, realizada a medida da absorvância em 450 nm em um espectrofotômetro modelo Bel Photonics. A concentração de H₂O₂ da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com soluções padrão de H₂O₂. Uma solução diluída de água oxigenada foi previamente padronizada por titrimetria de permanganometria, onde por diluição com água deionizada, preparou-se soluções padrão de H₂O₂ com concentrações de 3000 a 1,5.10⁶ µg L⁻¹. Em caso de amostras com concentrações superiores a 1,5.10⁶ µg.L⁻¹ foram utilizadas menos volume ou alíquotas diluídas. Os resultados foram expresso em µg L⁻¹ H₂O₂.

Tabela F1 – Valores das concentrações do padrão de H₂O₂ e respectiva absorvância

| Pontos | [H ₂ O ₂] (µg L ⁻¹) | V (µL) | Absorvância |
|--------|--|--------|-------------|
| Branco | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 31,95 | 15 | 0,031 |
| 2 | 53,25 | 25 | 0,046 |
| 3 | 106,5 | 50 | 0,083 |
| 4 | 159,7 | 75 | 0,121 |
| 5 | 213,0 | 100 | 0,142 |
| 6 | 426,0 | 200 | 0,324 |
| 7 | 639,0 | 300 | 0,476 |
| 8 | 852,0 | 400 | 0,621 |
| 9 | 1065,0 | 500 | 0,776 |
| 10 | 1278,0 | 600 | 0,909 |
| 11 | 1491,0 | 700 | 1,046 |
| 12 | 1704,0 | 800 | 1,248 |
| 13 | 1917,0 | 900 | 1,344 |
| 14 | 2130,0 | 1000 | 1,455 |
| 15 | 2343,0 | 1100 | 1,545 |

Após a medida espectrofotométrica de cada padrão, plotou-se as coordenadas concentração de H_2O_2 expresso em $\mu\text{g L}^{-1}$ (eixo X) e valores de absorvância (eixo Y), e posteriormente fez-se a regressão linear entre os diversos pontos, como é mostrado na Figura F1.

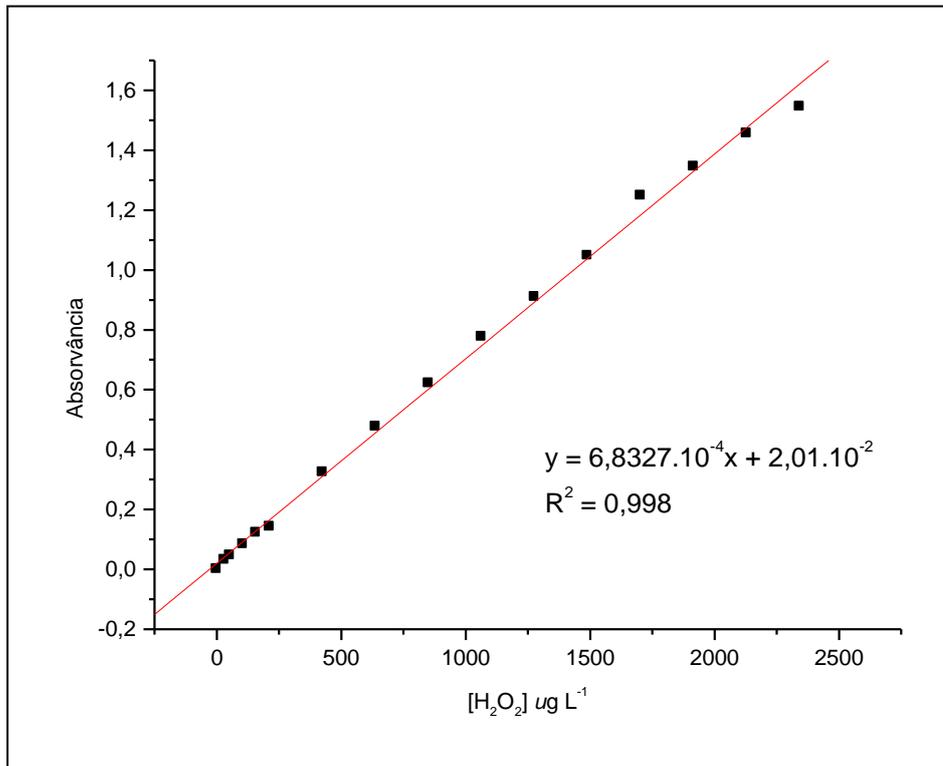


Figura F1 – Curva analítica para determinação espectrofotométrica de H_2O_2 residual

Observa-se na Figura F1 que a correlação linear entre os pontos foi significativa, o que caracteriza a precisão da medida espectrofotométrica.

ANEXO G

Condições analíticas para a determinação dos elementos metálicos por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

As condições analíticas para a determinação dos elementos no efluente farmacêutico endoparasiticida via EAA - Chama estão apresentadas nas Tabelas G1 e G2.

Tabela G1- Parâmetros para a determinação elementar via EAA - Chama.

| Fluxo de gás (L min⁻¹) | Ba | B | Co | Cr | Sn |
|--|------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Ar / C ₂ H ₂ | - | - | 17,0/2,0 | 12,0/2,5 | - |
| N ₂ O / C ₂ H ₂ | 16,0/6,0 | 18,0/2,5 | - | - | 18,0/2,5 |
| <i>Tampão Espectroscópico</i> | KCl (0,1%) | - | - | - | - |

Tabela G2 - Parâmetros para a determinação elementar via EAA - Chama.

| Fluxo de gás (L min⁻¹) | Mn | Ni | Se | Zn |
|--|------------|------------|------------|------------|
| ar / C ₂ H ₂ | - | - | 17,0 / 2,0 | 15,0 / 2,0 |
| N ₂ O / C ₂ H ₂ | 17,0 / 2,0 | 17,0 / 2,5 | - | - |
| <i>Tampão Espectroscópico</i> | - | - | - | - |

A programação utilizada para as determinações via – EAA-FG e via – EAA-Chama é mostrado na Tabela G3.

Tabela G3 - Condições experimentais para determinação de metais em espectrometria de absorção atômica com atomização por chama e forno de grafite.

| Elementos | Parâmetros | | | | |
|-----------|--------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| | Comprimento de Onda (nm) | Abertura da Fenda (nm) | Corrente da Lâmpada (mA) | Alíquota da Amostra (µL) | Modificador Químico (50 µg NH ₄ H ₂ PO ₄ + 3 µg Mg(NO ₃) ₂) |
| As | 193,7 | 0,70 | 380 | 10 | 10 |
| Ba | 422,7 | 0,70 | 25 | - | - |
| B | 249,7 | 0,70 | 30 | - | - |
| Cd | 228,8 | 0,70 | 4 | 10 | 10 |
| Co | 324,8 | 0,70 | 30 | - | - |
| Cr | 357,9 | 0,20 | 25 | - | - |
| Pb | 283,3 | 0,70 | 440 | 10 | 10 |
| Sn | 286,3 | 0,70 | 322 | - | - |
| Mn | 403,1 | 0,20 | 20 | - | - |
| Hg | 253,7 | 0,70 | 185 | 10 | - |
| Ni | 232,0 | 0,20 | 25 | - | - |
| Ag | 328,1 | 0,70 | 10 | - | - |
| Se | 196,0 | 2,0 | 290 | - | - |
| Zn | 213,9 | 0,70 | 15 | - | - |

As programações utilizadas para as determinações espectrométricas por atomização eletrotérmica (ou ETAAS) estão apresentadas na Tabela G4. As condições adotadas para a determinação elementar por ETAAS obedecem às condições SPTF (*Standard Platform Temperature Furnace*).

Tabela G4 - Programação do forno de grafite HGA para a determinação dos elementos As, Cd, Pb, Hg e Ag nas amostras de efluente lácteo.

| Etapa | Temp. (°C) | | | | | Rampa de Aquecimento (s) | | | | | Tempo de plataforma (s) | | | | |
|--------------|------------|------|------|------|------|--------------------------|----|----|----|----|-------------------------|----|----|----|----|
| | Cd | Hg | Ag | As | Pb | Cd | Hg | Ag | As | Pb | Cd | Hg | Ag | As | Pb |
| Secagem | 150 | 130 | 130 | 110 | 130 | 20 | 20 | 20 | 15 | 20 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Pirólise | 300 | 250 | 700 | 1200 | 900 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Atomização | 1400 | 1300 | 1800 | 2000 | 1500 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Limpeza | 2450 | 2450 | 2600 | 2450 | 2450 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| Resfriamento | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |